

# $\text{Si}_6\text{Tip}_6$

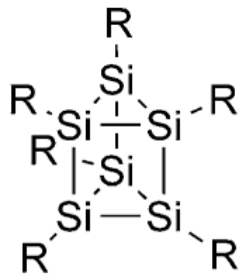
Экспериментальное и теоретическое  
исследование самой большой и сложной  
молекулярной структуры в газовой фазе

Юрий В. Вишневский

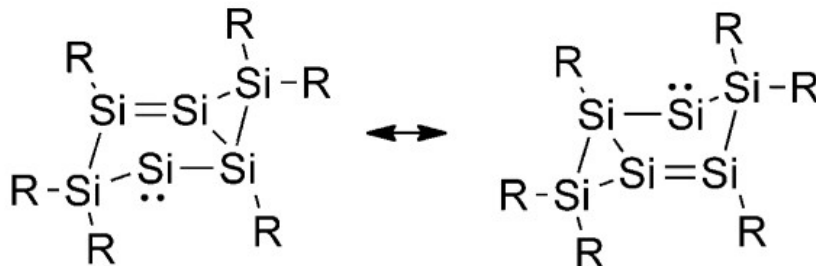
Билефельдский Университет

2024

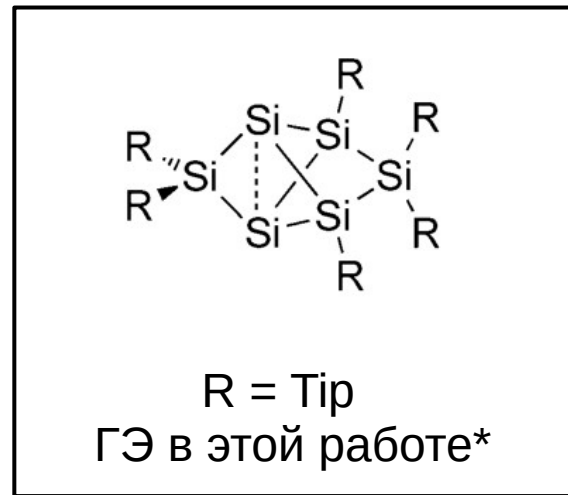
# Стабильные изомеры $\text{Si}_6\text{R}_6$



R = Dip = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



R = Tip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>



R = Tip  
ГЭ в этой работе\*

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

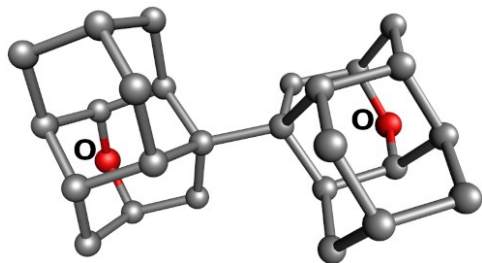
K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science*, 327 (2010) 564.

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:



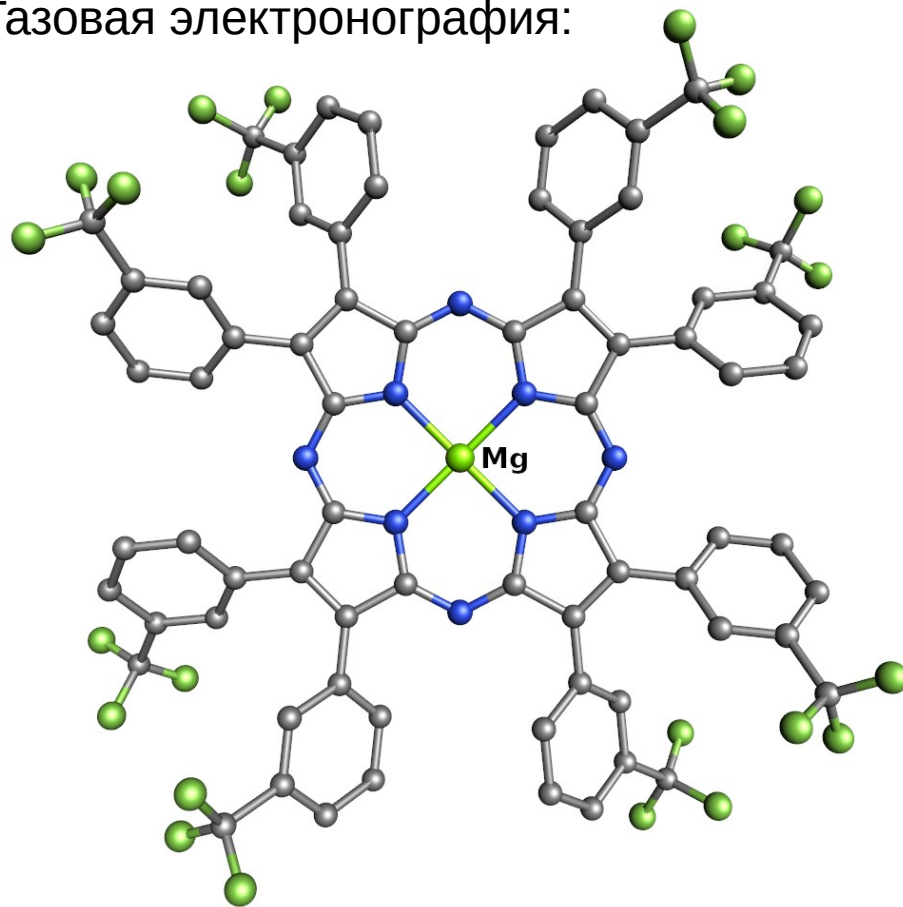
[1]: 378 amu,  $r = 9.7 \text{ \AA}$ ,  $C_2$ , Степ.Св. = 91

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

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

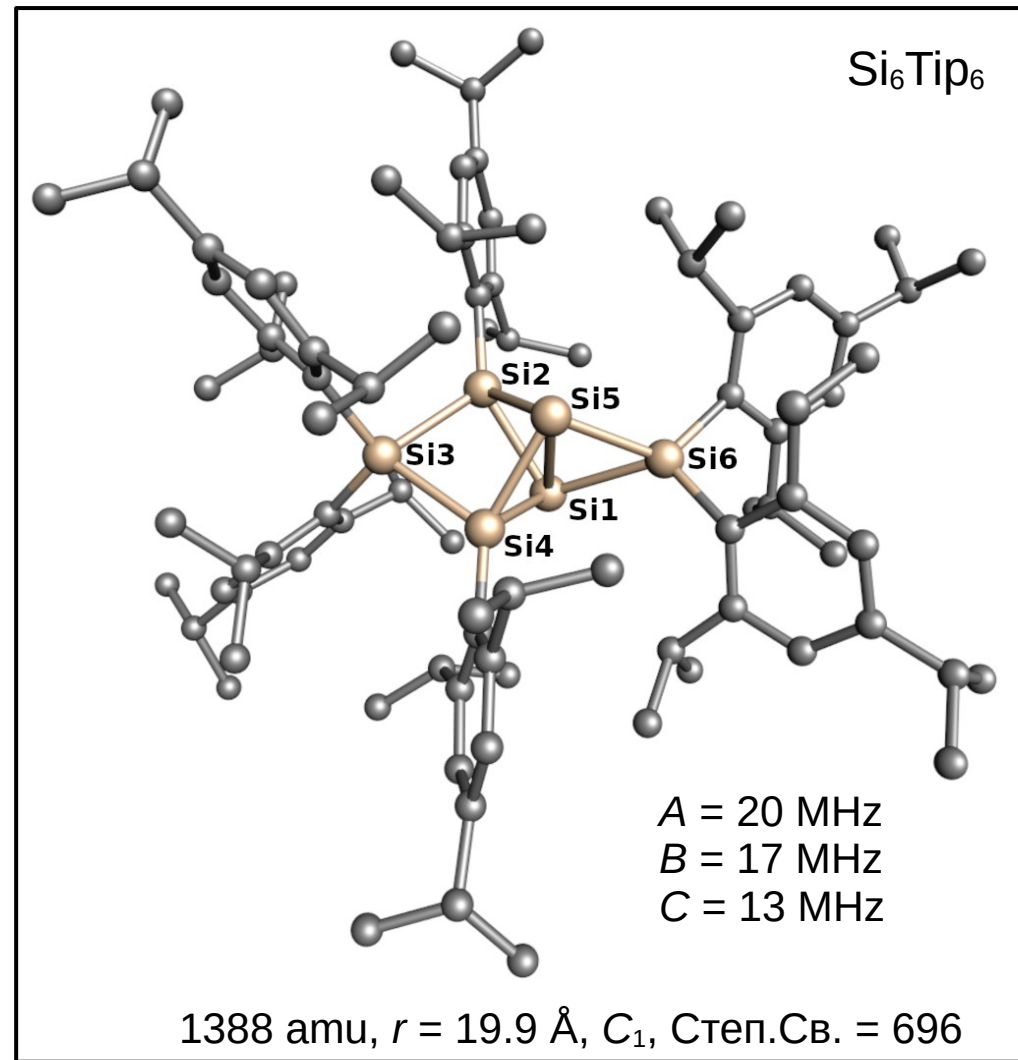
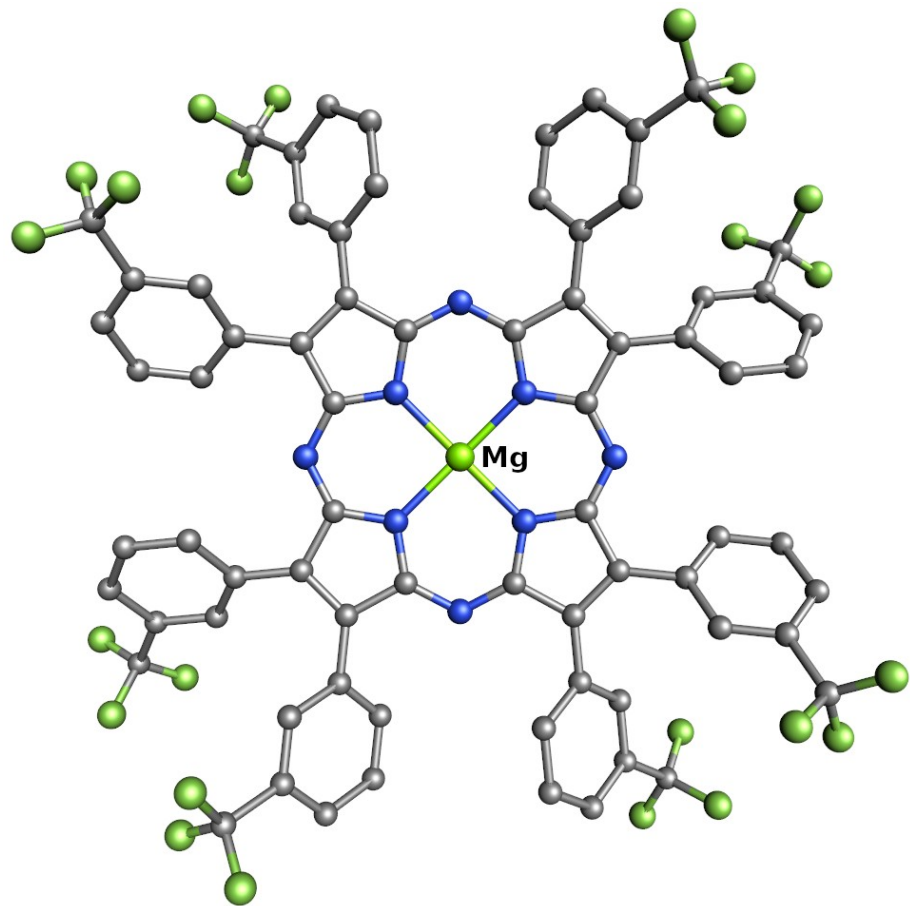
[2] Yu. Zhabanov et al., *J. Mol. Struct.*, 1092 (2015) 104.

