

EXPERIMENTÁLNÍ URČOVÁNÍ ATOMOVÝCH NÁBOJŮ A NÁBOJOVÝCH HUSTOT POMOCÍ RENTGENOSTRUKTURNÍ ANALÝZY MONOKRYSTALŮ

MIROSLAV ŠLOUF

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
e-mail: slouf@imc.cas.cz*

Došlo dne 4.VII.2001

Klíčová slova: rentgenostrukturní analýza, nábojové hustoty, multipólové upřesňování, elektronové hustoty

Obsah

1. Úvod
2. Základní pojmy
3. Standardní rentgenostrukturní analýza
 - 3.1. Model nezávislých atomů
 - 3.2. Nedostatky modelu nezávislých atomů
4. Deformační elektronové hustoty
5. Určování atomových nábojů
6. Určování nábojových hustot v krystalech
 - 6.1. Multipólové upřesňování
 - 6.2. Další možnosti
7. Shrnutí

1. Úvod

Výsledky rentgenostrukturní analýzy monokrystalů jsou využívány už více než 80 let v různých oblastech vědy. V krystalech jsou rentgenové paprsky difraktovány převážně elektrony, difrakce na jádrech atomů je zanedbatelná. Díky silné přitažlivé interakci mezi záporně nabitými elektrony a kladně nabitými jádry se naprostá většina elektronů vyskytuje v bezprostředním okolí jader atomů. Na tomto faktu je založena standardní rentgenostrukturní analýza, která spočívá ve vyhledání maxim elektronové hustoty v krystalu a jejich přiřazení jednotlivým atomům. Typickým výsledkem standardní rentgenostrukturní analýzy je tudíž kompletní informace o polohách atomů v krystalu, jinými slovy krystalová struktura.

Kdyby se krystal skládal z neinteragujících atomů, všechny atomy by byly neutrální a veškerá elektronová hustota by byla rozmístěna sféricky v okolí atomových jader. Atomy však spolu interagují, což se může projevit v zásadě dvěma způsoby: 1) elektronegativnější atomy odebírají elektronovou hustotu atomům elektropozitivnějším a vznikají ionty, 2) některé elektrony se účastní chemických vazeb nebo jsou lokalizovány v nevazebných elektronových párech, takže jsou kolem atomových jader rozmístěny nesféricky. Toto pojednání se zabývá především dvěma rozšířeními standardní rentgenostrukturní analýzy: 1) kappa upřesňováním¹, které umožňuje určit atomové náboje a 2) multipólovým upřesňováním², které

umožňuje zviditelnit nesférickou elektronovou hustotu v krystalu, to jest například kovalentní vazby a nevazebné elektronové páry.

2. Základní pojmy

V rentgenostrukturní analýze měříme intenzity záření I_{hkl} difraktovaného na krystalových rovinách (hkl), které jsou úměrné čtverci absolutní hodnoty strukturního faktoru F_{hkl} :

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2 \quad (1)$$

Strukturní faktory jsou obecně komplexní čísla, což můžeme vyjádřit pomocí rovnice:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(\varphi_{hkl}) \quad (2)$$

kde φ_{hkl} jsou fáze a $|F_{hkl}|$ amplitudy strukturních faktorů. Skutečnost, že experiment poskytuje pouze amplitudy $|F_{hkl}|$, zatímco k následnému určení krystalové struktury jsou nezbytné hodnoty F_{hkl} se nazývá fázový problém rentgenostrukturní analýzy. Přesnému popisu a řešení fázového problému je věnována řada učebnic^{3,4}. Elektronovou hustotu v krystalu $\rho(x, y, z)$ v místě daném frakčními souřadnicemi (x, y, z) počítáme z hodnot strukturních faktorů:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3)$$

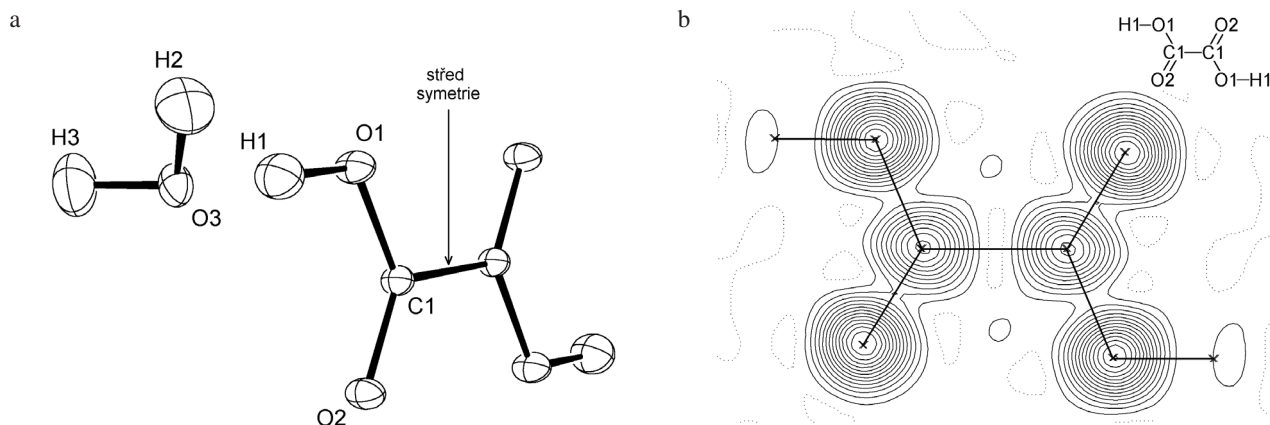
kde sumace probíhá přes všechny indexy h, k, l a V je objem základní buňky. Strukturní faktor z předchozích dvou rovnic udává intenzitu záření rozptýlenou jednou základní buňkou krystalu a získá se jako součet atomových rozptylových faktorů, přičemž je nutno vzít v úvahu fázové rozdíly a teplotní pohyby atomů:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] T_j \quad (4)$$

