

Si_6Tip_6

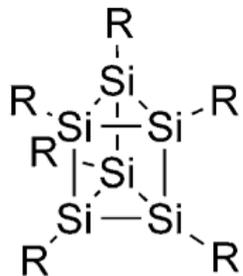
Экспериментальное и теоретическое
исследование самой большой и сложной
молекулярной структуры в газовой фазе

Юрий В. Вишневский

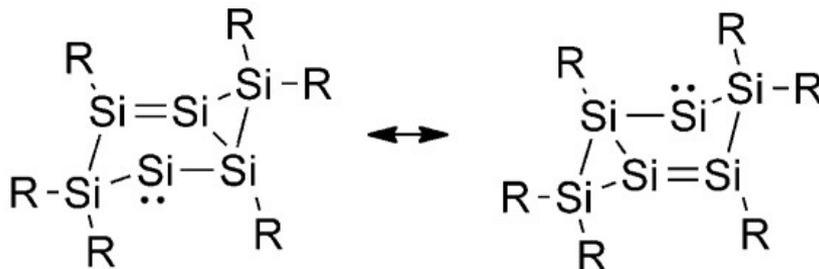
Билефельдский Университет

2024

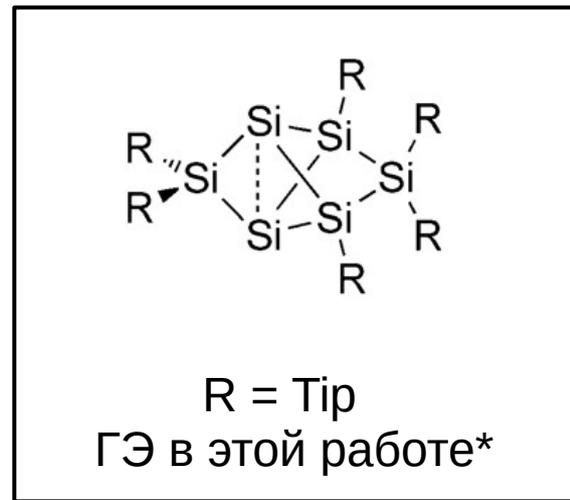
Стабильные изомеры Si_6R_6



R = Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃



R = Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂



R = Tip
ГЭ в этой работе*

A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 5853.

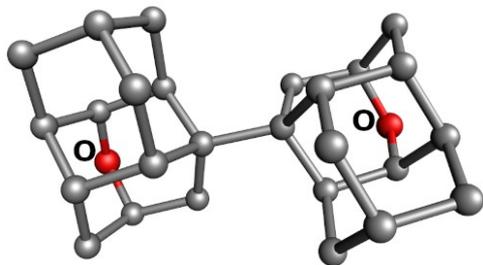
K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science*, 327 (2010) 564.

K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 7936.

*Yu. V. Vishnevskiy, Y. Heider, D. Scheschkewitz, *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2024-jb1v4

Наибольшие экспериментальные структуры в газ. фазе

Микроволновая спектроскопия:



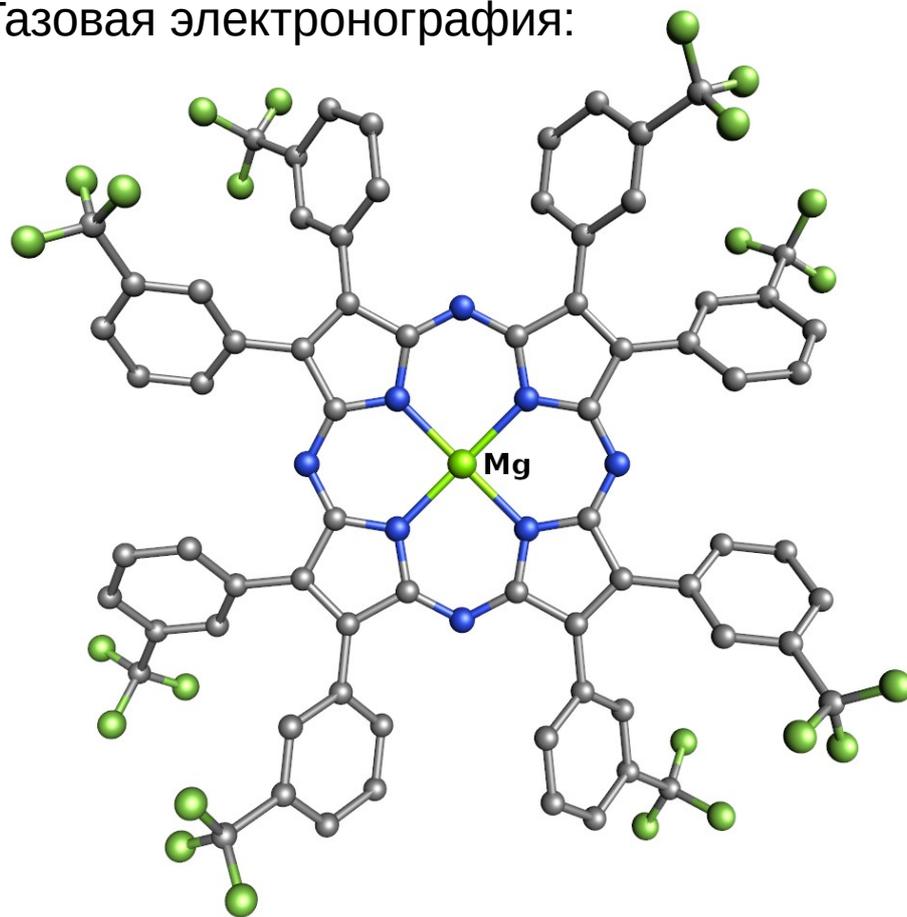
[1]: 378 amu, $r = 9.7 \text{ \AA}$, C_2 , Степ.Св. = 91

$A = 396$, $B = 159$, $C = 159 \text{ MHz}$

[1] A. Fokin et al., *JACS*, 139 (2017) 16696.

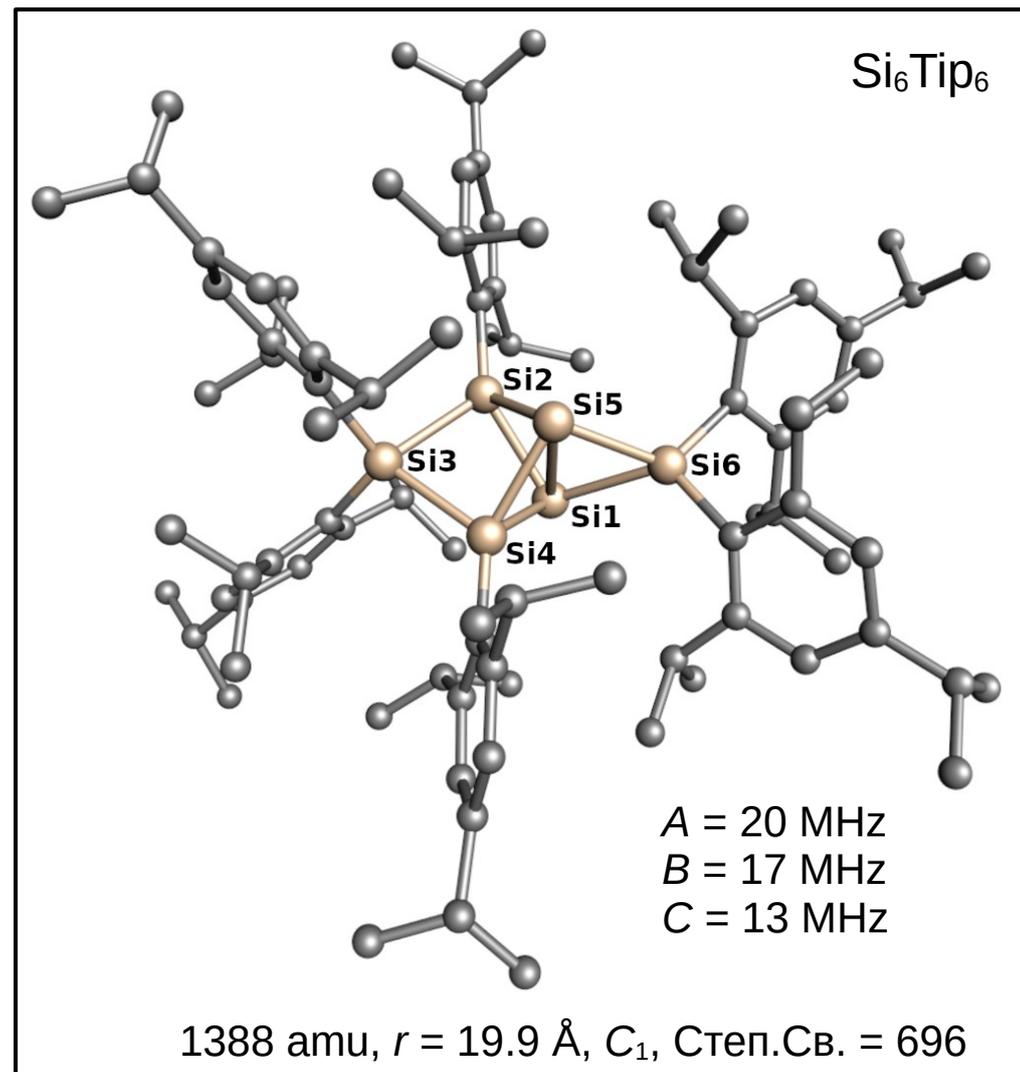
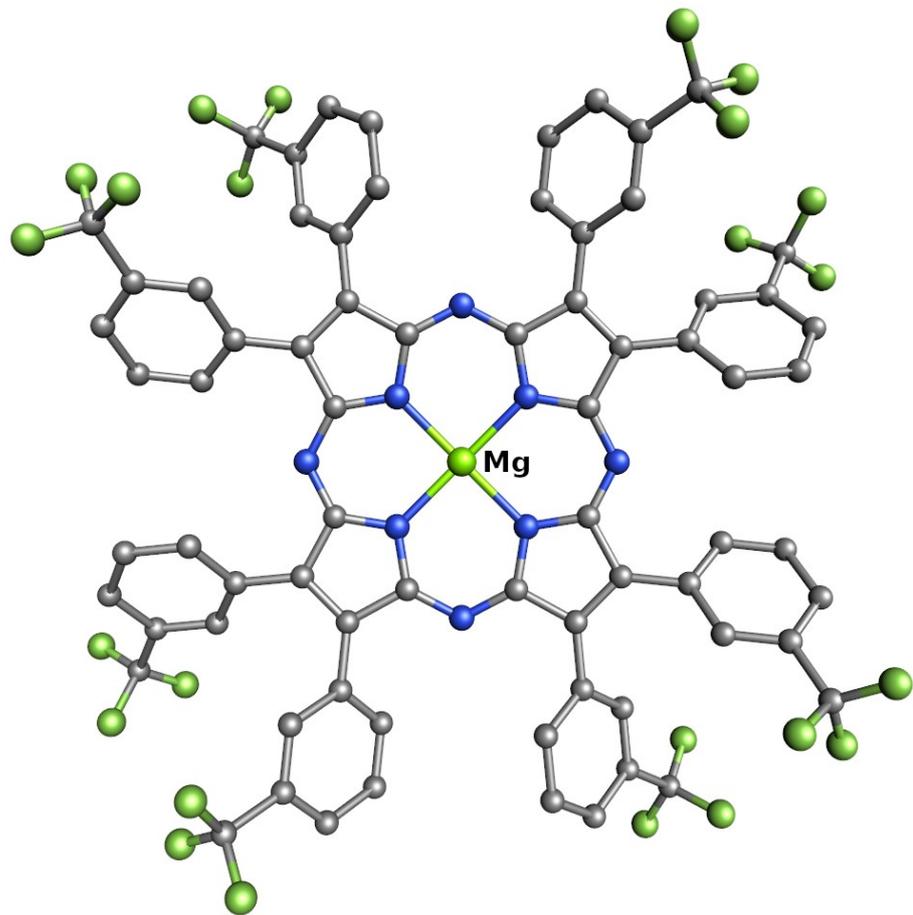
[2] Yu. Zhabanov et al., *J. Mol. Struct.*, 1092 (2015) 104.