Газовая электронография:

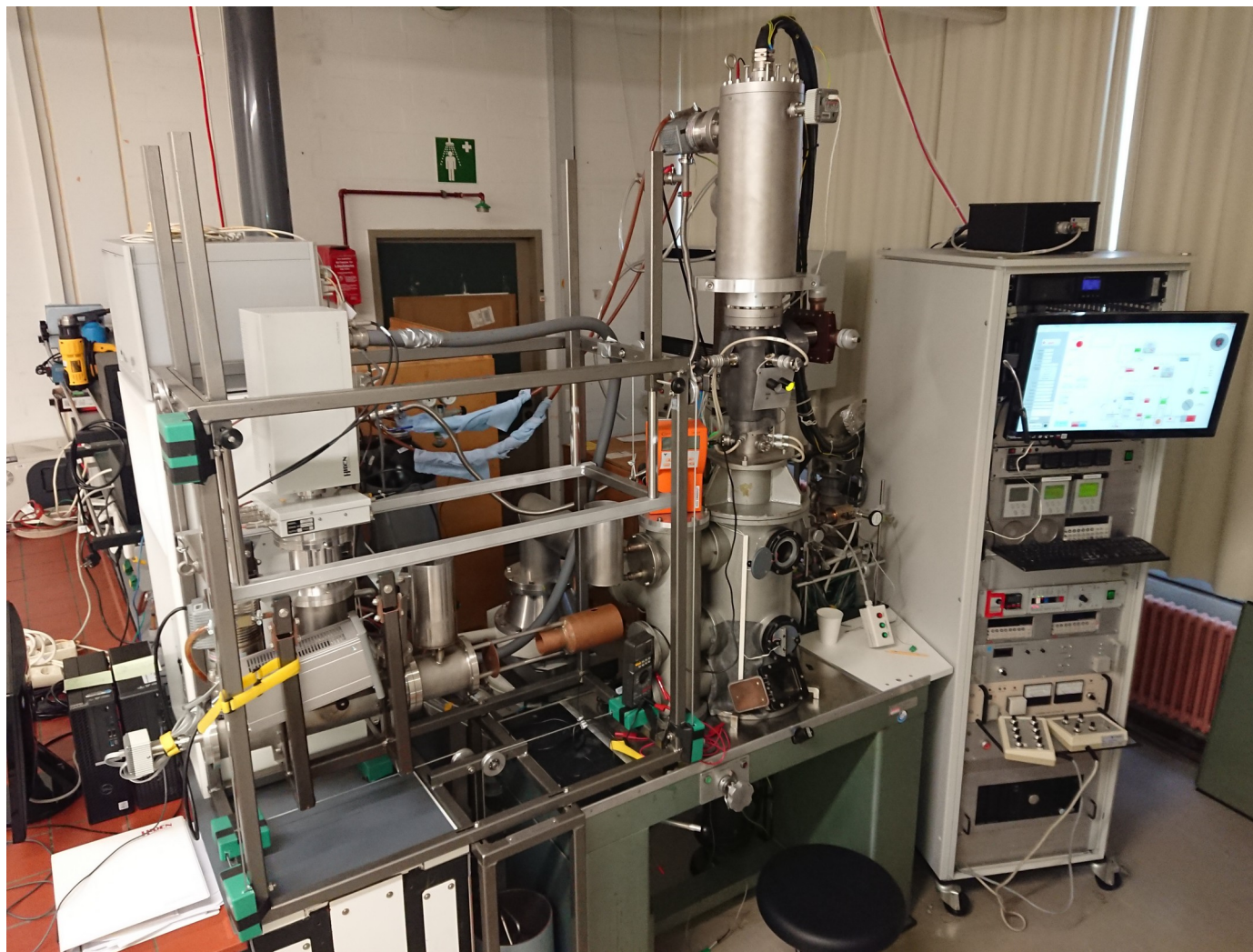


[2]: 1488 amu,  $r = 18.4 \text{ \AA}$ ,  $D_4$ , Степ.Св. = 50

# $\text{Si}_6\text{Tip}_6$ еще больше и сложнее!



# ГЭ @ Билефельд: Дифрактометр + масс-спектрометр

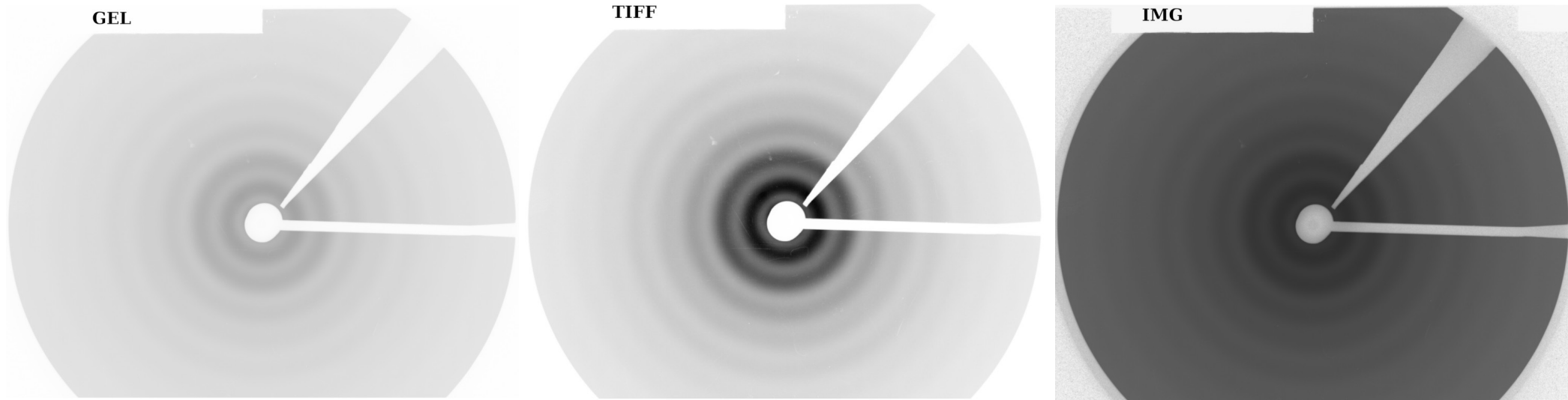


# ГЭ @ Билефельд: IP сканер Amersham Typhoon



# Amersham Typhoon: типы кодирования интенсивности

Разное кодирование одной и той же дифракционной картины (на примере  $\text{CCl}_4$ ):