Sčítá se přes všechny atomy $j = 1, 2, \dots, N$ v buňce, f_j je atomový rozptylový faktor udávající rozptyl záření na j -tém atomu, x_j, y_j, z_j jsou frakční souřadnice atomu a T_j je teplotní faktor popisující vliv teplotního pohybu j -tého atomu. Atomový rozptylový faktor f_j je spojen s elektronovou hustotou ρ_j na j -tém atomu vztahem:

$$f_j(\mathbf{S}) = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

kde $\mathbf{S}$ je difrakční vektor udávající směr difraktovaného záření a $\mathbf{r}$ je polohový vektor udávající polohu vzhledem k jádru j -tého atomu. Z předchozích vztahů vyplývá, že v konečném důsledku je intenzita difraktovaného záření, kterou měříme při



Obr. 1. Výsledky standardní rentgenostrukturní analýzy pro krystal dihydrátu kyseliny oxalové, modifikace α ; a) IAM model poskytuje polohy a teplotní parametry atomů, atomy se s 50 % pravděpodobností nalézají uvnitř termálních elipsoidů, očíslovány jsou pouze symetricky nezávislé atomy; b) řez mapou elektronové hustoty v rovině molekuly oxalové kyseliny, atomy se nacházejí v maximech elektronové hustoty, kontury na mapě jsou po $1,25 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, kladné vrstevnice jsou plné čáry, nulové vrstevnice jsou tečkované; převzato z práce¹⁴

difrakčních experimentech, funkcí elektronových hustot na jednotlivých atomech v krystalu. Různé modely popisované v následujících kapitolách se liší právě tím, jakým způsobem definují funkci $\rho_j(\mathbf{r})$ popisující elektronovou hustotu na atomech.

Při samotné rentgenostrukturní analýze se dodržuje zhruba následující postup:

- Pomocí difraktometru se změří intenzity difraktovaného záření I_{hkl} z mnoha různých krystalových rovin (hkl).
- Z intenzit difraktovaného záření se získají absolutní hodnoty strukturních faktorů $|F_{hkl}|$, v nichž je ukryta informace o polohách atomů, jak je patrné z rovnice (4).
- Vyřeší se fázový problém rentgenostrukturní analýzy a získá se první model krystalové struktury. Při použití rychlých počítačů a moderních programů bývá řešení fázového problému ve většině případů poměrně snadné.
- Upřesní se krystalová struktura, protože model získaný v předchozím kroku je zpravidla velmi hrubý. Často nejsou ještě známy polohy všech atomů a polohy většiny ostatních atomů jsou nepřesné. K upřesňování krystalové struktury se používá nejčastěji metoda nejmenších čtverců^{3,4}. Metodou nejmenších čtverců se minimalizují rozdíly mezi amplitudami strukturních faktorů získaných z experimentu (rovnice (1)) a hodnotami strukturních faktorů získaných výpočtem (rovnice (4)). Dohledáním dalších atomů a jemnými změnami parametrů atomů už nalezených se snažíme dosáhnout co nejlepší shody mezi vypočtenými a pozorovanými strukturními faktory. Ve standardní rentgenostrukturní analýze jsou měněnými parametry polohy atomů a teplotní faktory. Pokud chceme pomocí kappa upřesnění určit atomové náboje, přibudou další parametry určující například počty valenčních elektronů. Pokud chceme pomocí multipólového upřesnění určit elektronovou hustotu v krystalu, musí se přidat ještě celá řada tzv. multipólových parametrů.

Pro určování atomových nábojů pomocí kappa upřesňování je nutné mít k dispozici přesnější a kvalitnější data, než je obvyklé ve standardní rentgenostrukturní analýze. Ještě kvalitnějších dat je zapotřebí pro určování nábojových hustot v krystalu pomocí multipólového upřesňování. Data se obvykle měří za nízkých teplot kolem 100 K, aby se minimalizoval

teplotní pohyb atomů, který při studiích nábojových hustot působí rušivě. Dále je nutné změřit difrakce s vysokými difrakčními úhly θ , aby bylo dosaženo vyššího rozlišení na mapách elektronových hustot. Pro standardní rentgenostrukturní analýzu postačují nízkoúhlové difrakce se $\sin\theta/\lambda \leq 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, kde λ je vlnová délka použitého rentgenového záření. Pro určování atomových nábojů je vhodné změřit i difrakce se $\sin\theta/\lambda \geq 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ a pro studia nábojových hustot jsou nezbytné i vysokoúhlové difrakce se $\sin\theta/\lambda \geq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$.