Газовая электронография:

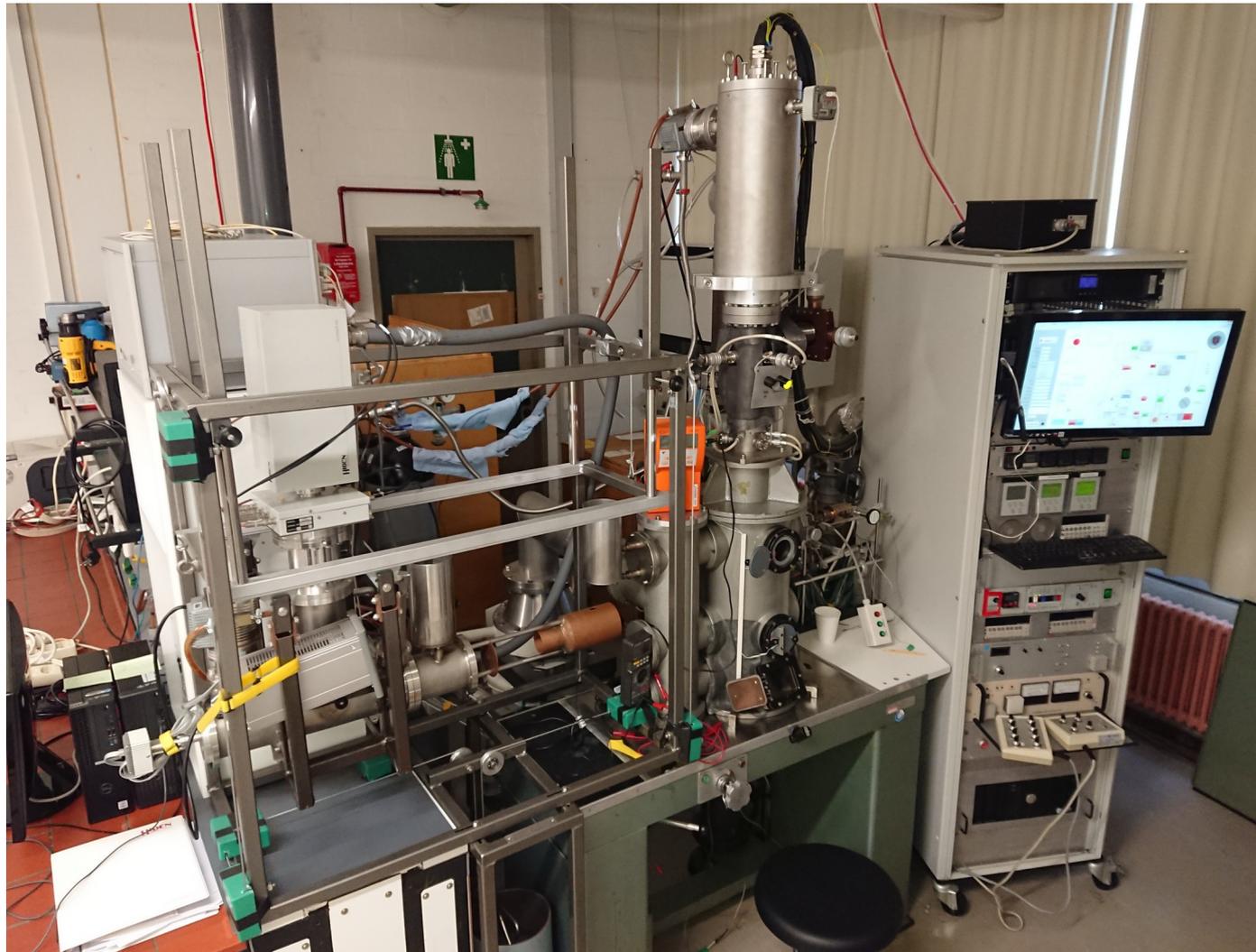


[2]: 1488 amu, $r = 18.4 \text{ \AA}$, D_4 , Степ.Св. = 50

Si₆Tip₆ еще больше и сложнее!



ГЭ @ Билефельд: Дифрактометр + масс-спектрометр

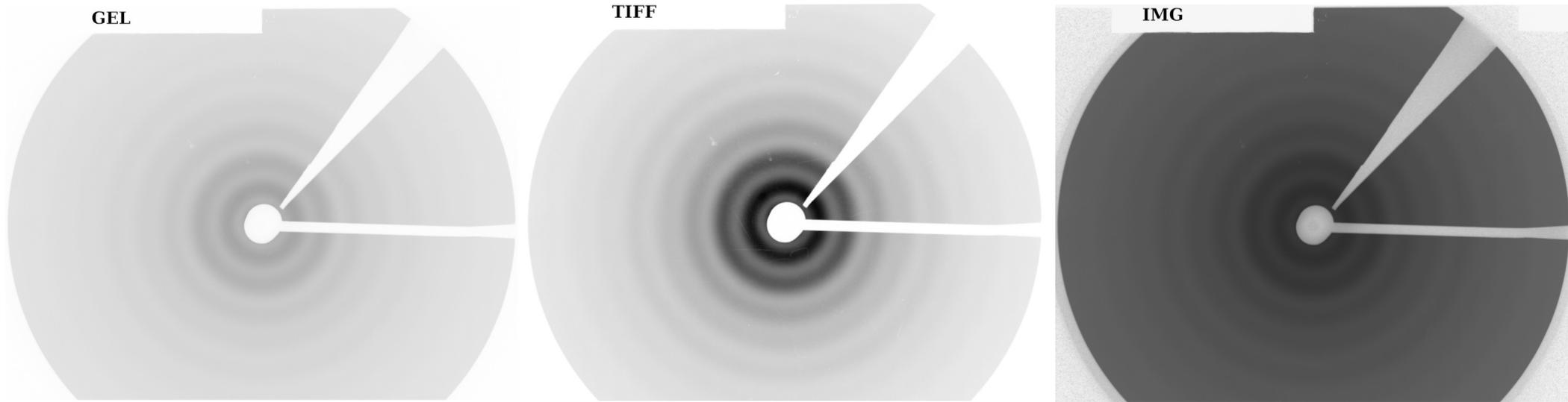


ГЭ @ Билефельд: IP сканер Amersham Typhoon



Amersham Typhoon: типы кодирования интенсивности

Разное кодирование одной и той же дифракционной картины (на примере CCl_4):