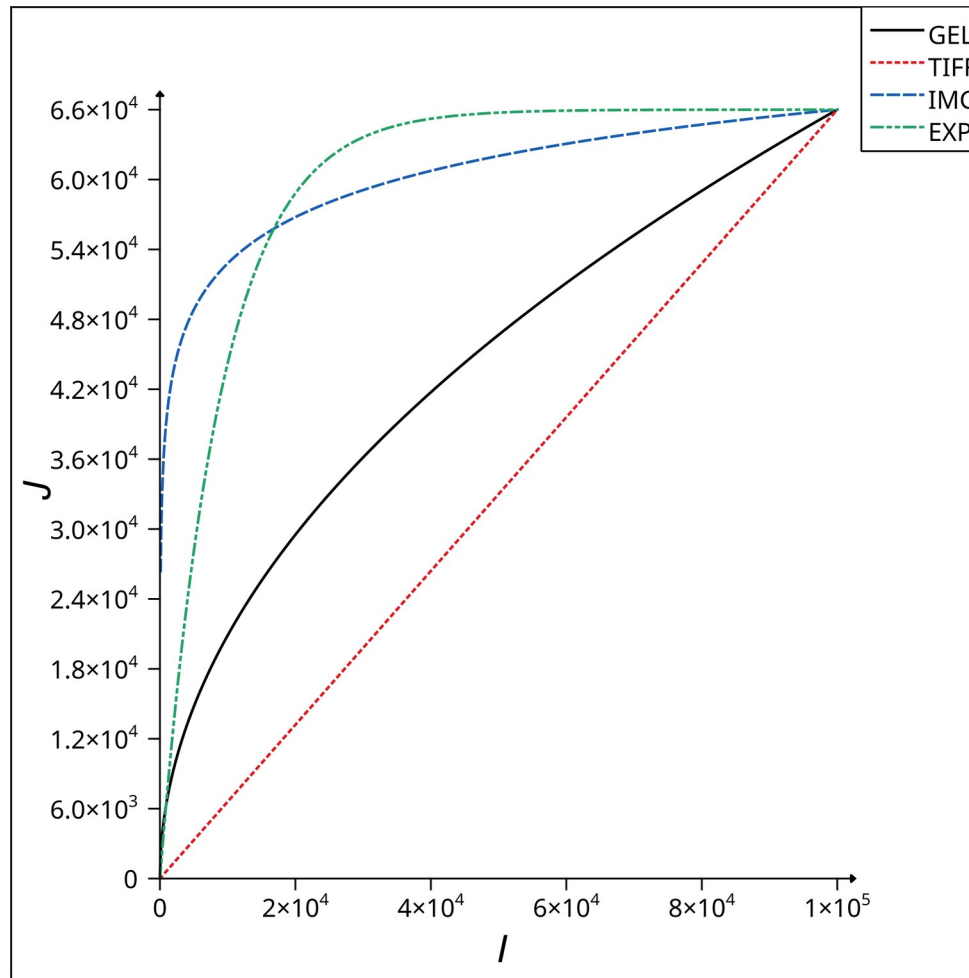


$$J_{\text{GEL}} = 65535 \times \sqrt{\frac{I}{100000}}$$

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

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

# Amersham Typhoon: типы кодирования

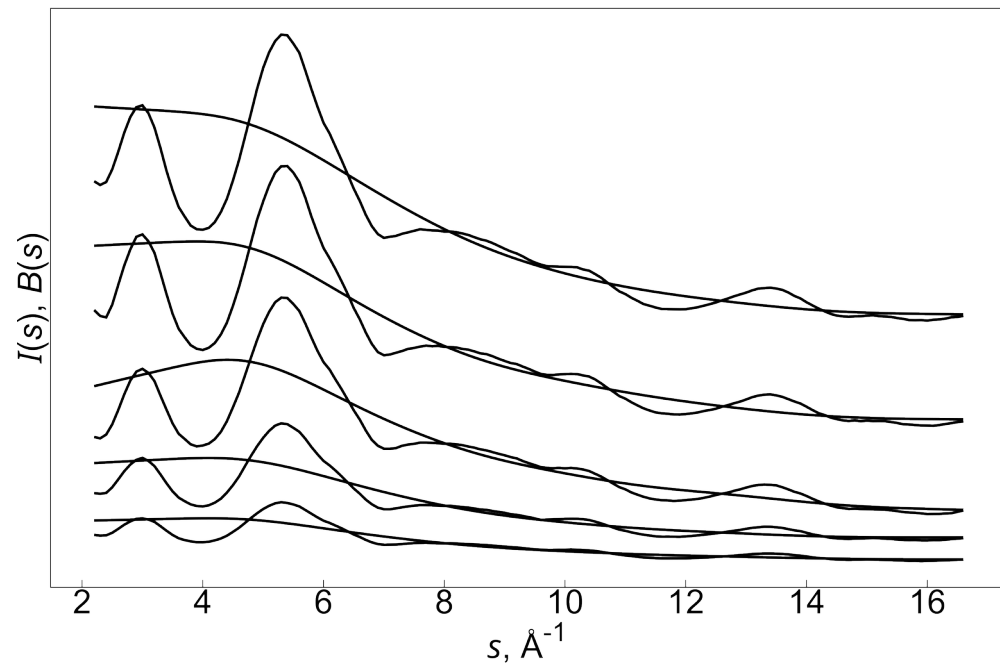
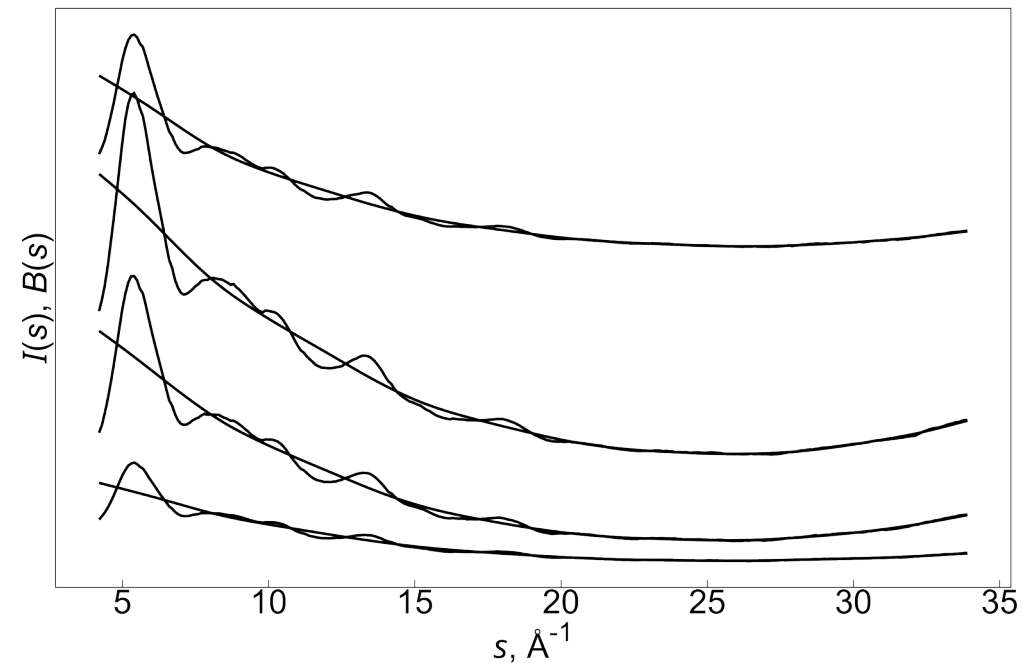




# Максимально подробная документация эксперимента!

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	$8 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-7}$
$P_{MS,bgr}^e$ , mbar	$7 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^{-8}$
Substance Si <sub>6</sub> Tip <sub>6</sub>		
$N_{pattern}^f$	4/4	6/6
$I_{ED}^g$ , $\mu A$	0.6	0.6
$T_{noz}^h$ , K	643(2)	647(2)
$P_{ED,res}^i$ , mbar	$9 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-6}$
$P_{ED,samp}^j$ , mbar	not determined	not determined
$P_{MS,res}^k$ , mbar	$2 - 4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$
$t^l$ , sec	1–120	15–25
$s^m$ , $\text{\AA}^{-1}$	4.2–33.9	2.2–16.6
$\Delta s^n$ , $\text{\AA}^{-1}$	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 <sub>4</sub>		
$N_{pattern}^f$	2	5
$T_{noz}^h$ , K	297(2)	297(2)
$N_{BGL}^o$	4	3
$\lambda^q$ , $\text{\AA}$	0.048887	0.048871
$\sigma_{\lambda}^r$ , $\text{\AA}$	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

