

UDOKŁADNIANIE MULTIPOLOWE BEZ OGRANICZEŃ SYMETRII NA ATOMACH

Vladislav Ignatev, Paulina M. Dominiak

Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089, Warszawa, v.ignatev@uw.edu.pl

Wstęp

Model multipolowy gęstości elektronowej dzieli elektrony atomów na elektrony rdzenia, które można opisać funkcjami sferycznymi oraz elektrony walencyjne, do których stosuje się funkcje multipolowe¹. Ten model jest skutecznie używany w krystalografii rentgenowskiej, w szczególności w udokładnianiu struktury elektronowej cząsteczek, ponieważ multipolowy formalizm dobrze opisuje położenia atomów wodoru, wiązania chemiczne i przepływ ładunku w cząsteczce. Jednym z ważnych kroków w modelowaniu multipolowym cząsteczki jest przydzielenie każdemu z atomów lokalnej pseudo-symetrii odpowiadającej otoczeniu atomu². Ta procedura pozwala udokładniać tylko populacje multipolowe odpowiadające tej symetrii, tym samym upraszczając

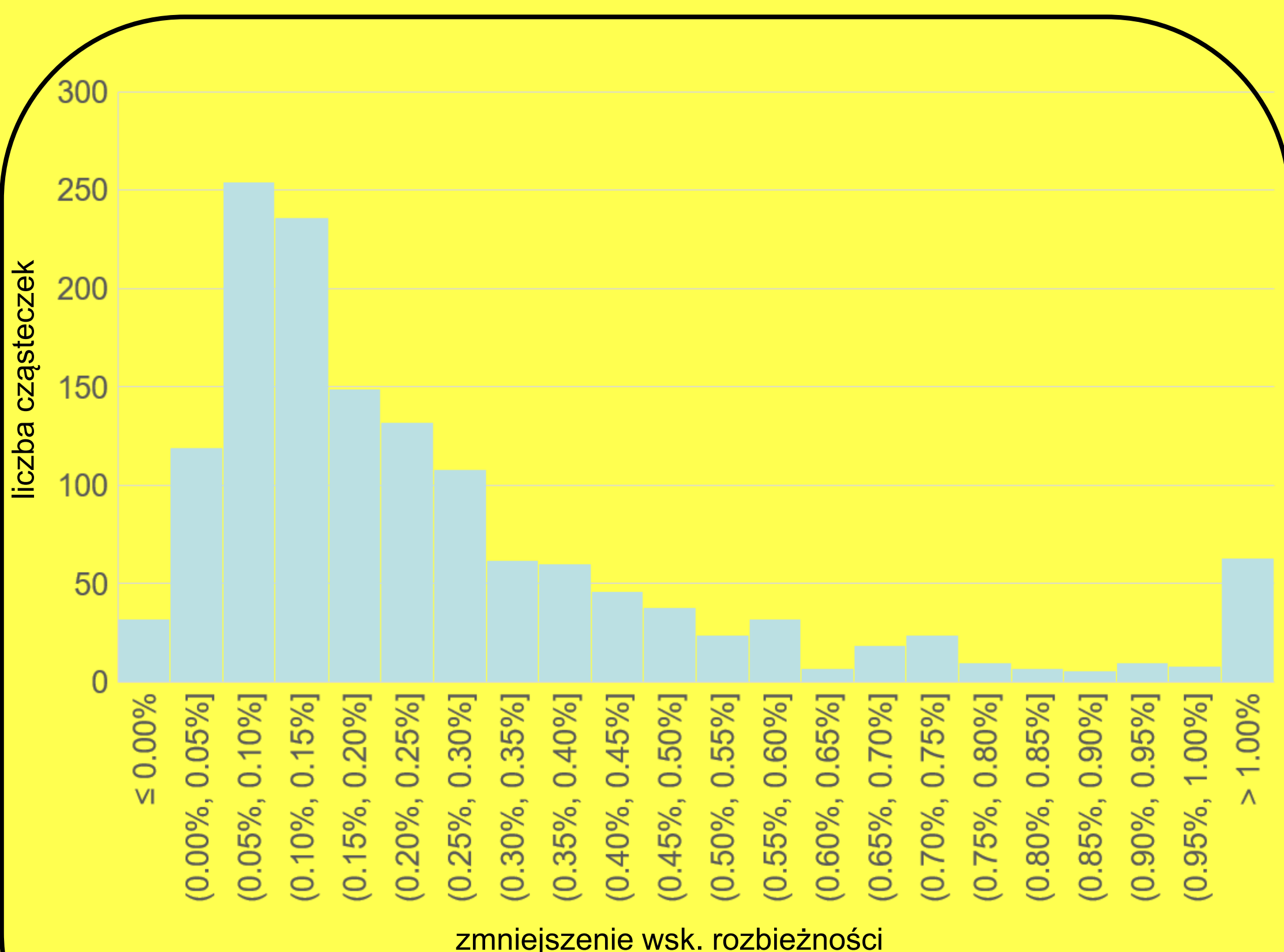
proces udokładniania. Jednakże zdejmowanie tych ograniczeń symetrii może prowadzić do ulepszenia jakości końcowej struktury elektronowej.