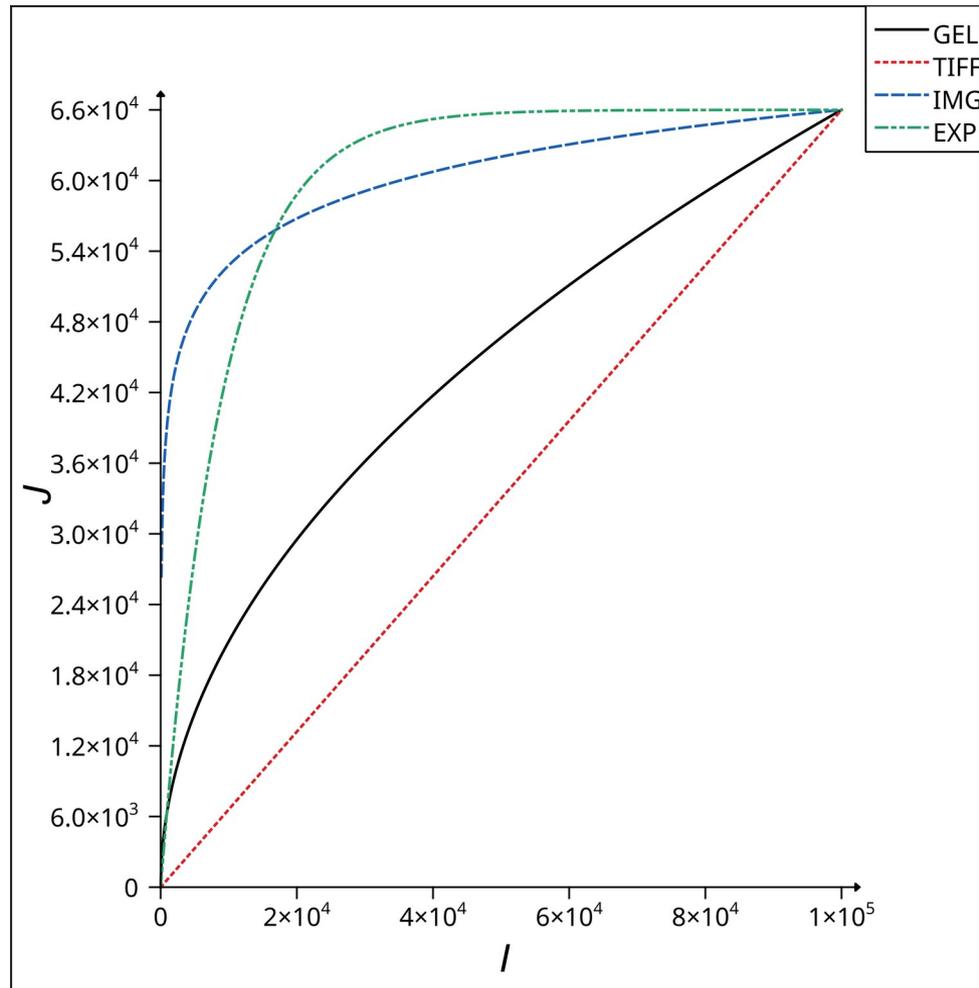


$$J_{\text{GEL}} = 65535 \times \sqrt{\frac{I}{100000}}$$

$$J_{\text{TIF}} = I \times \frac{65534}{\max I}$$

$$J_{\text{IMG}} = 65535 \times \frac{\log_{10} I}{5}$$

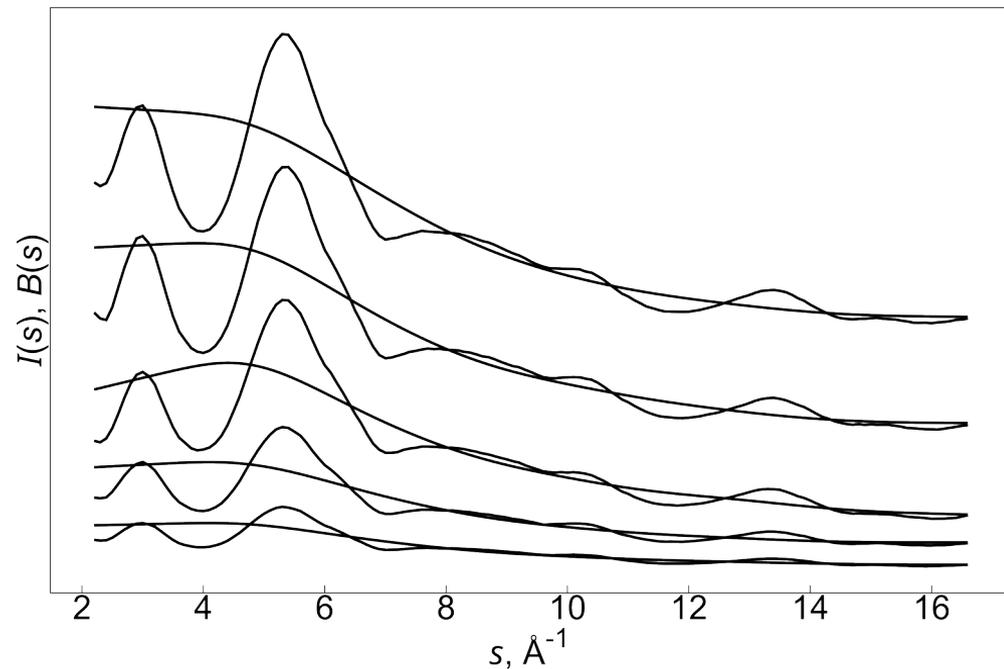
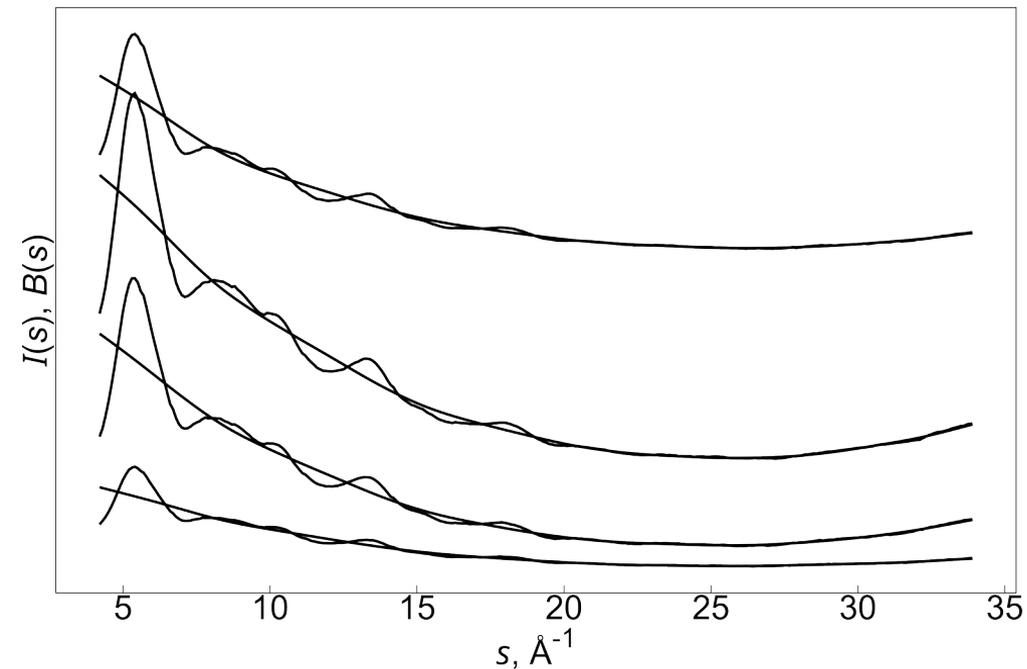
Amersham Typhoon: типы кодирования



Максимально подробная документация эксперимента!

| Parameter | I | II |
|--|------------------------|--------------------|
| Common | | |
| L_{nd}^a , mm | 250.0 | 500.0 |
| V_{ED}^b , kV | 60 | 60 |
| V_{MS}^c , V | 70 | 50 |
| $P_{ED,bgr}^d$, mbar | 8×10^{-8} | 4×10^{-7} |
| $P_{MS,bgr}^e$, mbar | 7×10^{-8} | 9×10^{-8} |
| Substance Si ₆ Tip ₆ | | |
| $N_{pattern}^f$ | 4/4 | 6/6 |
| I_{ED}^g , μA | 0.6 | 0.6 |
| T_{noz}^h , K | 643(2) | 647(2) |
| $P_{ED,res}^i$, mbar | 9×10^{-8} | 4×10^{-6} |
| $P_{ED,samp}^j$, mbar | not determined | not determined |
| $P_{MS,res}^k$, mbar | $2 - 4 \times 10^{-7}$ | 2×10^{-7} |
| t^l , sec | 1-120 | 15-25 |
| s^m , \AA^{-1} | 4.2-33.9 | 2.2-16.6 |
| Δs^n , \AA^{-1} | 0.1 | 0.1 |
| N_{BGL}^o | 3 | 3 |
| R_{exp}^p , % | 6.4 | 3.5 |
| wR_{exp}^p , % | 2.3 | 2.6 |
| Standard CCl ₄ | | |
| $N_{pattern}^f$ | 2 | 5 |
| T_{noz}^h , K | 297(2) | 297(2) |
| N_{BGL}^o | 4 | 3 |
| λ^q , \AA | 0.048887 | 0.048871 |
| σ_{λ}^r , \AA | 0.000047 | 0.000044 |
| R_{mod}^s , % | 7.5-9.8 | 4.2-13.0 |
| wR_{mod}^s , % | 7.5-9.8 | 4.2-13.0 |

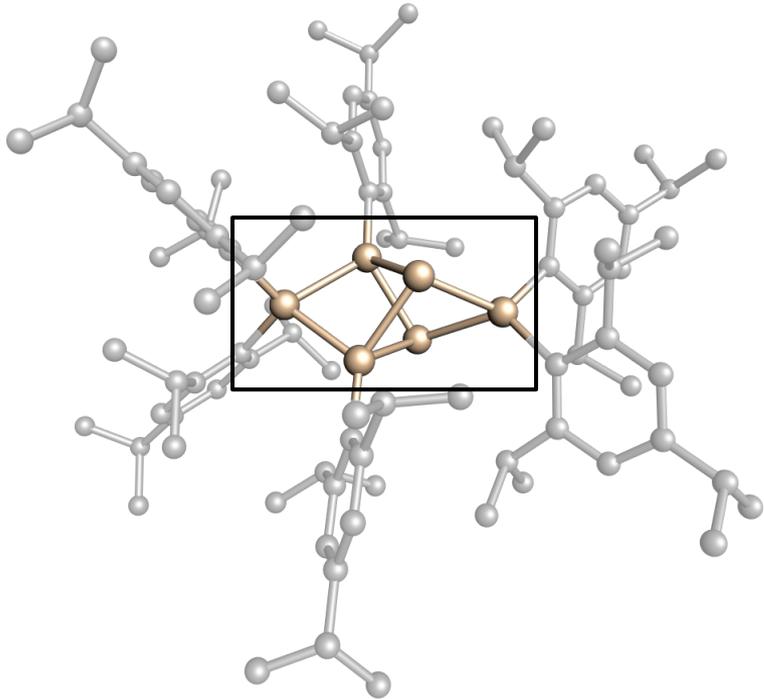
Si₆TiP₆: ГЭ интенсивности



Выравнивание полных интенсивностей обязательно!

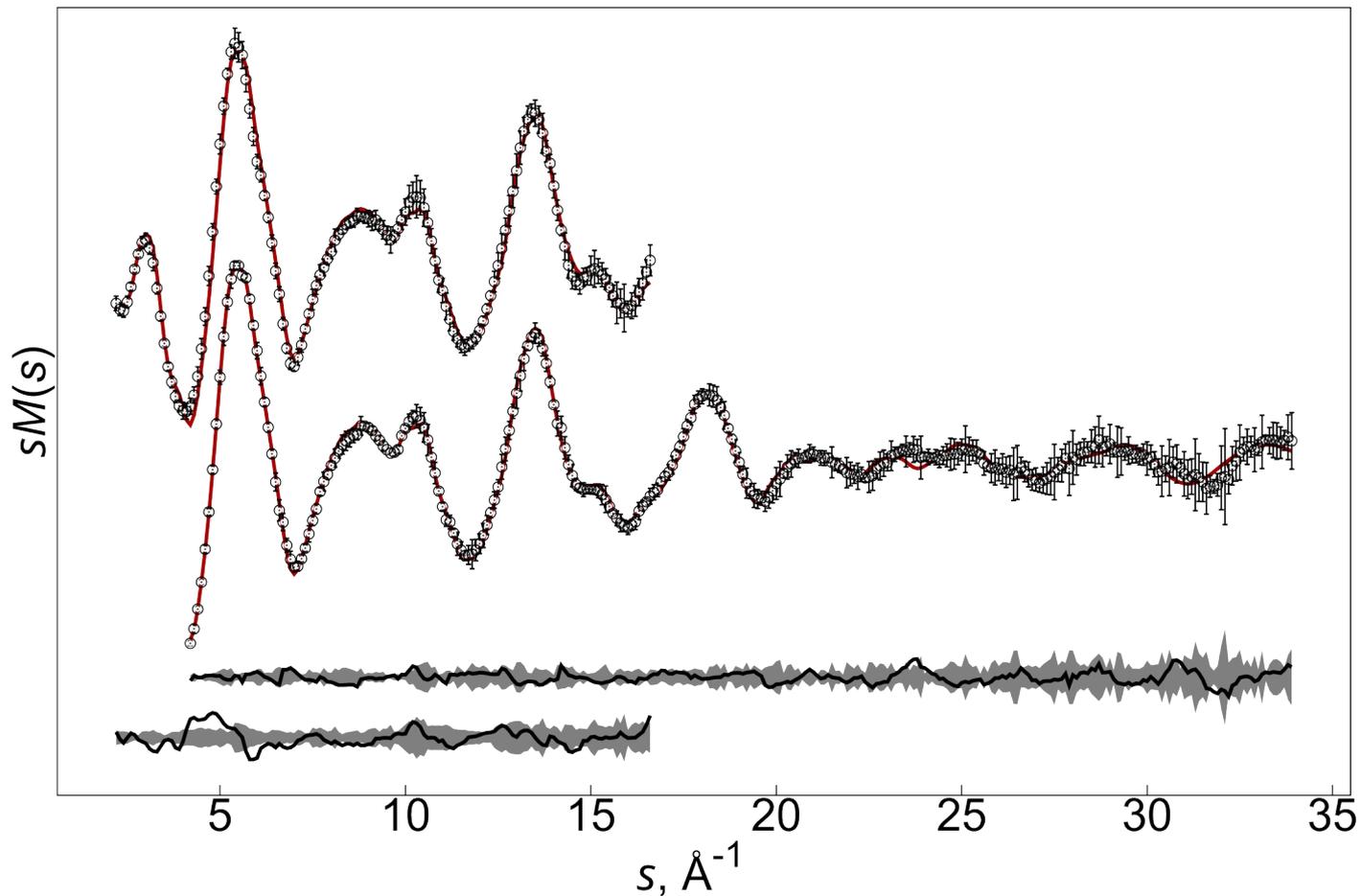
Si₆Ti₆: уточнение структуры

Основные принципы:



- 1) Уточнение геометрии в декартовых координатах.
- 2) Регуляризация во внутренних координатах.
- 3) Слабая регуляризация геометрии Si₆, сильная для всего остального.
- 4) Уточнение амплитуд в группах с использованием регуляризации.
- 5) Отказ от использования колебательных поправок из-за их низкой точности.
- 6) Лучше получить более точную структуру чем маленький *R*-фактор.