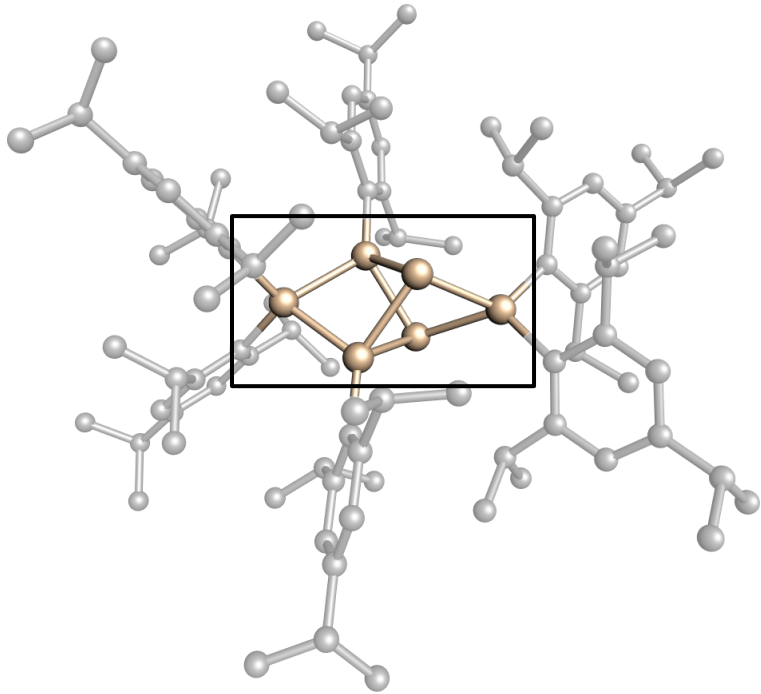
# Si<sub>6</sub>TiP<sub>6</sub>: ГЭ интенсивности



Выравнивание полных интенсивностей обязательно!

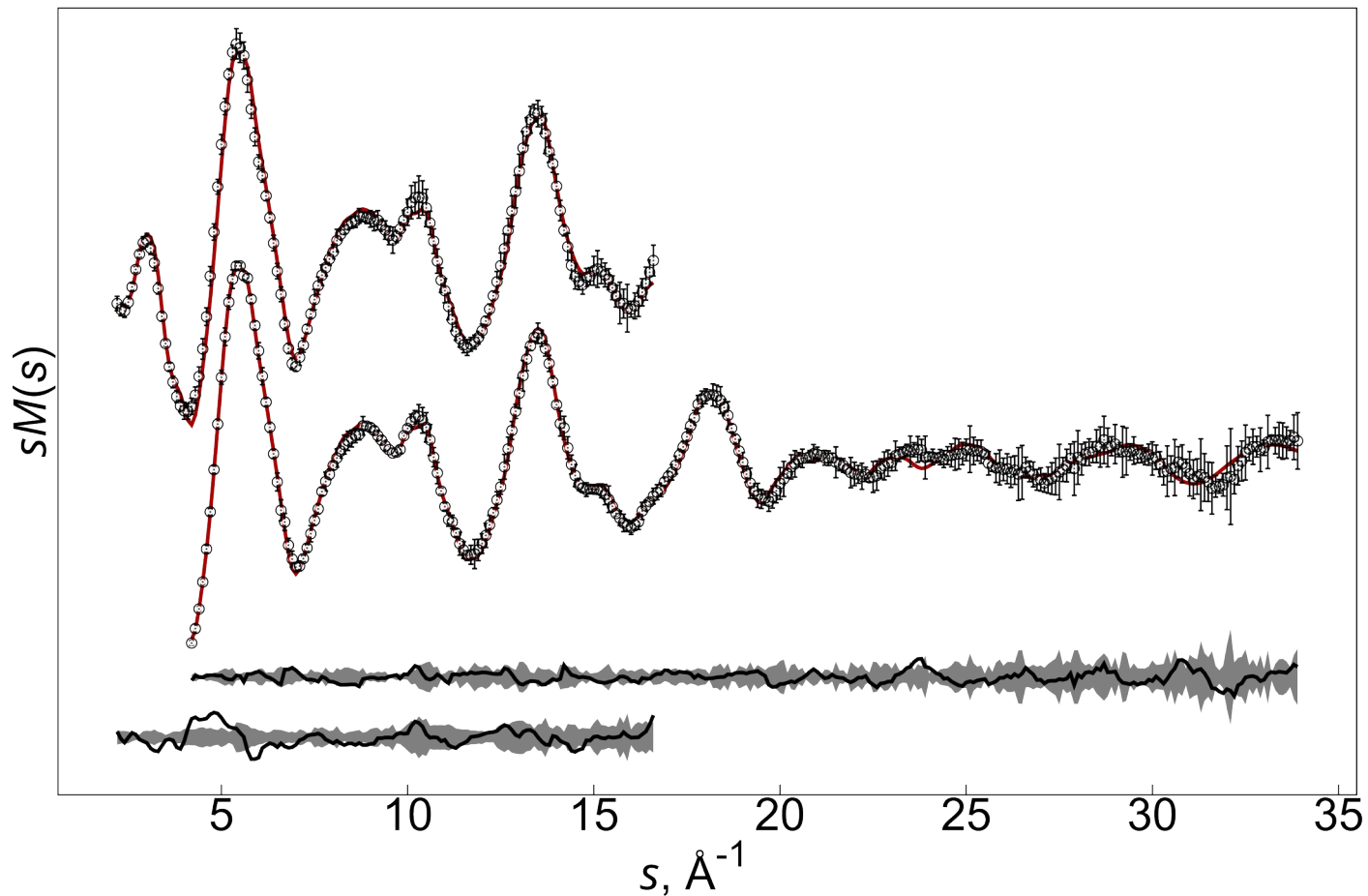
# Si<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>: уточнение структуры

Основные принципы:



- 1) Уточнение геометрии в декартовых координатах.
- 2) Регуляризация во внутренних координатах.
- 3) Слабая регуляризация геометрии Si<sub>6</sub>, 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.