Cel badan

W ramach tego projektu sprawdzaliśmy jak wpływa na wyniki multipolowego udokładniania zdejmowanie ograniczeń symetrii na wszystkich atomach oprócz wodoru. Przedmiotem badania były 2514 cząsteczki używane do budowania banku MATTS (Multipolar Atom Types from Theory and Statistical clustering), następcy University at Buffalo Pseudoatom Databank (UBDB)^{3,4}.

Wyniki

Porównywaliśmy rezultaty udokładniania z pomocą wskaźnika rozbieżności (R-factor), który jest miarą zgodności pomiędzy modelem krystalograficznym a eksperymentalnymi danymi dyfrakcji rentgenowskiej. Im jest on mniejszy, tym lepiej model pasuje do obserwowalnych danych.



Rys. 1 Zmniejszenie wskaźnika rozbieżności po udokładnianiu bez ograniczeń symetrii

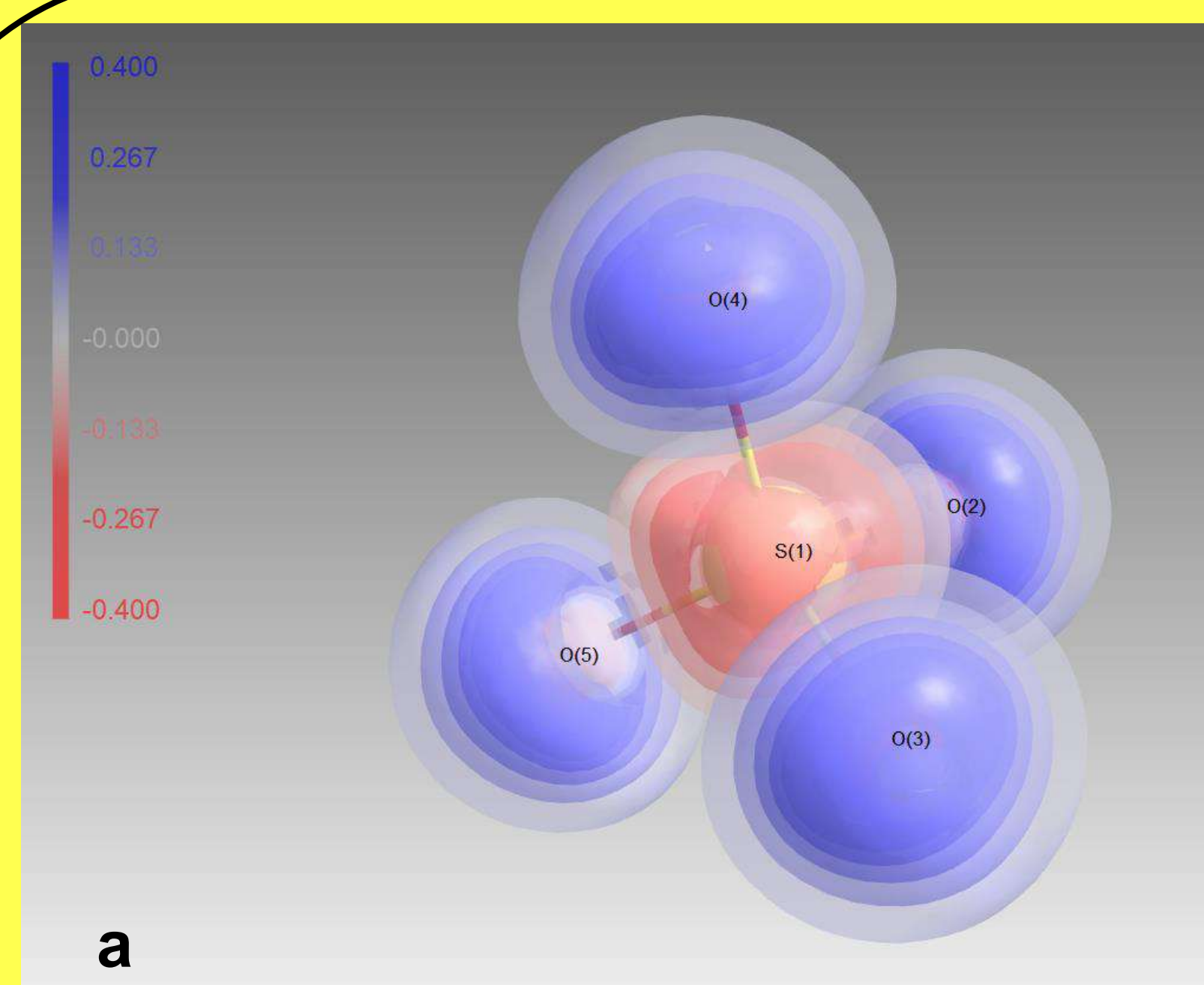
Zdjęcie ograniczeń symetrii dla próbki złożonej z 2514 cząsteczek zmniejszyło średnią wartość wskaźnika rozbieżności o $0.36938 \pm 0.00015\%$.

Czasami ograniczenia symetrii zabraniają udokładniania populacji multipolowych ($P_{lm\pm}$, patrz **wzór 1**) niezbędnych dla określenia rzeczywistej gęstości elektronowej.