Si₆TiP₆: $sM(s)$ ИНТЕНСИВНОСТИ

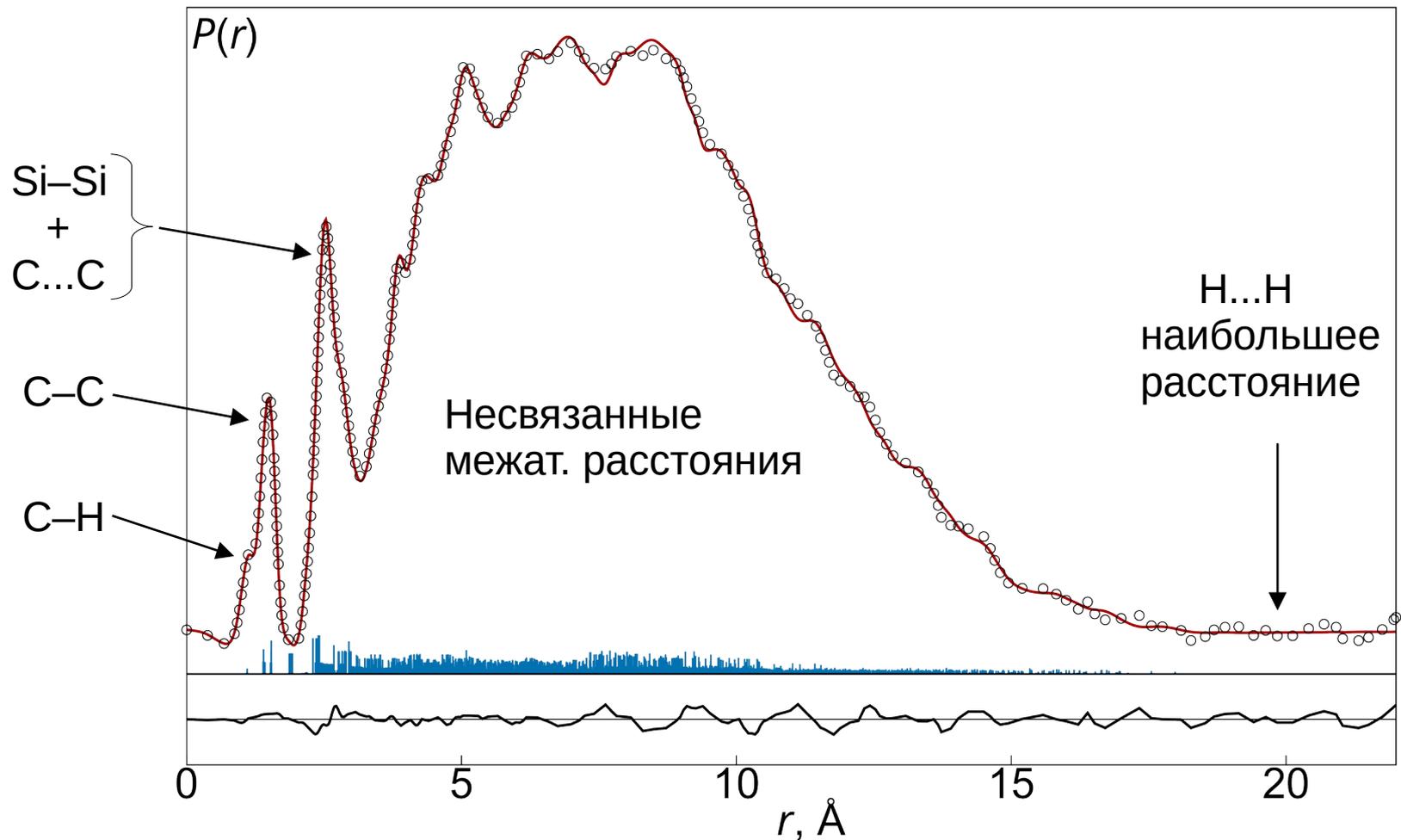


После уточнения:
 $wR_{\text{str}} = 7.2 \%$

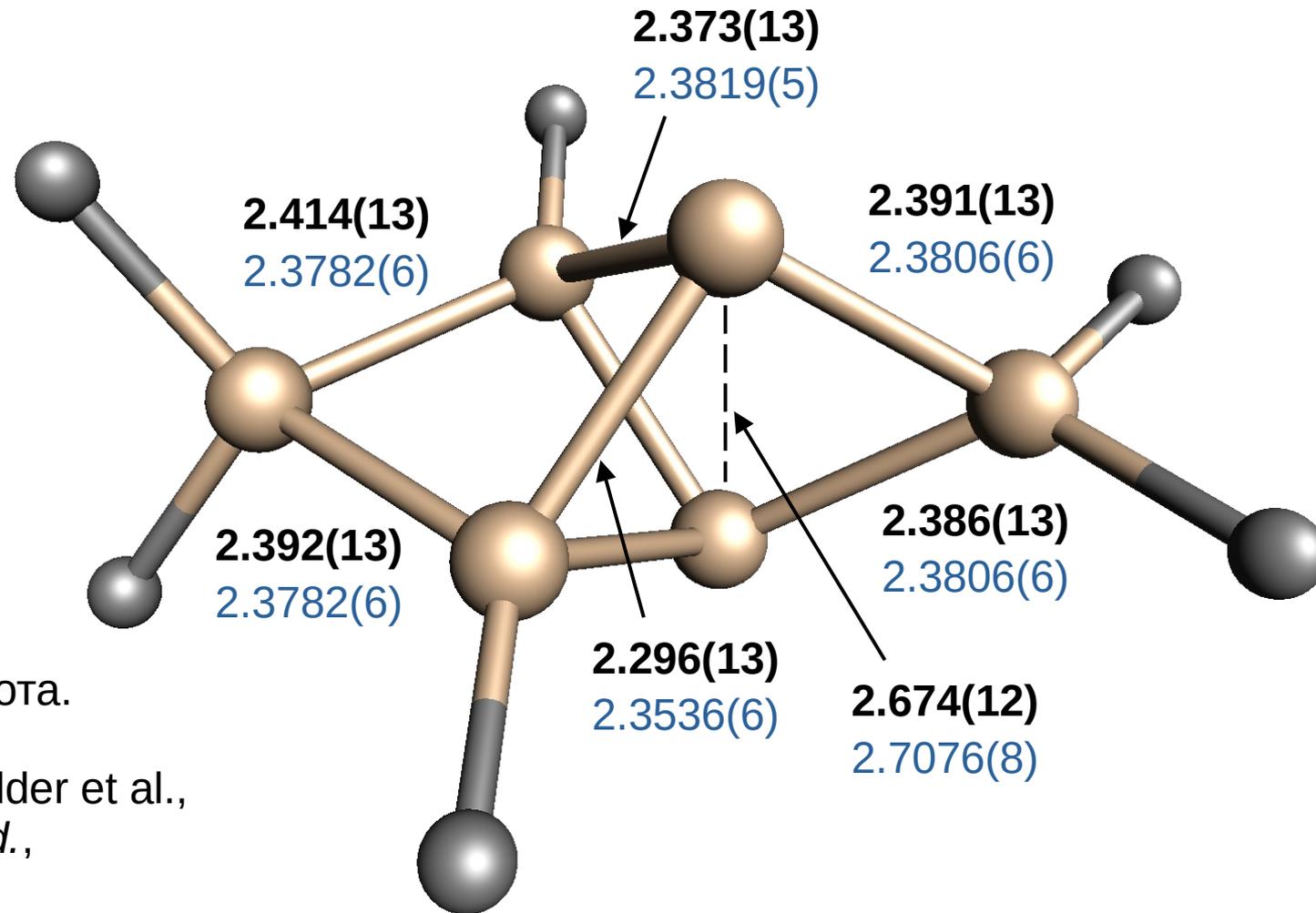
Для сравнения:
 $wR_{\text{exp}} = 2.5 \%$

Использование реалистичных экспериментальных погрешностей для взвешивания в МНК!