# Si<sub>6</sub>TiP<sub>6</sub>: $sM(s)$ интенсивности

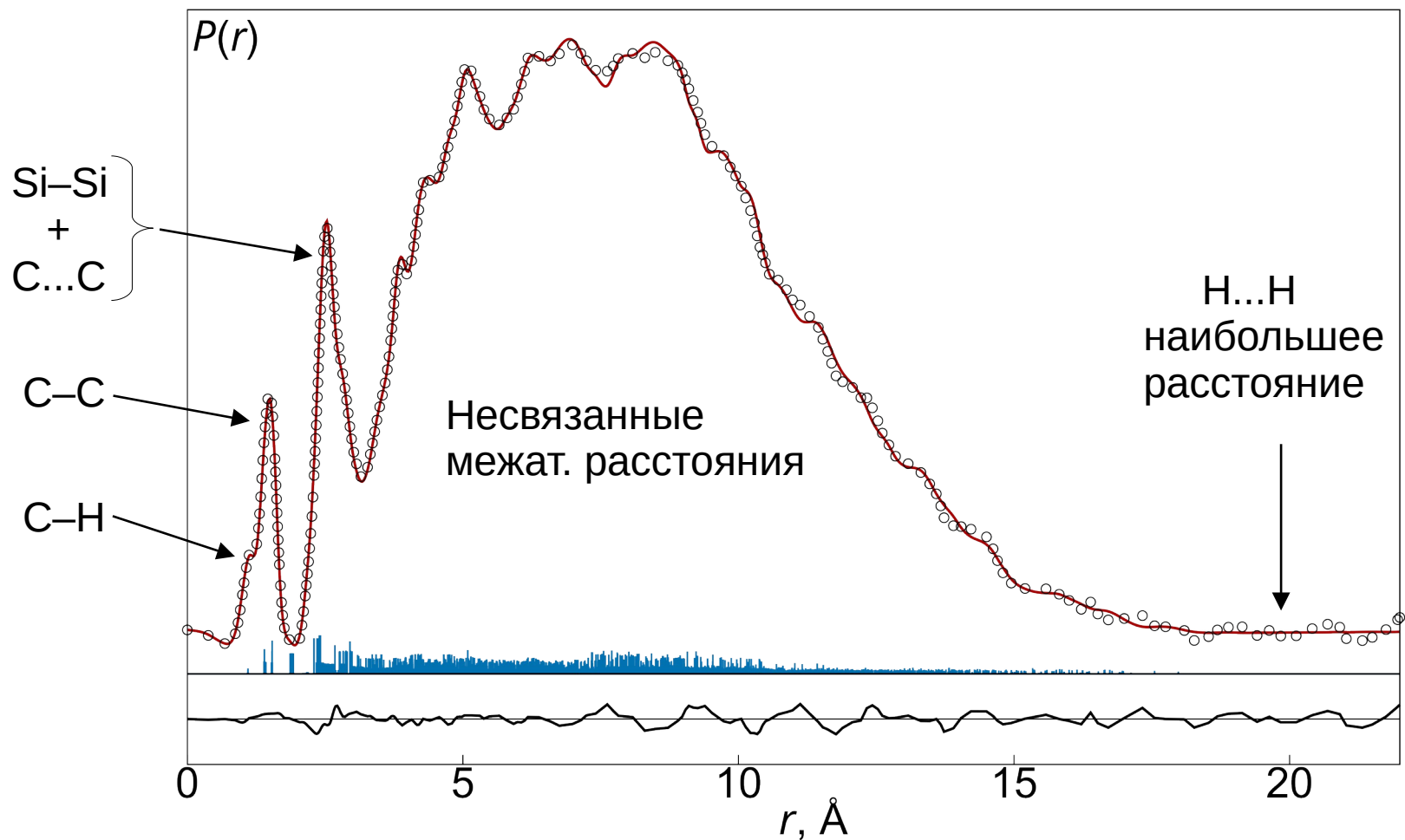


После уточнения:  
 $wR_{\text{str}} = 7.2 \%$

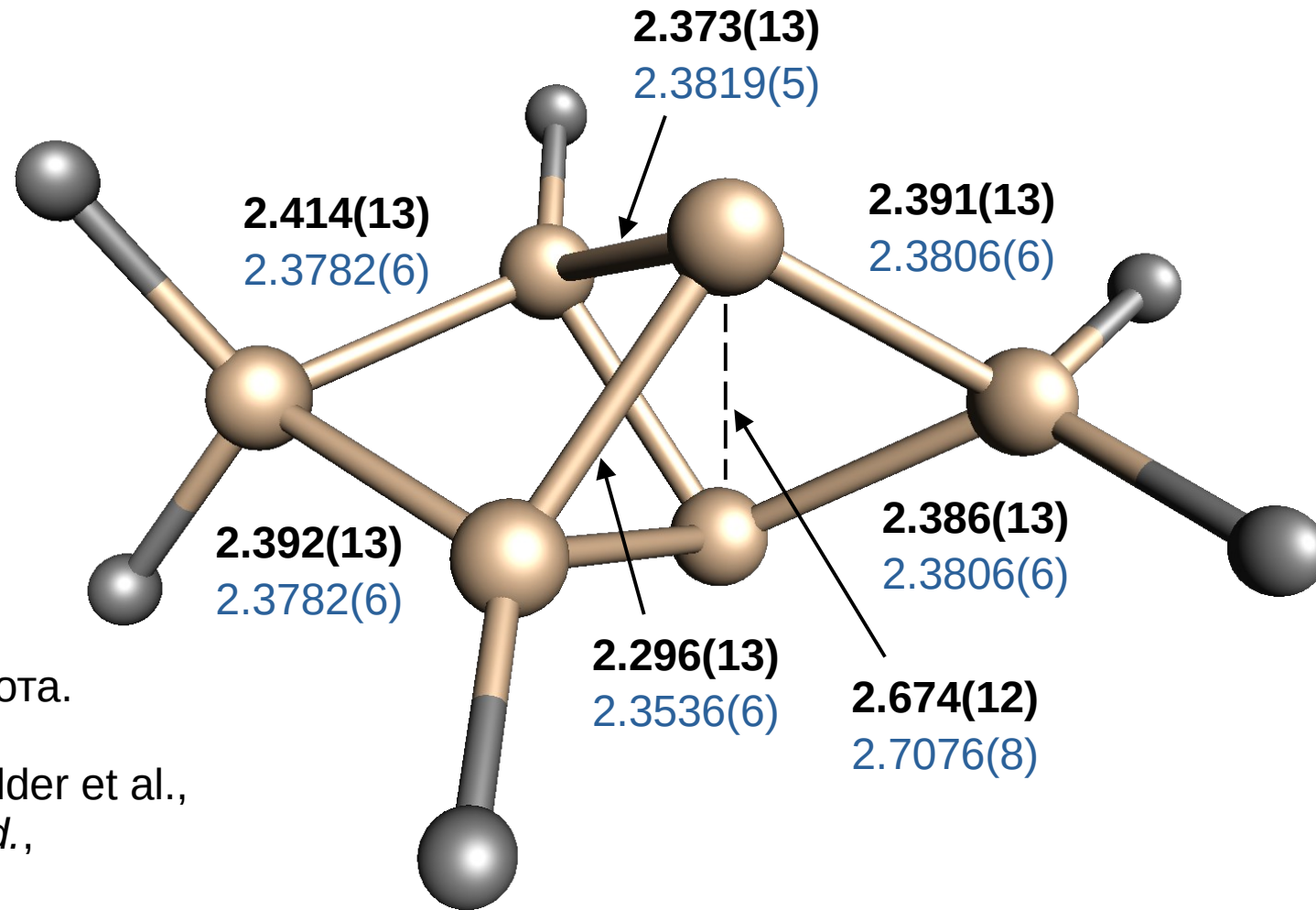
Для сравнения:  
 $wR_{\text{exp}} = 2.5 \%$

Использование реалистичных экспериментальных погрешностей для взвешивания в МНК!

# Si<sub>6</sub>Tip<sub>6</sub>: ГЭ кривые радиального распределения



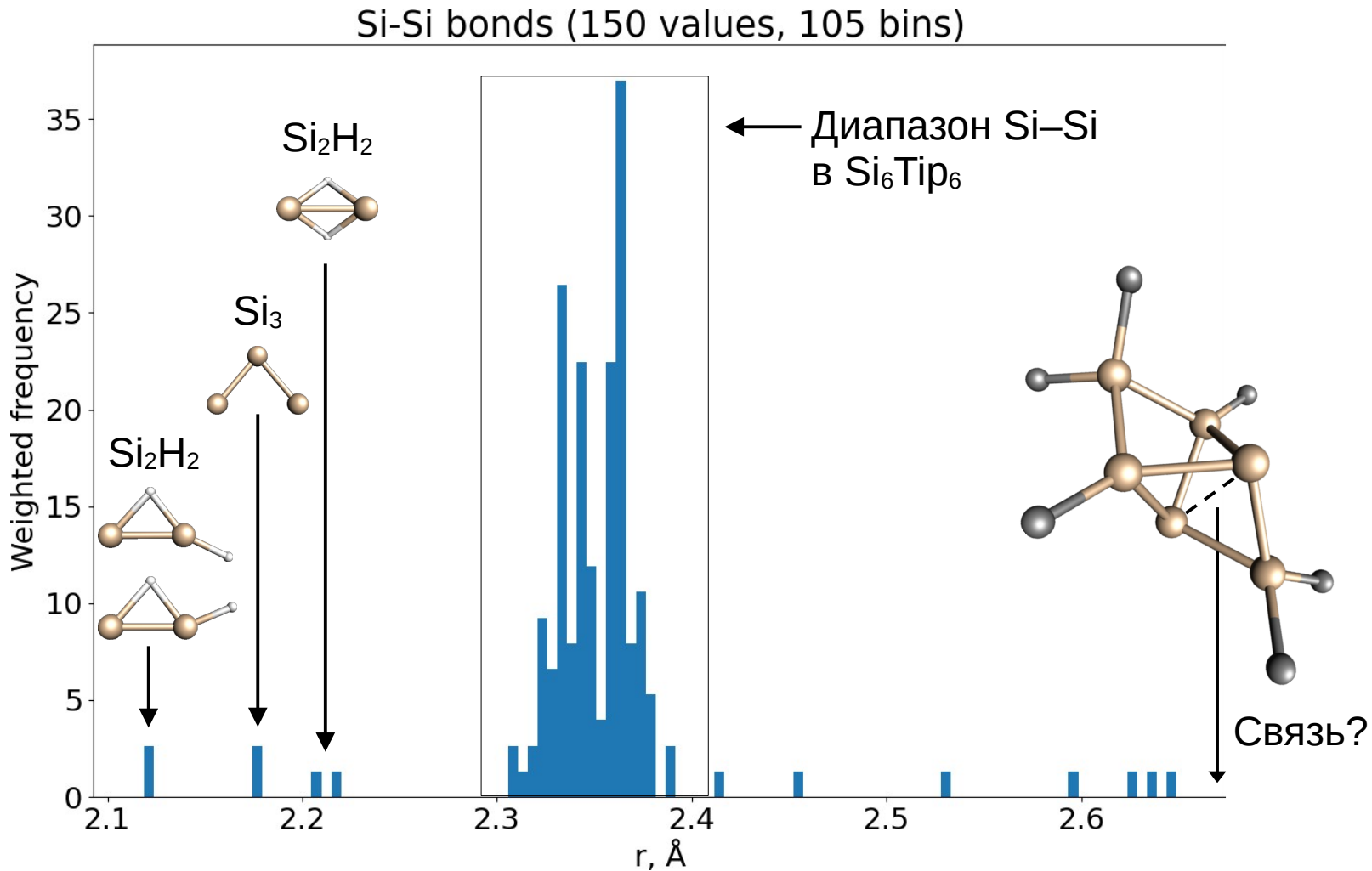
# Si<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>: структура фрагмента Si<sub>6</sub>