3. Standardní rentgenostrukturní analýza

3.1. Model nezávislých atomů

Ve standardní rentgenostrukturní analýze se předpokládá, že krystal se skládá z navzájem neinteragujících atomů. Lze si jej tedy představit jako soubor sféricky symetrických atomů s pevně danou velikostí a pevně daným počtem elektronů. Odpovídající model se jmenuje model nezávislých atomů (Independent Atom Model – IAM) a elektronová hustota na atomu je definována následovně:

$$\rho_{\text{atom}}(r) = \textit{sféricky_symetrická_funkce} \quad (6)$$

Pomocí IAM modelu byly určeny všechny známé krystalové struktury, což dokazuje, že se jedná o opravdu velmi dobrou aproximaci. Tato skutečnost se dá vysvětlit například srovnáním hodnot elektronových hustot⁵: maxima elektronové hustoty pro atomy z první řádky periodické soustavy jsou řádově $1000 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, zatímco změny elektronové hustoty v důsledku vazby atomů jsou řádově $1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, což je číslo o tři řády menší. IAM model tedy správně popisuje drtivou většinu elektronové hustoty v krystalu, která je sféricky rozmístěna v okolí atomových jader.

Při upřesňování struktury (kapitola 2.) poskytne IAM model informaci o polohách a teplotních parametrech atomů v krystalu (obr. 1a). Atomy se nacházejí v maximech elektronové hustoty (obr. 1b).

3.2. Nedostatky modelu nezávislých atomů

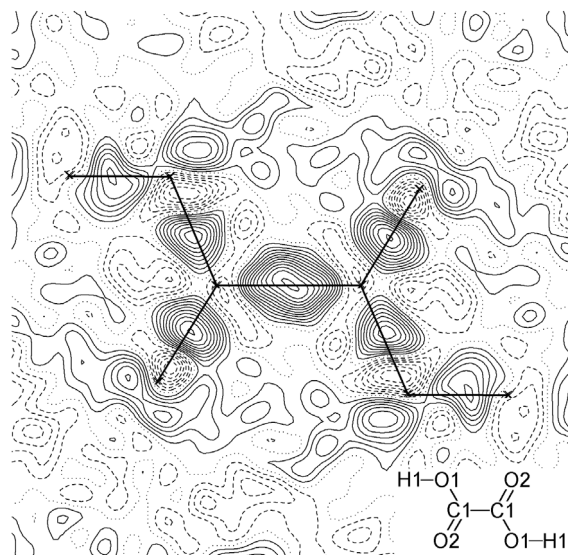
Aproximace použitá v IAM modelu funguje tím hůře, čím méně má atom elektronů. Krajním případem je atom vodíku s jediným elektronem. Pokud je vodík vázán kovalentní vazbou X-H (kde X = C, N, O), je jeho jediný elektron posunut směrem k atomu X. IAM model předpokládá, že elektronová hustota na atomu je sféricky symetrická a v maximum elektronové hustoty se nachází jádro atomu. Jelikož maximum elektronové hustoty pro atom vodíku je posunuto směrem k atomu X, při použití IAM nalezneme vodík v krystalové struktuře na nesprávném místě a výsledkem je efekt známý jako zdánlivé zkrácení X-H vazeb⁶, které se může pohybovat řádově až v desetinách Å.

Jiným efektem spojeným s nesférickým rozložením elektronové hustoty kolem atomů jsou asférické posuny. Efekt je poměrně jemný, ale stává se dobře patrným při porovnání rentgenografických a neutronografických dat. Neutrony difraktují na atomových jádrech, a tudíž neutronová difrakce poskytuje přesné polohy jader atomů. Rentgenové paprsky difraktují na elektronech, přičemž se v rámci IAM předpokládá, že v maximum elektronové hustoty se nachází jádro atomu, což však nemusí být vždy přesně splněno. Například v molekule vody je maximum elektronové hustoty pro atom kyslíku posunuto ve směru volného elektronového páru⁷. Asférické posuny jsou definovány jako rozdíly mezi neutronografickými a rentgenografickými polohami atomu a činí řádově tisíce až setiny Å. Pozorují se zejména u lehčích atomů, například pro atom kyslíku v -COOH skupině oxalové kyseliny⁸ nebo pro atom uhlíku v -CN skupině tetrakynoethylenu⁹.

Z dalších efektů, které odhalují některé nedostatky zjednodušeného modelu IAM, jmenujme ještě existenci dipólových momentů u molekul v krystalech¹⁰ a výskyt tzv. zakázaných difrakcí například u krystalů diamantu¹¹ nebo křemíku¹².