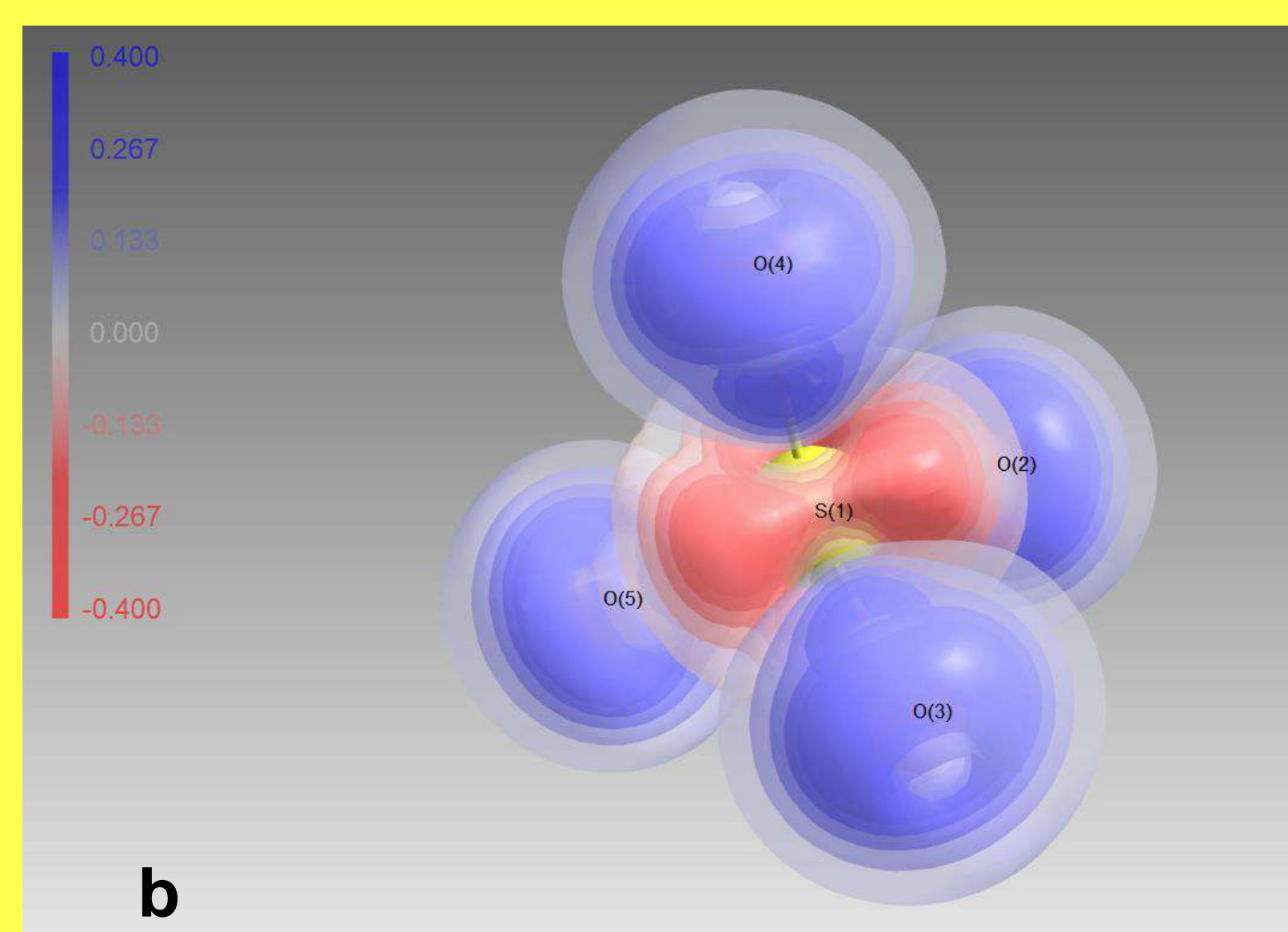
$$\rho_{atom}(r, \theta, \phi) = P_{core} \rho_{core}(r) + P_{val} \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^l R_l(\kappa^l r) \sum_{m=-l}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \phi)$$

Wzór 1 Gęstość elektronowa atomu według modelu multipolowego Hansena-Coppensa [1]

Jako przykład (**rys. 2**) przedstawiona jest gęstość deformacyjna cząsteczki SO_4^{2-} . Zdejmowanie ograniczeń symetrii w tym przypadku pozwoliło na udokładnienie $P_{lm}(3,0)$ atomu siarki, co spowodowało zmniejszenie wskaźnika rozbieżności o 2.77%.



Rys. 2 Porównanie gęstości deformacyjnej (model multipolowy minus model sferyczny, kontur co $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$) po udokładnianiu z (a) i bez (b) ograniczeń symetrii



Wnioski

Zdejmowanie ograniczeń symetrii na wszystkich atomach oprócz wodoru w trakcie multipolowego udokładniania jest przydatną techniką, która w niektórych przypadkach pozwala istotnie poprawić jakość końcowej gęstości elektronowej.

Literatura

- [1] N.K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst., 1978, A34, 909.
- [2] B. Guillot, C. Jelsch, P. Macchi, De Gruyter, 2021, pp.235-268,
- [3] K.K. Jha, et. al., J. Chem. Inf. Model. 2022, 62, 16, 3752–3765
- [4] P.M. Rybicka, et. al., J. Chem. Inf. Model. 2022, 62, 16, 3766–3783