Si₆Tip₆: ГЭ кривые радиального распределения



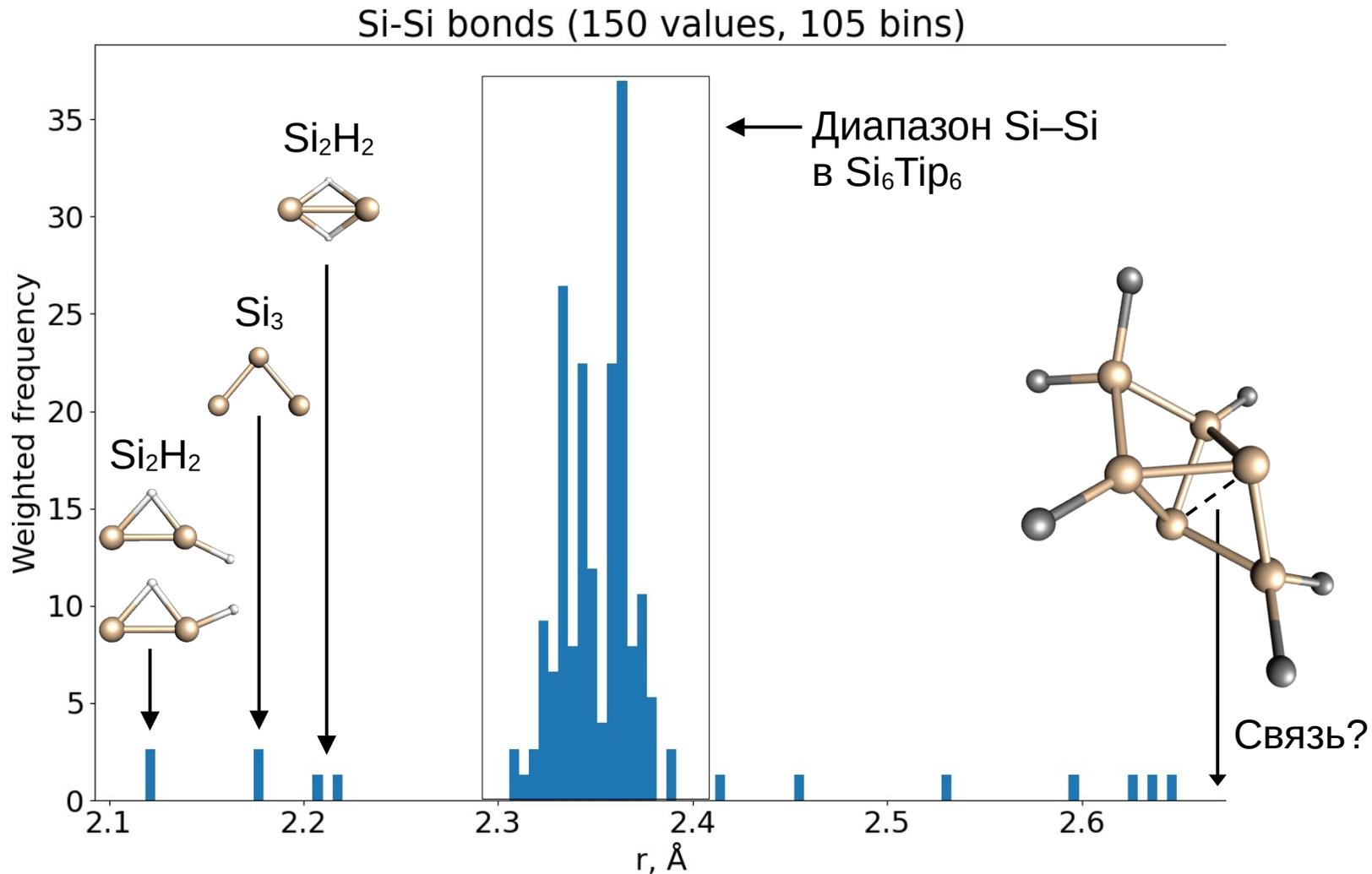
Si₆Ti₆: структура фрагмента Si₆



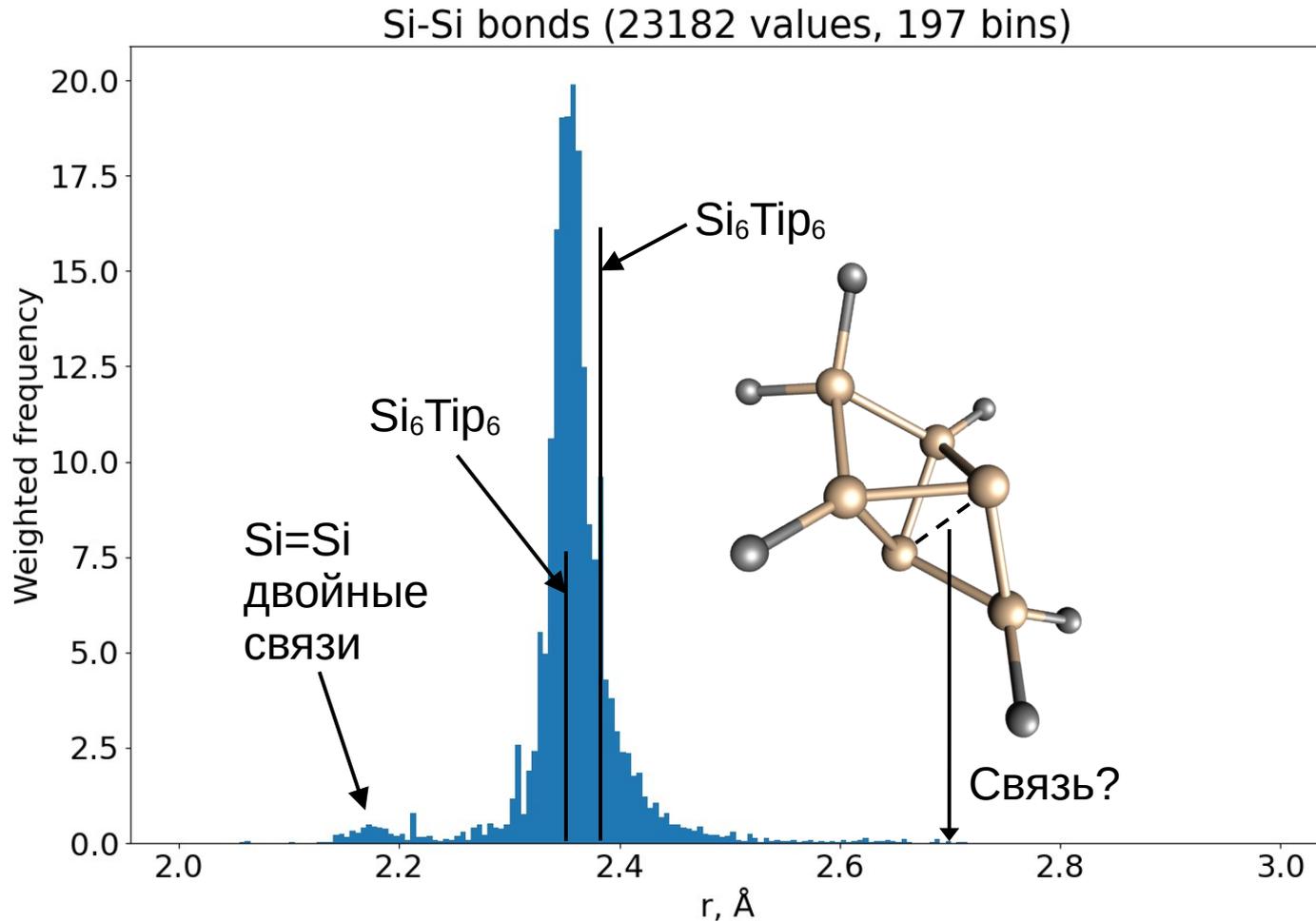
ГЭ r_a [Å] данная работа.

PCA r_α [Å] К. Abersfelder et al.,
Angew. Chem. Int. Ed.,
50 (2011) 7936.

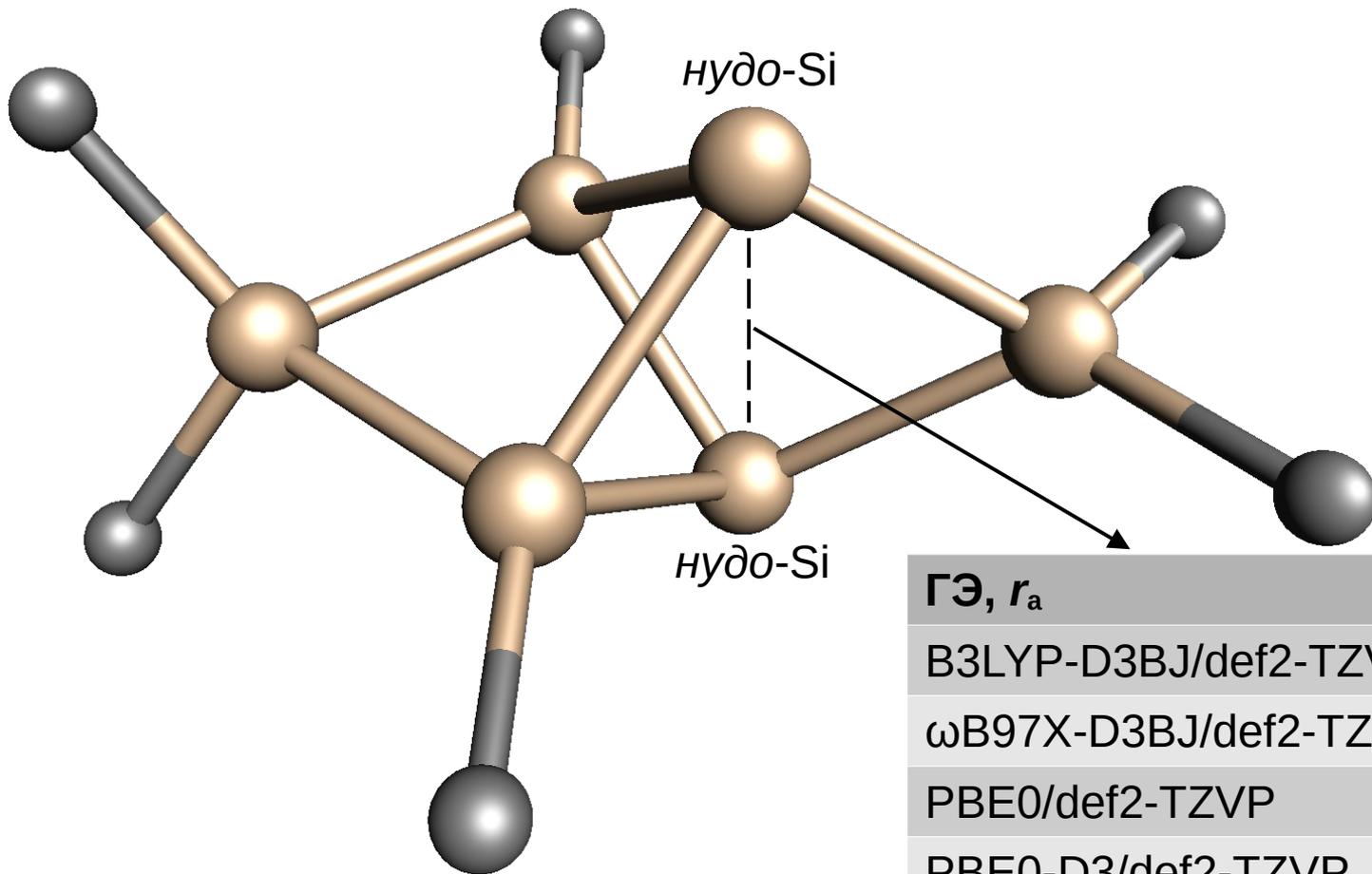
Связи Si–Si в газовой фазе: MOGADOC 2024



Связи Si–Si в кристаллах: CSD 2024



Осторожно, теоретические структуры!