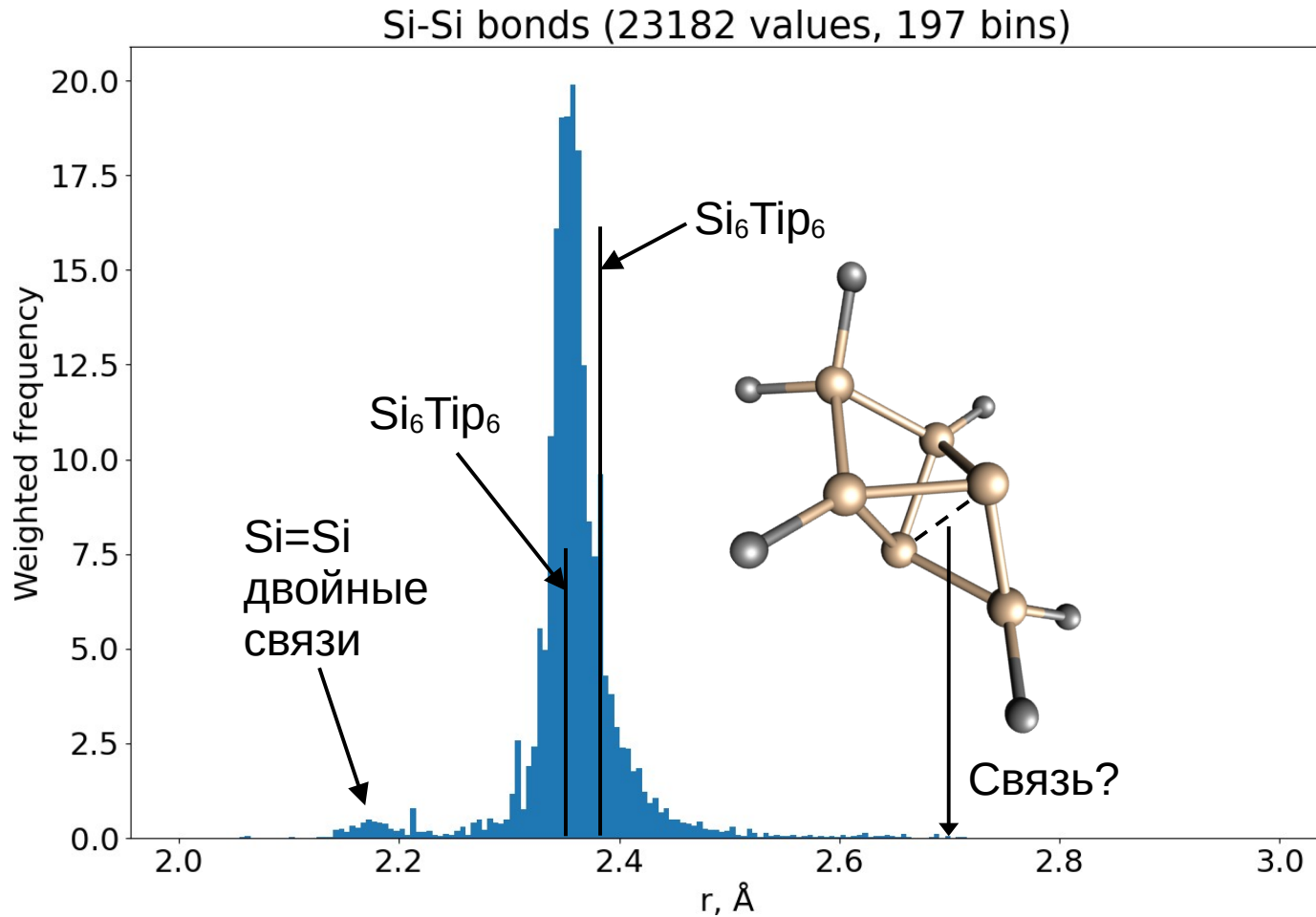
ГЭ  $r_a$  [Å] данная работа.

PCA  $r_\alpha$  [Å] К. Abersfelder et al.,  
*Angew. Chem. Int. Ed.*,  
50 (2011) 7936.

# Связи Si–Si в газовой фазе: MOGADOC 2024

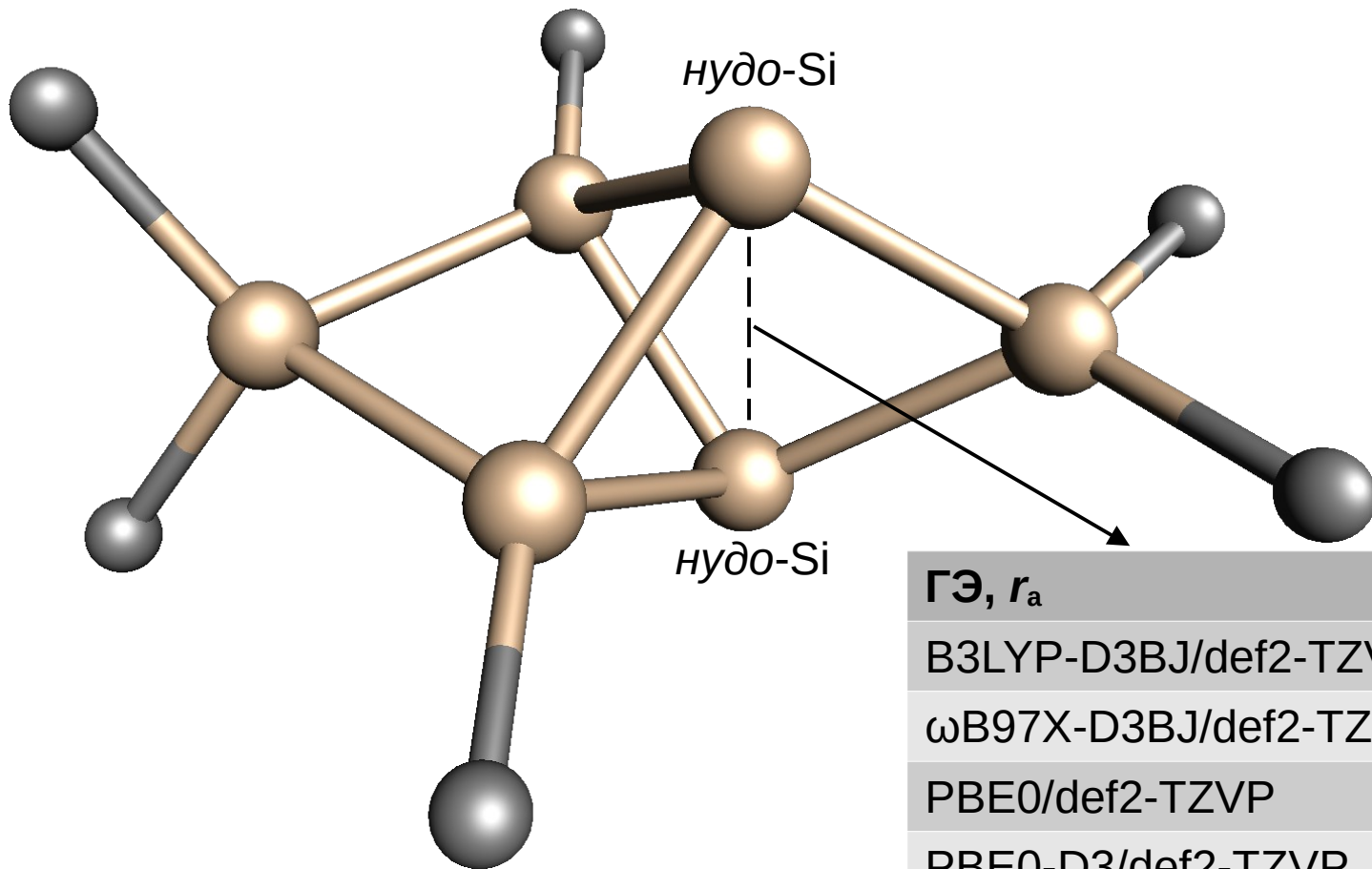


# Связи Si–Si в кристаллах: CSD 2024





# Осторожно, теоретические структуры!



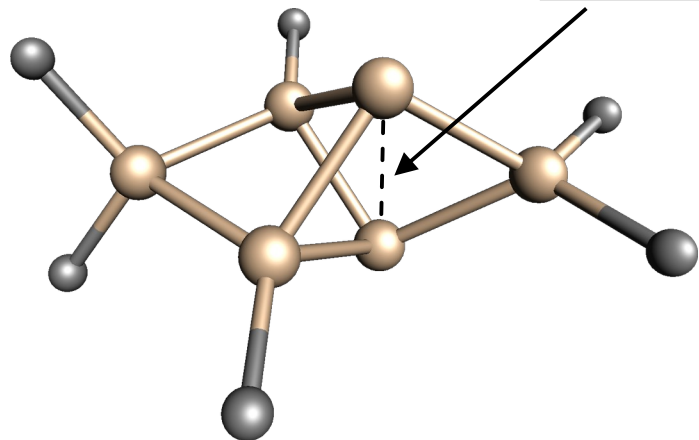
<b><math>\Gamma_3, r_a</math></b>	<b>2.674(12)</b>
B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	2.799
$\omega$ B97X-D3BJ/def2-TZVP	2.785
PBE0/def2-TZVP	2.595
PBE0-D3/def2-TZVP	2.626
PBE0-D3BJ/def2-TZVP	2.665