4. Deformační elektronové hustoty

Celkovou elektronovou hustotu v krystalu můžeme rozdělit na sférickou, tvořenou elektrony rozmístěnými sféricky v okolí jader, a nesférickou, tvořenou elektrony přeskupěnými v důsledku meziatomových interakcí. Na možnost přímého měření celkové elektronové hustoty v krystalech pomocí difrakce rentgenových paprsků upozornil již P. Debye v roce 1915, ale tehdejšími metodami byla nesférická část elektronové hustoty nedetegovatelná, protože představuje jen malou část celkové hustoty (kapitola 3.1.). Teprve v 60. a 70. letech umožnil rozvoj přístrojové a výpočetní techniky dostatečně přesné měření difrakčních dat a jejich přesnější a rychlejší zpracování na počítačích. Tehdy se začaly objevovat v zahraniční literatuře první práce zabývající se nesférickým rozložením elektronové hustoty kolem jader atomů. Většina prací byla založena na takzvaných deformačních elektronových hustotách. Mapy deformačních elektronových hustot ukazují odchylky (deformace) od sférického rozložení elektronů kolem atomových jader, tj. například kovalentní vazby nebo volné elektronové páry (obr. 2). Počítají se na základě vztahu známého ze standardní rentgenostrukturní analýzy:



Obr. 2. Výsledky X-X upřesňování dihydrátu oxalové kyseliny¹⁴; X-X mapa deformační elektronové hustoty v rovině molekuly oxalové kyseliny ukazuje kovalentní vazby a volné elektronové páry na atomech kyslíku, vrstevnice po 0,05 e.Å⁻³, kladné vrstevnice jsou plné, nulové vrstevnice tečkované a záporné vrstevnice přerušované čáry

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_{hkl}^{\text{obs}} - F_{hkl}^{\text{calc}}) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (7)$$

kde $\Delta\rho$ je diferenční nebo deformační elektronová hustota v místě daném frakčními souřadnicemi x, y, z , sumace probíhá přes všechny indexy h, k, l a V je objem základní buňky. F_{hkl}^{obs} jsou strukturní faktory, jejichž amplitudy jsou získané z experimentu (rovnice (1)) a fáze výpočtem. F_{hkl}^{calc} jsou strukturní faktory získané kompletně výpočtem (rovnice (4)). Při výpočtech se používají atomové rozptylové faktory izolovaných, sféricky symetrických atomů. Při standardní rentgenostrukturní analýze se při výpočtech F_{hkl}^{calc} používají jen parametry získané z nízkoúhlových difrakčních dat. Mapa ukazuje píky odpovídající dosud nenalezeným atomům a nazývá se mapa diferenční elektronové hustoty. Pro získání mapy deformační elektronové hustoty, která ukazuje vazebné efekty, je třeba mít k dispozici vysokoúhlové difrakce. Dále jsou potřebné přesné polohy a teplotní faktory atomů neovlivněné vazebnými efekty, jako jsou například asférické posuny (kapitola 3.2.). Pokud se použijí k výpočtu F_{hkl}^{calc} polohy a teplotní parametry atomů získané z neutronové difrakce, jsou výsledkem X-N mapy deformační elektronové hustoty a metoda se nazývá X-N upřesňování. Neutronografická data však nejsou vždy k dispozici, a proto byla vyvinuta metoda založená čistě na rentgenografických datech, která se nazývá X-X upřesňování a poskytuje X-X mapy deformační elektronové hustoty (obr. 2). Při X-X upřesňování se hodnoty F_{hkl}^{calc} počítají pouze z parametrů určených z vysokoúhlových difrakcí. Vazebné efekty se týkají především valenčních elektronů, ale ty při vyšších difrakčních úhlech nedifraktují⁴. Vnitřní elektrony jsou vazebnými efekty ovlivněny jen nepatrně a navíc difraktují i při vyšších úhlech, takže lze s použitím vysokoúhlových difrakcí získat správnější polohy atomů.

X-X upřesňování se stalo úspěšnou metodou pro zobrazování elektronových hustot v krystalech. Používá se dodnes spolu s modernějšími postupy popsanými níže. Téma X-X a X-N deformačních elektronových hustot bylo již v české literatuře zpracováno v přehledném referátu¹³ a nebudeme se jím zde dále zabývat.

5. Určování atomových nábojů

Kappa upřesňování je upřesňování krystalové struktury metodou nejmenších čtverců na základě κ -formalismu¹, což je poměrně jednoduchý model, který umožňuje popsat přesun elektronové hustoty mezi atomy díky tomu, že odděluje difrakci na vnitřních a valenčních elektronech atomu. V rámci modelu jsou atomy v krystalu stále považovány za sféricky symetrické, ale mohou si navzájem vyměňovat elektrony a mohou měnit svoji velikost. Elektronová hustota atomu je popsána vztahem:

$$\rho_{\text{atom}}(r) = \rho_{\text{core}}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa r) \quad (8)$$

kde funkce ρ_{core} je sféricky zprůměrovaná elektronová hustota příslušející vnitřním elektronům a ρ_{valence} je sféricky zprůměrovaná elektronová hustota příslušející valenčním elektronům atomu. Populační parametr valenční slupky P_v udává počet valenčních elektronů; atomové náboje je možno vypočíst jako $(N_v - P_v)$, kde N_v je počet valenčních elektronů v izolovaném atomu. Radiální parametr κ popisuje roztažení či smrštění valenční sféry atomu. Pokud platí $\kappa > 1$, stejná elektronová hustota jako u izolovaného atomu se nachází v menší vzdálenosti r od jádra, a tudíž je atom smrštěn ve srovnání s izolovaným atomem. Analogicky pro $\kappa < 1$ je atom roztažen, protože stejná elektronová hustota se nachází ve větší vzdálenosti r od jádra. Funkce ρ_{core} a ρ_{valence} jsou pro každý atom pevně definovány. Parametry P_v a κ se upřesňují spolu s polohovými a teplotními parametry atomů metodou nejmenších čtverců. Typickým výsledkem kappa upřesňování jsou právě hodnoty parametrů P_v a κ , které poskytují informace o atomových nábojích a roztažení či smrštění atomů v krystalu (tab. I).