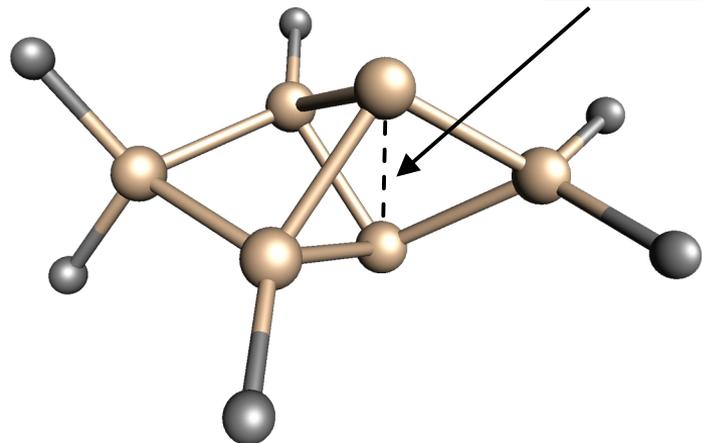
| | |
|-----------------------------------|------------------|
| Γ_3, r_a | 2.674(12) |
| B3LYP-D3BJ/def2-TZVP | 2.799 |
| ω B97X-D3BJ/def2-TZVP | 2.785 |
| PBE0/def2-TZVP | 2.595 |
| PBE0-D3/def2-TZVP | 2.626 |
| PBE0-D3BJ/def2-TZVP | 2.665 |

Электронная структура Si_6Ti_6

(на основе геометрии из ГЭ)

Si₆Ti₆: электронные решения

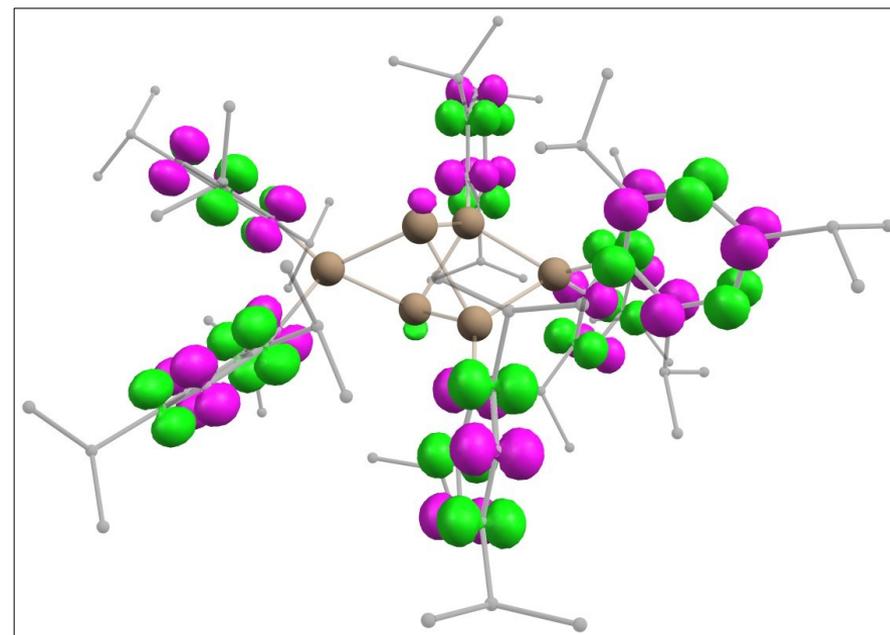
| | |
|---------|--|
| 2.639 Å | 1-ый RKS-синглет, PBEh-3c |
| 2.940 Å | 1-ый UKS-триплет, +45 ккал/моль, PBEh-3c |



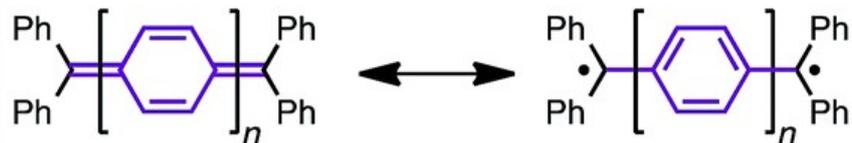
$$\langle S^2 \rangle = 3.17$$

Дирадикальный
характер $y = 1 \%$

UHF/def2-TZVP синглет (broken-symmetry),
спиновая плотность (0.02 а.е.):



Для сравнения:



$n = 1$ (Тиль): $y = 28 \%$

$n = 2$ (Чичибабин): $y = 53 \%$

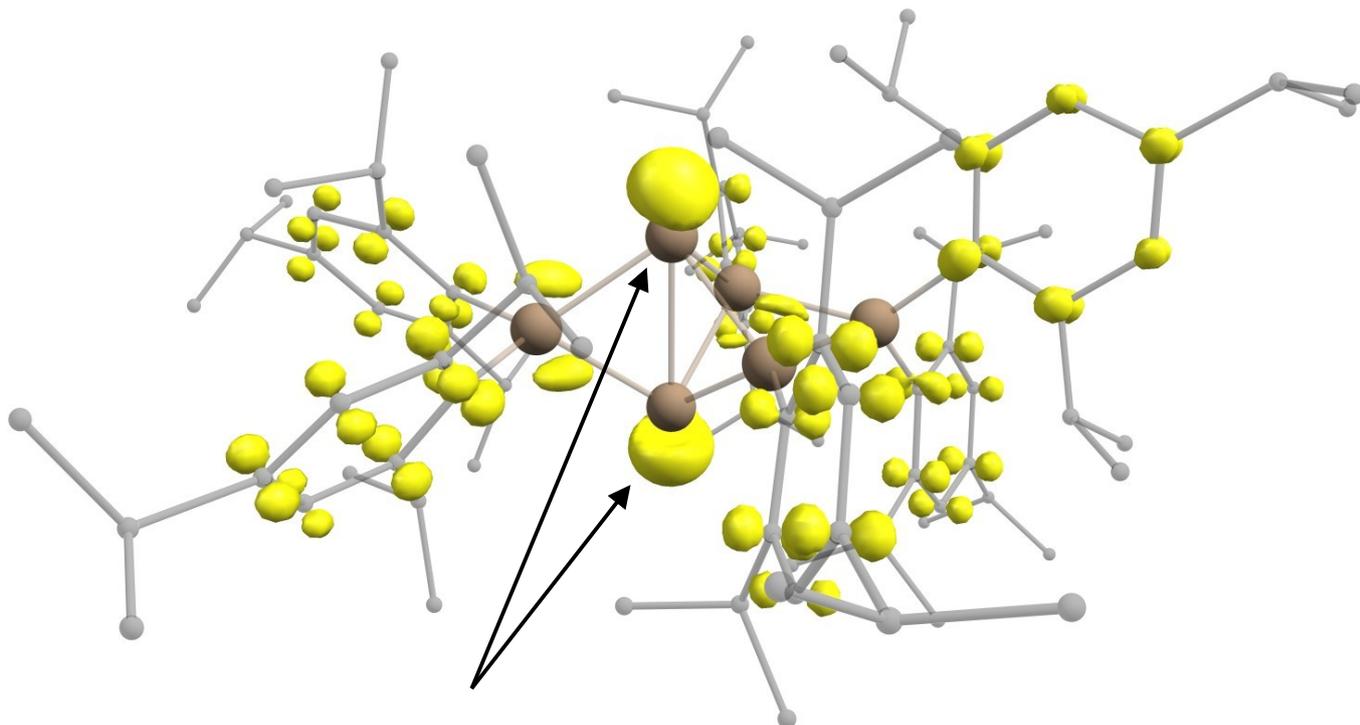
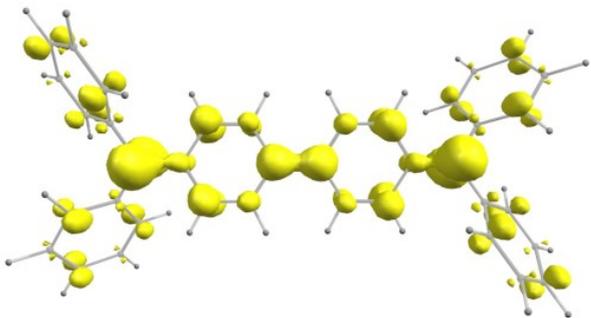
FOD: Fractional Occupation number weighted Density

FT-PBE0/def2-TZVP ($T = 10000$ K): $N_{\text{FOD}} = 2.66$

Распределение FOD (0.003 a.e.):

"горячие" (химически активные, с большим вкладом в корреляцию) электроны:

Для сравнения, Чичибабин:
 $N_{\text{FOD}} = 2.04$



Наиболее реакционные нудо-положения

FOD метод:

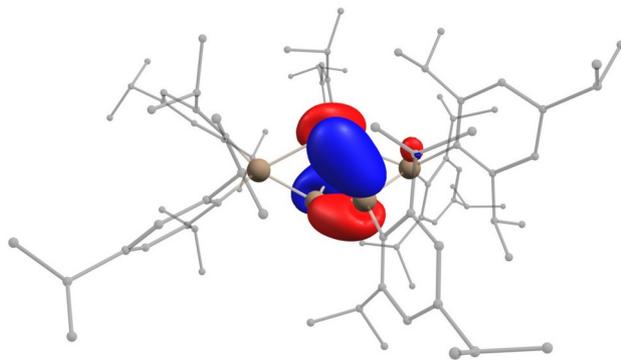
C. A. Bauer et al.,

Chem. Eur. J., 23 (2017) 6150.

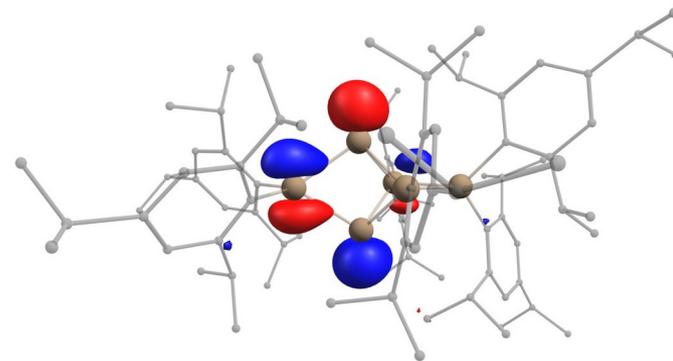
Граничные орбитали (теория функционала плотности)

RKS-PBE0/def2-TZVP
канонические орбитали:

Проблема с локализацией.

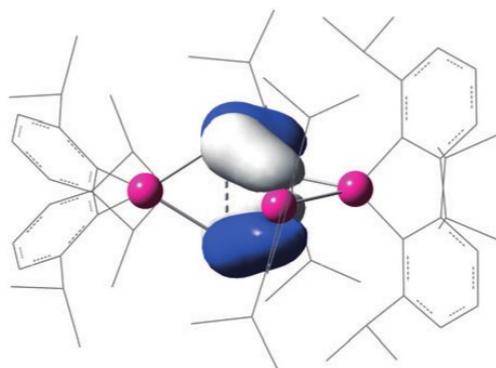


VMO (-5.59 эВ)

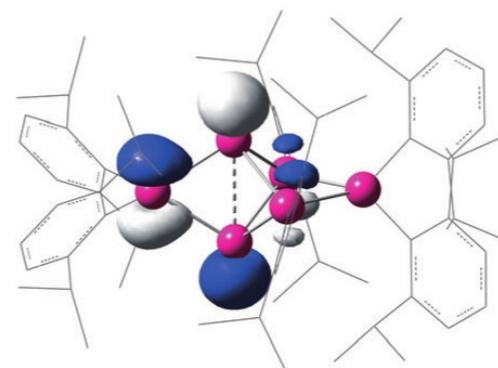


HOMO (-1.73 эВ)

Посчитанные ранее:
K. Abersfelder et al.,
Angew. Chem. Int. Ed.,
50 (2011) 7936.