# Электронная структура $\text{Si}_6\text{Ti}_6$

(на основе геометрии из ГЭ)

# Si<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>: электронные решения

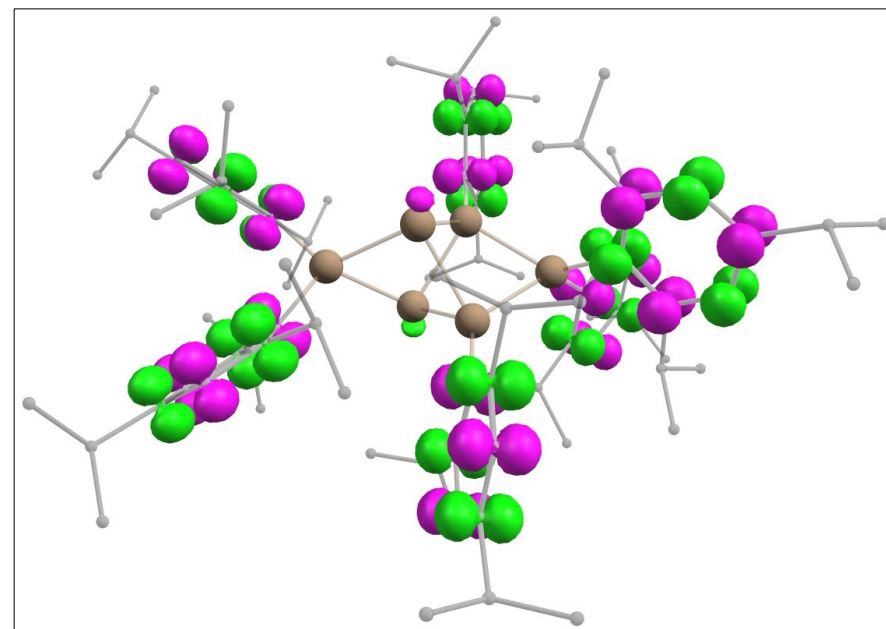
2.639 Å	1-ый RKS-синглет, PBEh-3c
2.940 Å	1-ый UKS-триплет, +45 ккал/моль, PBEh-3c



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

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):  $y = 53 \%$

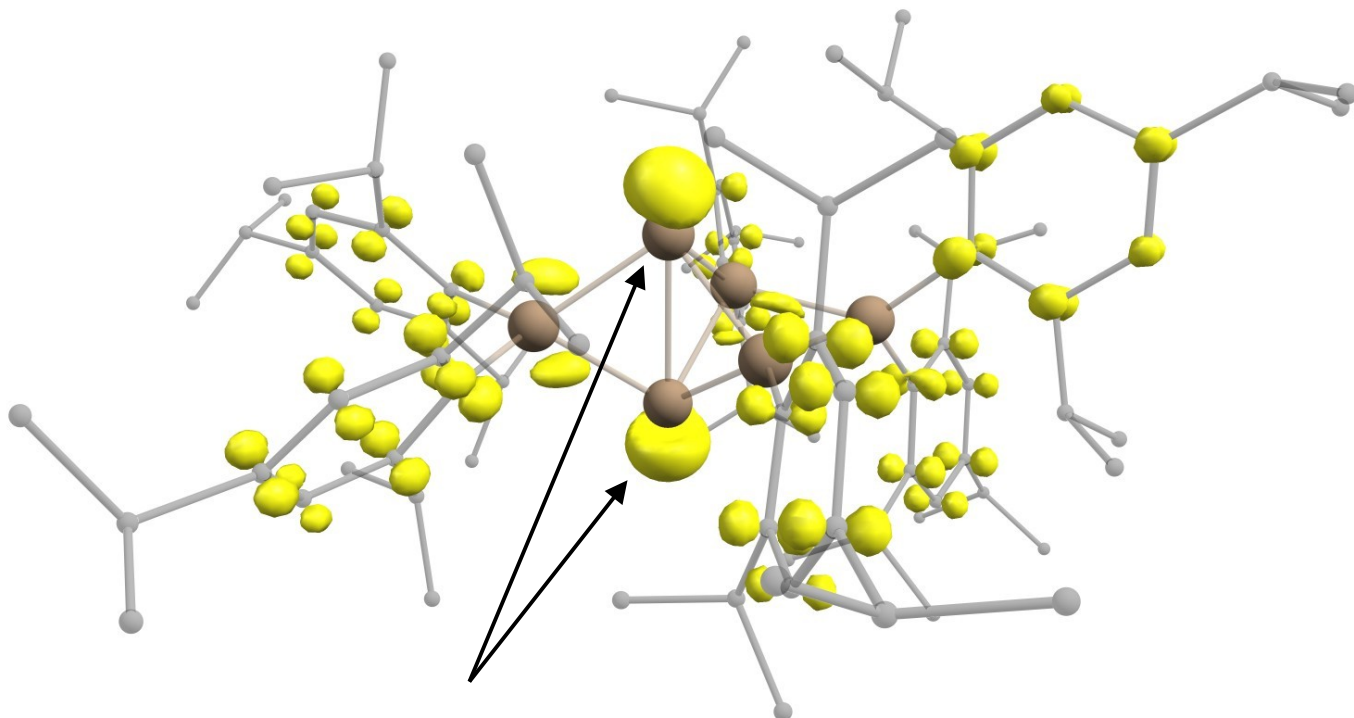
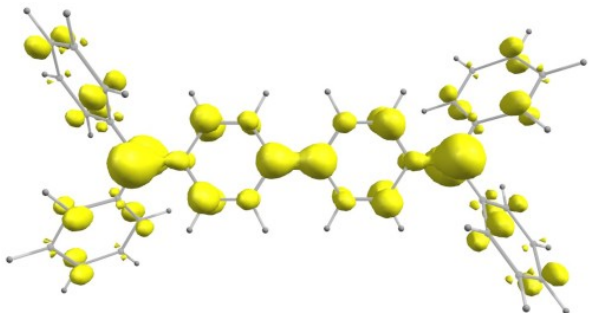
# FOD: Fractional Occupation number weighted Density

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:

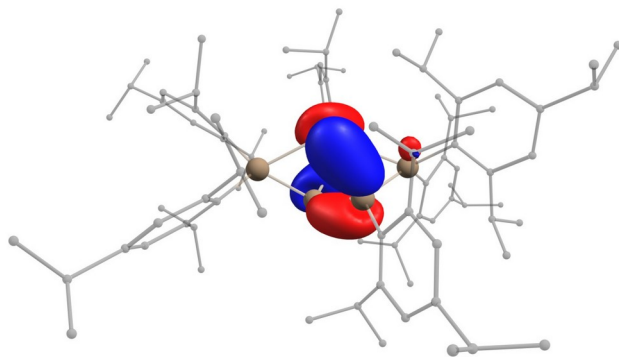
C. A. Bauer et al.,

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

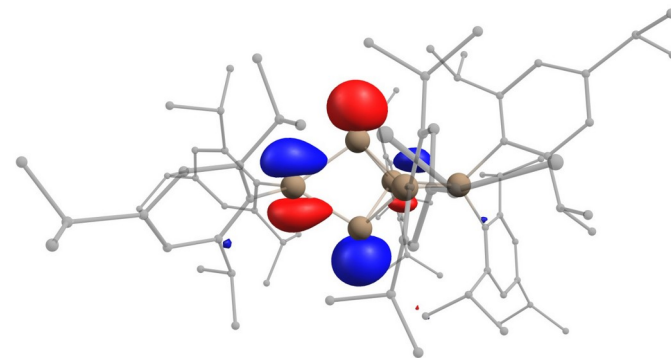
# Граничные орбитали (теория функционала плотности)

RKS-PBE0/def2-TZVP  
канонические орбитали:

Проблема с локализацией.