Tabulka I

Výsledky kappa upřesňování krystalu dihydrátu kyseliny oxalové (obr. 1a). Atomové náboje q jsou vypočteny ze vztahu $(N_v - P_v)$, kde N_v je počet valenčních elektronů izolovaného atomu¹⁴

Atom	P_v [e]	κ	q [e]
C1	3,78 (2)	1,056 (3)	+0,22 (2)
O1	6,31 (1)	0,995 (2)	-0,31 (1)
O2	6,43 (1)	0,988 (2)	-0,43 (1)
O3	6,41 (2)	0,988 (2)	-0,41 (2)
H1	0,69 (1)	1,2 ^a	+0,31 (1)
H2	0,69 (1)	1,2 ^a	+0,31 (1)
H3	= H2 ^b	1,2 ^a	= H2 ^b

^a Parametry k všech vodíkových atomů byly fixovány, důvody viz^{1, 14}, ^b atomové náboje H2 a H3 byly v průběhu kappa upřesňování udržovány stejné

Výsledky kappa upřesňování oxalové kyseliny (obr. 1a) ukázané v tabulce I jsou v souladu s konceptem elektronegativity; například uhlíkový atom C1 nese kladný náboj, protože elektronovou hustotou mu odčerpaly dva elektronegativnější atomy kyslíku O1 a O2. V souladu s teoretickým předpokladem je též smrštění kladně nabitých atomů a roztažení atomů záporně nabitých. Znaménka atomových nábojů však nelze často odvodit pomocí takto jednoduchých postupů. Naopak, atomové náboje určené pomocí kappa upřesňování se často liší od nábojů předpovídaných například s použitím široce populárního oktetového pravidla, a dokazují tak jeho omezenou platnost¹⁴.

6. Určování nábojových hustot

Termín nábojová hustota (charge density) se používá ve stejném významu jako termín elektronová hustota (electron density). V obou případech se jedná o rozmístění elektronů, přesněji řečeno hustoty elektronů či hustoty náboje v krystalu. Jediný rozdíl spočívá ve skutečnosti, že termínu elektronová hustota se častěji užívá v souvislosti s výše popsaným X-X upřesňováním, zatímco termínu nábojová hustota se častěji užívá v souvislosti s níže popsaným multipólovým upřesňováním.