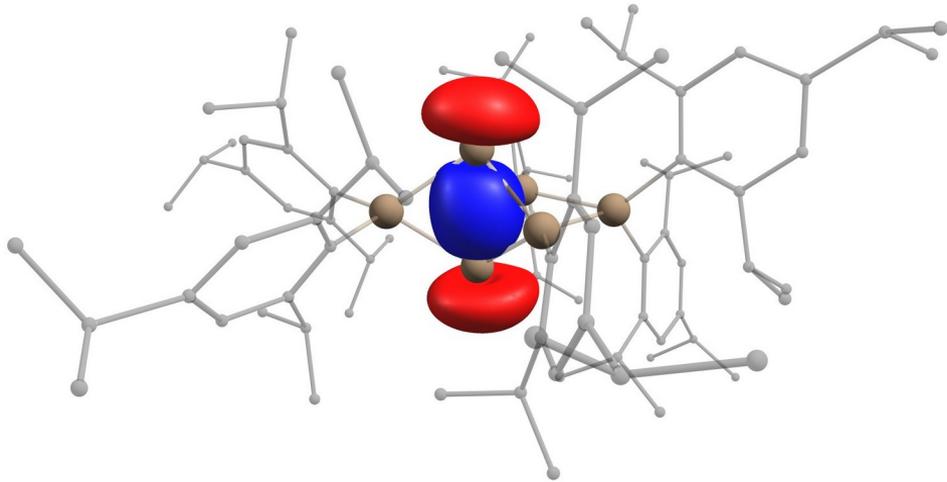


HOMO

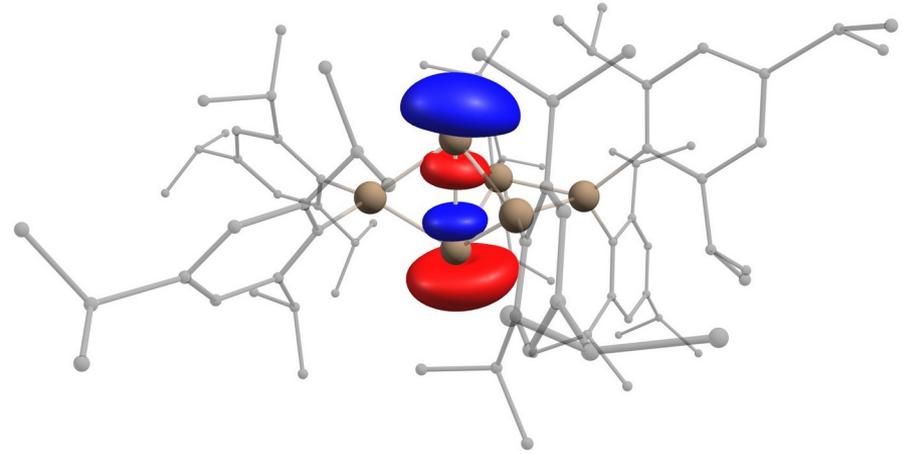


LUMO

NBO: натуральные связевые орбитали



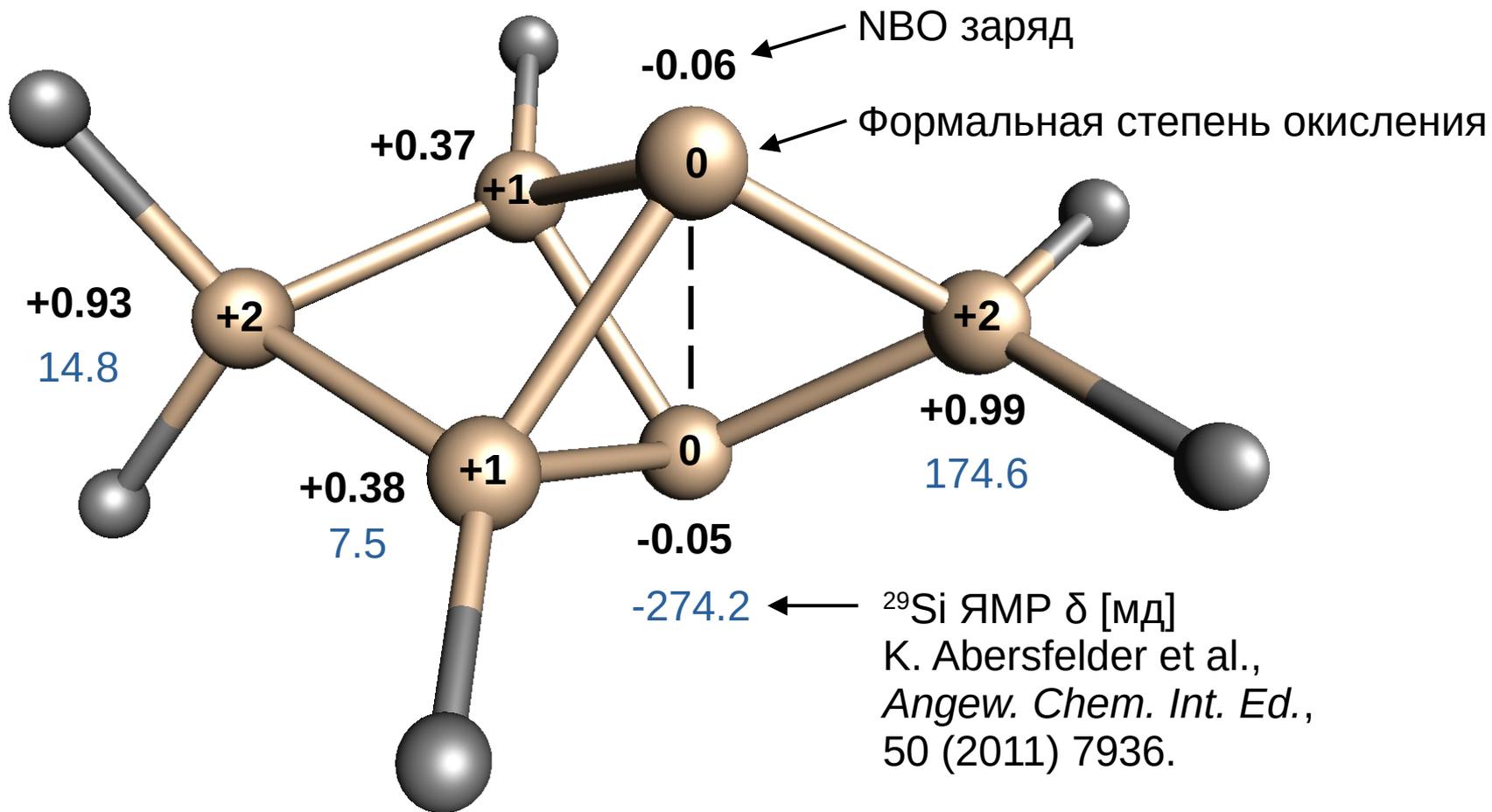
$\sigma(\text{Si1-Si5})$ [1.75 e]



$\sigma^*(\text{Si1-Si5})$ [0.23 e]

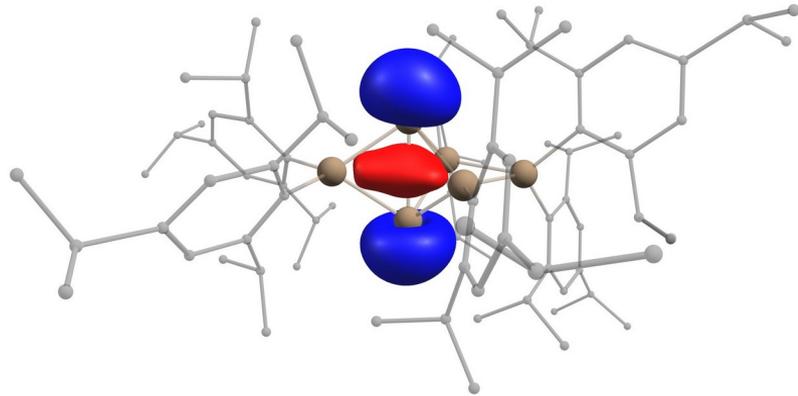
- *нудо*-Si связаны: Si1–Si5
- Индекс Виберга для (Si1–Si5): 0.60
- Сильные взаимодействия $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si1-Si5})$

NBO: натуральные атомные заряды

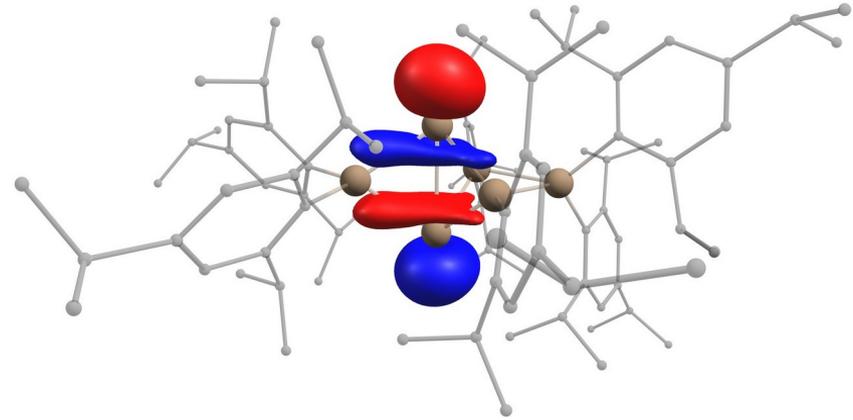


CASSCF: Complete Active Space SCF

SS-CASSCF(6,6)/def2-TZVP:



V3MO (1.89 e)



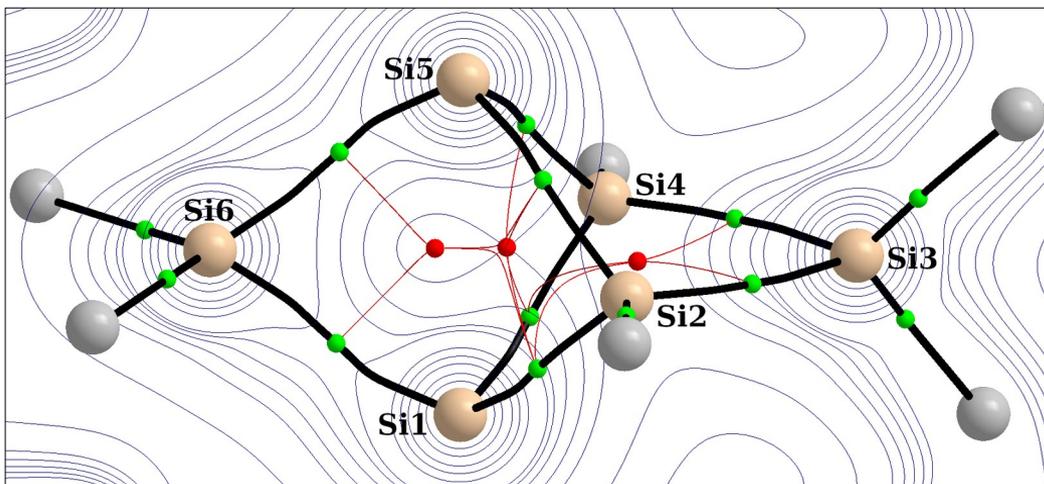
HBMO (0.12 e)

- Решение: 93% “222000”, 5% “220200”
- Порядок связи по Лёвдину для Si1–Si5: 0.75
- Дирадикальный характер $\beta = 11\%$

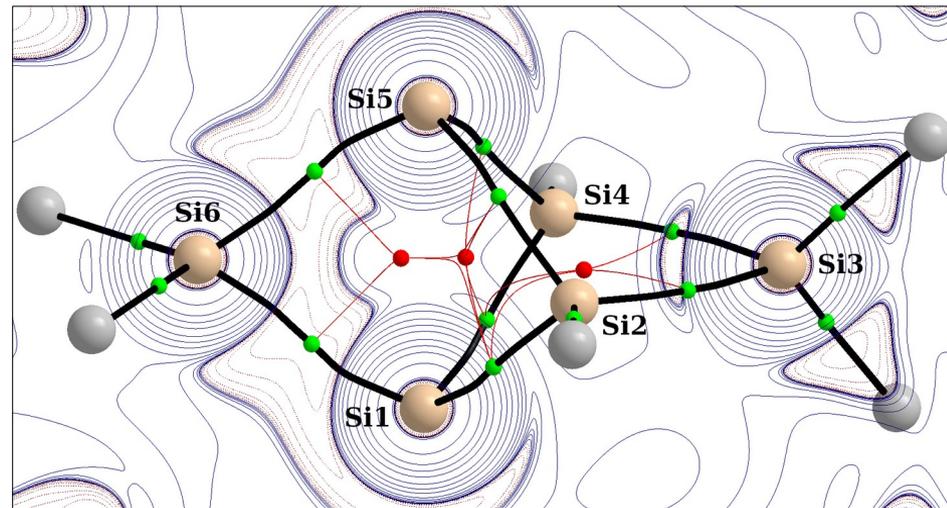
QTAIM: Quantum Theory of Atoms In Molecules

RKS-PBE0/def2-TZVP:

Электронная плотность

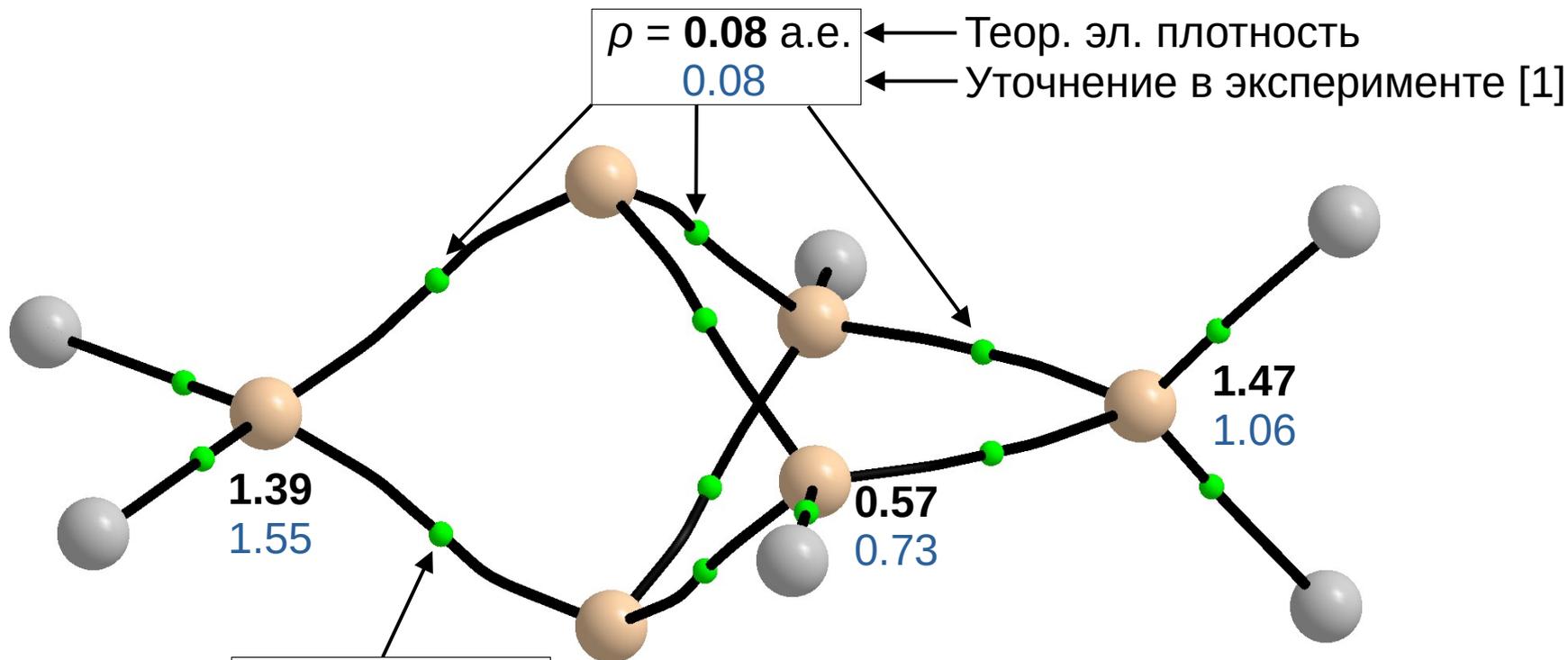


Лапласиан электронной плотности



- Нет ВСП критической точки и связевого пути для Si1–Si5.
- “Бифуркационная катастрофа”: слияние точек ВСП и RCP даёт вырожденную точку RCP.
- Нет CCP. Есть три кольца: (Si1–Si2–Si5–Si6), (Si1–Si2–Si5–Si4), (Si1–Si2–Si3–Si4).

QTAIM: теория и эксперимент



Лапласиан теорет.
Уточнённый в [1]

$\Delta\rho = -0.09$ а.у.
-0.07

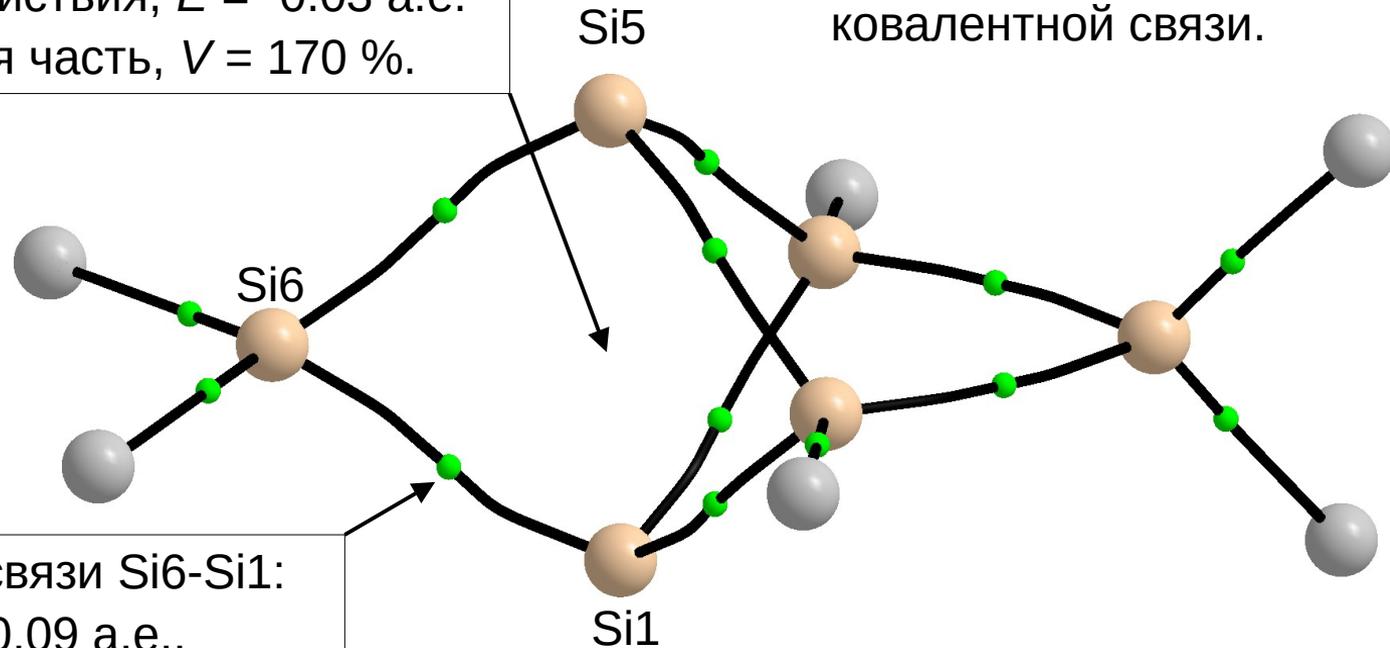
0.08 ← Теоретический заряд атома

-0.3 ← Заряд на основе уточнённой эл. плотности в РСА высокого разрешения [1].

QTAIM + IQA: Interacting Quantum Atoms

В срединной точке между атомами *нудо*-Si:
Индекс электронной делокализации, $f = 0.46$
Электронная плотность, $\rho = 0.048$ а.е.
Лапласиан эл. плотности, $\Delta\rho = 0.036$ а.е.
IQA Si1-Si5 энергия взаимодействия, $E = -0.03$ а.е.
...её обменно-корреляционная часть, $V = 170$ %.

Результат из IQA:
взаимодействие Si1-Si5
является
стибилизирующим с
признаками слабой
ковалентной связи.



BCP для чётко выраженной связи Si6-Si1:
 $f = 0.74$, $\rho = 0.077$ а.е., $\Delta\rho = -0.09$ а.е.,
 $E = -0.14$ а.е., $V = 119$ %.

Выводы

- Si_6Tip_6 — наибольшая и наисложнейшая структура исследованная в газовой фазе.
 - Молекулы размера и сложности как Si_6Tip_6 могут быть исследованы ГЭ.
 - Однако, точность и погрешность уточняемых параметров снижаются,
 - а важность вспомогательных теоретических данных сильно увеличивается.
-
- Si_6Tip_6 — синглет с закрытой электронной оболочкой, низким дирадикальным характером и слабой статической электронной корреляцией.
 - Определенно выраженные связи Si–Si имеют типичную длину.
 - Пара Si1–Si5 может быть охарактеризована как слабая ковалентная одинарная связь.
 - Таким образом, это самая длинная связь Si–Si определенная в газовой фазе.