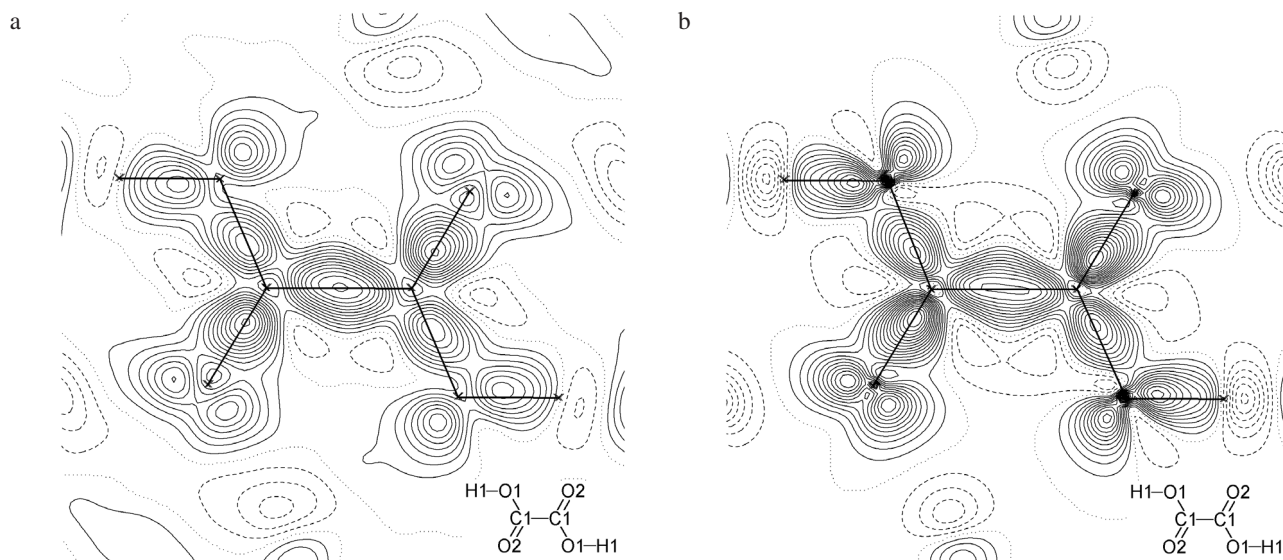
6.1. Multipólové upřesňování

Nesférickou elektronovou hustotu v krystalu je možno zviditelnit pomocí výše popsaného X-X upřesňování, ale maxima a minima na X-X mapách deformační elektronové hustoty nejsou nijak popsána. K popisu elektronové hustoty v krystalu je nutno použít pokročilejších modelů. V uplynulých 30 letech si největší popularitu získaly takzvané asférické pseudoatomové modely¹⁰. Po prvních teoretických studiích^{15,16} byly asférické pseudoatomové modely zavedeny do výpočetních programů pro rentgenostrukturní analýzu. Většina studií nábojových hustot v krystalech byla provedena programy LSEXP (cit.¹⁷), VALRAY (cit.¹⁸), POP (cit.¹⁹) a MOLLY (cit.²). Zřejmě nejpopulárnějším z těchto programů je MOLLY, který používá variantu asférického pseudoatomového modelu nazývanou multipólový model, založeného na multipólovém formalismu. Multipólový model byl později zaveden i do dvou moderních programů XD (cit.²⁰) a JANA2000 (cit.²¹).

Multipólové upřesňování je upřesňování krystalové struktury metodou nejmenších čtverců na základě multipólového formalismu². Předpokládá se, že atomy si mohou vyměňovat elektrony, a navíc mohou být nesférické. Elektronová hustota atomu je popsána vztahem:

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{core}}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa^l R_l(\kappa^l r) \sum_{m=0}^l P_{lm} d_{lm}(\theta, \varphi) \quad (9)$$

kde vektor $\mathbf{r}$ a souřadnice r , θ , φ jsou dány pomocí lokálního souřadnicového systému definovaného uživatelem na každém atomu. Celková elektronová hustota na atomu se získá sečtením tří členů. Význam prvních dvou členů je stejný jako v případě kappa upřesňování (rovnice (8)). Třetí člen, obsahu-



Obr. 3. Výsledky multipólového upřesňování dihydrátu oxalové kyseliny¹⁴; mapy nábojových hustot v rovině molekuly oxalové kyseliny ukazují kovalentní vazby a volné elektronové páry; a) mapa dynamické modelové deformační elektronové hustoty; b) mapa statické modelové deformační elektronové hustoty; vrstevnice jako na obr. 2

jící dvě sumace, mění atomovou elektronovou hustotu na nesférickou. R_i jsou radiální funkce Slaterova typu a $d_{lm\pm}$ jsou angulární funkce, nazývané též multipólové hustotní funkce nebo jen multipólové funkce či multipóly. Tvary radiálních a angulárních funkcí jsou pevně dány. Angulární funkce se tvarem velmi podobají atomovým orbitalům a jejich orientace v prostoru je definována lokálním souřadnicovým systémem na daném atomu. $P_{lm\pm}$ jsou multipólové populační parametry, udávající přesuny elektronů v rámci multipólových funkcí. Parametr κ' popisuje roztažení či smrštění nesférické elektronové hustoty popsané pomocí radiálních a angulárních funkcí.

Při multipólovém upřesňování se kromě polohových a teplotních parametrů atomů upřesňují metodou nejmenších čtverců ještě parametry P_v , κ , $P_{lm\pm}$ a κ' . Prostřednictvím těchto parametrů je popsána nábojová hustota v krystalu, čehož lze využít pro vykreslování modelových map deformačních elektronových hustot (obr. 3a, 3b). Modelové mapy jsou typickým výsledkem multipólového upřesňování. Název modelové vyplývá ze skutečnosti, že jsou založeny výhradně na parametrech získaných z multipólového modelu. Ve srovnání s X-X mapami vykazují modelové mapy deformačních elektronových hustot ostřejší píky a netrpí tolik experimentálním šumem (srovnej s obr. 2). Dynamická modelová mapa deformační elektronové hustoty se počítá v recipročním prostoru pomocí Fourierovy transformace. Mapa se nazývá dynamická, neboť zobrazuje elektronovou hustotu se zauvažováním teplotních pohybů atomů. Statická modelová mapa deformační elektronové hustoty se počítá v reálném prostoru přímým vykreslením modelové elektronové hustoty. Název statická plyne ze skutečnosti, že teplotní pohyby atomů jsou z výpočtu vypuštěny, a mapa tudíž ukazuje elektronovou hustotu v hypotetickém krystalu, v němž jsou všechny atomy v klidu. Přesný popis modelových map deformační elektronové hustoty lze nalézt v literatuře^{2,10}.

6.2. Další možnosti

První studia nábojových hustot byla prováděna na jednoduchých krystalech obsahujících lehké atomy, protože u nich jsou vazebné efekty nejsnáze pozorovatelné. Studia se omezovala na krystaly s centrosymetrickými prostorovými grupami kvůli přesnějšímu určení fází strukturních faktorů. V současné době se díky využití plošných detektorů, moderních technik chlazení krystalů a synchrotronového záření studují i krystaly obsahující těžší atomy z první řady přechodných kovů²² a složitější krystaly s necentrosymetrickými prostorovými grupami²³. Díky rozvoji výpočetní techniky lze experimentální výsledky porovnávat s kvantově chemickými výpočty.

Moderní studie nábojových hustot v krystalech jsou založeny většinou na multipólovém modelu a modelových mapách deformačních elektronových hustot²⁴. Jedním z důvodů je skutečnost, že modelové mapy jsou narození od X-X map vhodné pro topologickou analýzu. Topologická analýza elektronové hustoty je podložena teorií AIM (Atoms In Molecules) (cit.²⁵) a pracuje jednak s celkovou elektronovou hustotou v krystalu ρ a jednak s laplaciánem elektronové hustoty $\nabla^2\rho$. Nejvýznamějšími topologickými prvky jsou takzvané kritické body, v nichž jsou některé derivace elektronové hustoty nulové. Základními kritickými body jsou maxima elektronové hustoty na jádrech atomů, dalšími jsou například sedlové body kovalentních vazeb. Pomocí kritických bodů definuje topologická analýza další pojmy jako π -charakter vazby, elipticita vazby apod., a umožňuje tak jednoznačně kvantifikovat a porovnávat různé typy meziatomových interakcí. Z výše uvedeného plyne, že v topologické analýze hrají klíčovou roli derivace elektronové hustoty. Z modelových elektronových hustot se derivace počítají snadno, neboť tyto mapy neobsahují tolik experimentálního šumu, který se v případě X-X elektronových hustot projeví jako zvlnění na mapách a následně jako falešné kritické body v topologické analýze (srovnej obr. 2, 3).

Ze známého rozložení elektronové hustoty v krystalu je možno počítat elektrostatické momenty, jako jsou monopólové, dipólové, kvadrupólové i vyšší momenty. Monopólové momenty jsou skalární veličiny odpovídající atomovým nábojům. První dipólový moment byl z rentgenostrukturních dat určen v roce 1970 Stewartem²⁶. Výsledky dosažené v oblasti experimentálního určování elektrostatických momentů do roku 1992 byly shrnuty Spackmanem²⁷.

Elektrostatický potenciál, který je rovněž možno určit na základě znalosti rozložení elektronové hustoty v krystalu, je definován jako energie potřebná k přenosu jednotkového kladného náboje z nekonečna do daného místa. Elektrostatický potenciál je důležitá veličina, která hraje roli při interakcích molekul a molekulárním rozpoznávání.

Molekuly v krystalové struktuře spolu navzájem interagují, takže je možno studovat vliv mezimolekulárních interakcí na rozložení elektronové hustoty v krystalu. Velmi důležitými mezimolekulovými interakcemi jsou vodíkové vazby, které byly studovány pomocí map nábojových hustot v řadě molekul¹⁰.

Multipólové parametry popisují jak nesférickou elektronovou hustotu na atomu, jako je například nesférické rozmístění elektronů v atomových orbitalech, tak sférickou elektronovou hustotu, která je lokalizována ve vazbách. V případě komplexů přechodných kovů je elektronová hustota ve vazbách kov–ligand zanedbatelná a většina elektronové hustoty je soustředěna v nevazebných d-orbitalech. Při úplném zanedbání elektronové hustoty ve vazbách kov–ligand je možno odhadnout populace d-orbitalů centrálního atomu přímo na základě multipólových populačních parametrů $P_{lm\pm}$ získaných z multipólového upřesňování²⁸.

7. Shrnutí

Většina elektronové hustoty v krystalech je umístěna sféricky kolem jader atomů. Na tento fakt spoléhá standardní rentgenostrukturní analýza, která spočívá ve vyhledávání maxim elektronové hustoty v krystalu a přiřazování těchto maxim atomům. Typickým výsledkem standardní rentgenostrukturní analýzy monokrystalů je kompletní informace o polohách atomů v krystalu.

Z difrakčních dat je ovšem možno získat další informace týkající se rozložení elektronové hustoty v krystalu. Naměříme-li dostatečně kvalitní difrakční data, můžeme s úspěchem použít X-X upřesňování, kappa upřesňování nebo multipólové upřesňování. Metoda X-X upřesňování poskytuje mapy deformační elektronové hustoty, na nichž jsou vidět například kovalentní vazby a volné elektronové páry. Metoda kappa upřesňování poskytuje informace o atomových nábojích.

V současné době se pro přesná studia nábojových hustot nejvíce používá metody multipólového upřesňování. Tato metoda pomocí multipólových parametrů plně popisuje elektronovou hustotu v krystalu a poskytuje mapy modelových deformačních elektronových hustot, které jsou vhodné pro topologickou analýzu. Pomocí multipólových parametrů lze též určovat atomové náboje, dipólové a vyšší elektrostatické momenty, vykreslovat mapy elektrostatických potenciálů, určovat populace d-orbitalů přechodných kovů nebo studovat mezimolekulové interakce.

Studia nábojových hustot v krystalech jsou už ve světě

poměrně běžná. První studie se ve světě objevily v 60. a 70. letech. Přehled stavu problematiky v roce 1977 lze najít v literatuře²⁹. V roce 1978 vyšel základní článek pojednávající o multipólovém upřesňování² a v roce 1979 vyšel základní článek pojednávající o kappa upřesňování¹. V následujících letech se obor rychle rozvíjel a prací zabývajících se detaily rozložení elektronové hustoty v krystalech přibývalo díky zdokonalování přístrojové i výpočetní techniky. Koncem 90. let obor vyzrál, multipólový formalismus byl popsán v mezinárodních tabulkách pro krystalografii³⁰, objevily se první anglicky psané učebnice^{10,31} a přehledný referát shrnující stav problematiky na přelomu století²⁴.

V České republice se praktickým studiem nábojových hustot v krystalech dlouho nikdo nezabýval. V roce 1981 vyšla skripta⁵ a článek³² se stručným popisem problematiky, v roce 1985 vyšel v Chemických listech přehledný referát shrnující stav problematiky ve světě¹³. Zřejmě první studia atomových nábojů pomocí kappa upřesňování a nábojových hustot pomocí multipólového upřesňování se objevila v dizertační práci z roku 2001 (cit.¹⁴), která prokázala, že studium detailů rozložení elektronové hustoty v krystalech, ač experimentálně velmi náročné, je možné i v našich podmínkách.

LITERATURA

1. Coppens P., Guru Row T. N., Leung P., Stevens E. D., Becker P. J., Yang Y. W.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 35, 63 (1979).
2. Hansen N. K., Coppens P.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 34, 909 (1978).
3. Loub J.: *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1987.
4. Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P.: *Základy strukturní analýzy*. Karolinum, Praha 1992.
5. Valvoda V., v knize: *Experimentální metody studia pevných látek. Rentgenová difrakce: struktury, nábojové hustoty, vazby* (Lukáč P., ed.), sv. 3. Matematicko-fyzikální fakulta UK, Praha 1981.
6. Hanson J. C., Sieker L. C., Jensen L. H.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 29, 797 (1973).
7. Taylor J. C., Sabine T. M.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 27, 134 (1972).
8. Coppens P., Sabine T. M., Delaplane R. G., Ibers J. A.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 25, 2451 (1969).
9. Becker P., Coppens P., Ross F. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7604 (1973).
10. Coppens P.: *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press, New York 1997.
11. Nunes A. C.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 27, 219 (1971).
12. Trucano P., Batterman B. W.: *Phys. Rev. B* 6, 3659 (1972).
13. Loub J.: *Chem. Listy* 78, 720 (1984).
14. Šlouf M.: *Dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2001.
15. DeMarco J. J., Weis R. J.: *Phys. Rev. A* 137, 1869 (1965).
16. Dawson B.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 297, 264 (1967).
17. Hirshfeld F. L.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 27, 769 (1971).
18. Stewart R. F.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 32, 565 (1976).
19. Epstein J., Ruble J. R., Craven B. M.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 38, 140 (1982).

20. Koritsanszky T., Howard S., Su Z., Mallinson P. R., Richter T., Hansen N. K.: *XD. Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data*. Free University of Berlin, Berlin 1997.
21. Petříček V., Dušek M.: *JANA2000*. Fyzikální ústav AV ČR, Praha 2000.
22. Ptasiwicz-Bak H., Olovsson I., McIntyre G. J.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 55, 830 (1999).
23. Dahaoui S., Jelsch C., Howard J. A. K., Lecomte C.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 55, 226 (1999).
24. Coppens P.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 54, 779 (1998).
25. Bader R. V. F.: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford 1990.
26. Stewart R. F.: *J. Chem. Phys.* 53, 205 (1970).
27. Spackman M. A.: *Chem. Rev.* 92, 1769 (1992).
28. Holladay A., Leung P. C., Coppens P.: *Acta Crystallogr., Sect. A* 39, 377 (1983).
29. *Isr. J. Chem.* 1977, 16.
30. *International Tables for Crystallography* (Shmueli U., ed.), sv. B, str. 10. Kluwer, Dordrecht 1993.
31. Tsirelson V. G., Ozerov R. P.: *Electron Density and*

Bonding in Crystals. Institute of Physics Publishing, Bristol 1996.

32. Valvoda V.: *Cs. Cas. Fyz. A* 31, 554 (1981).

Miroslav Šlouf (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Experimental Determination of Net Atomic Charges and Charge Density Distributions by means of Single Crystal X-ray Diffraction**

This article briefly reviews fundamentals of single crystal X-ray diffraction and describes two extensions of standard X-ray diffraction studies: kappa refinement and multipole refinement. Standard single-crystal X-ray diffraction study is based on conventional refinement, which yields positions and thermal displacement parameters of the atoms in the crystal. Kappa refinement gives additional information about net atomic charges. Multipole refinement provides information similar to kappa refinement and describes non-spherical charge density distribution around atom nuclei, which enables to visualise bonding features, such as covalent bonds and lone-pair orbitals. At the end of the article, elements and further possibilities of modern charge density studies are summarised.

Zavedená farmaceutická firma v americkém vlastnictví
hledá absolventa VŠ – organického chemika

do výzkumného oddělení v Praze.

Náplň práce: syntéza nových léčiv, vývoj syntetických metod
a vývoj procesů. Dobrá znalost angličtiny podmínkou.
Nástup možný ihned. Žádosti s profesním životopisem zašlete na:
Interpharma Praha, a.s., Komořanská 955, 143 10 Praha 12
fax: 02/4025144, e-mail: interpharma@interpharma-praha.cz