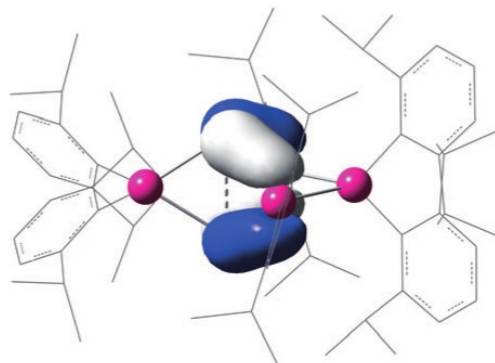


ВЗМО (-5.59 эВ)

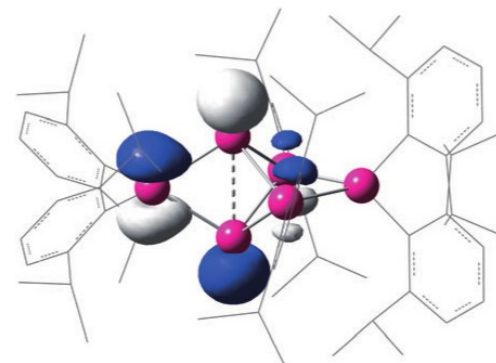


НВМО (-1.73 эВ)

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

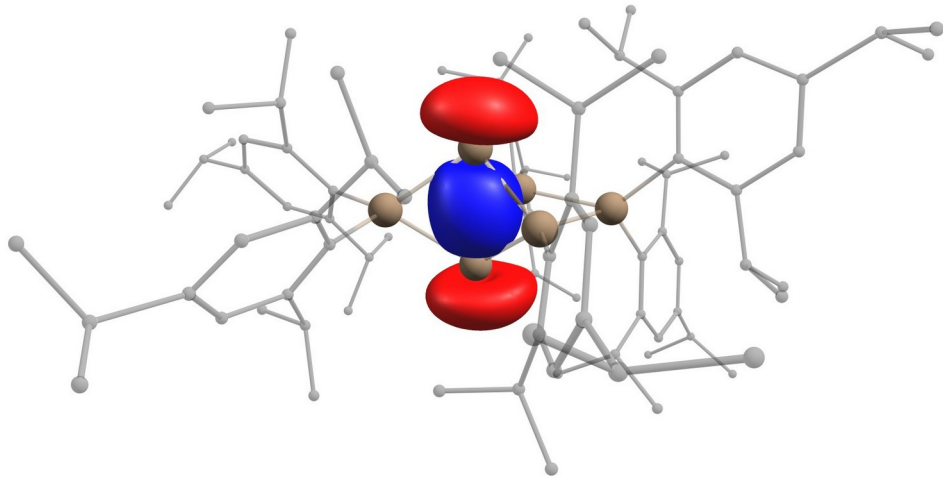


HOMO

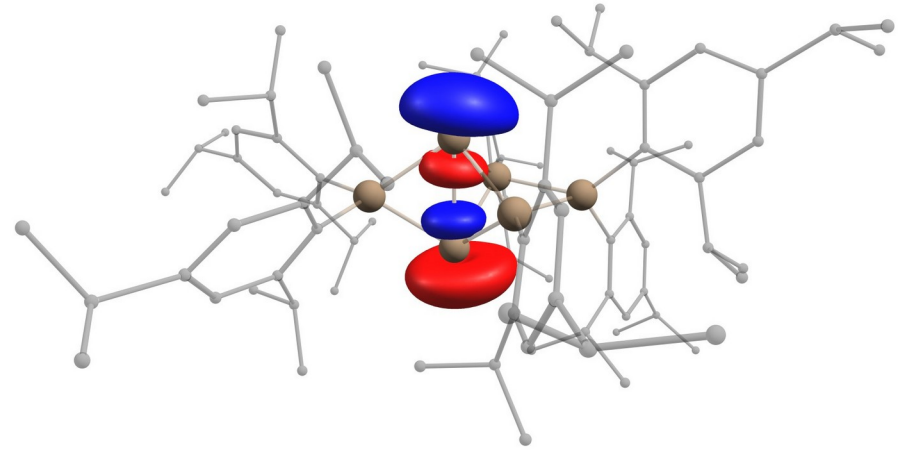


LUMO

# NBO: натуральные связевые орбитали



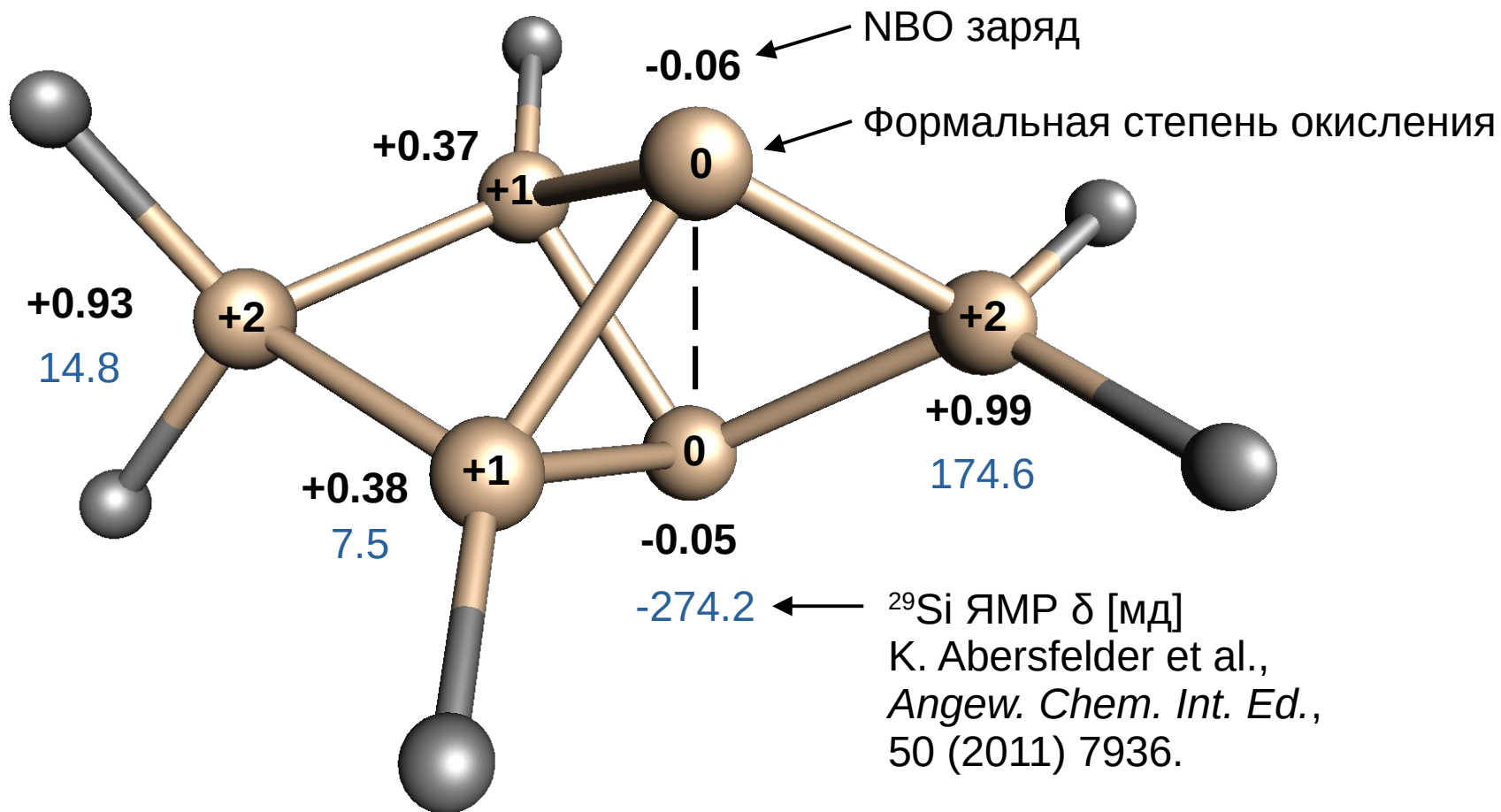
$\sigma(\text{Si1-Si5})$  [1.75 e]



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

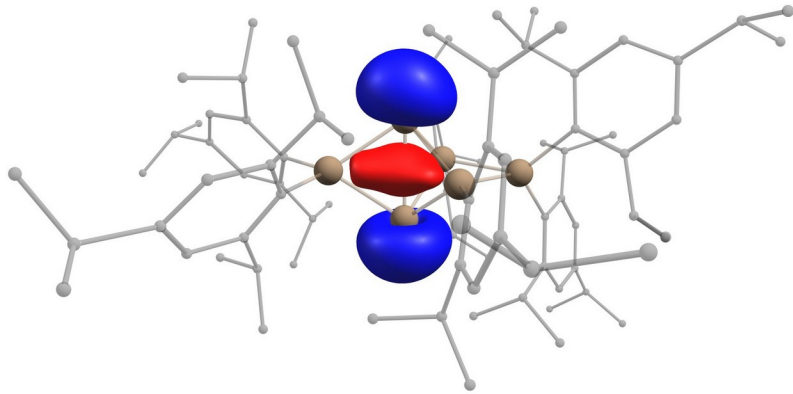
- *нудо*-Si связаны: Si1–Si5
- Индекс Виберга для (Si1–Si5): 0.60
- Сильные взаимодействия  $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si1-Si5})$

# NBO: натуральные атомные заряды

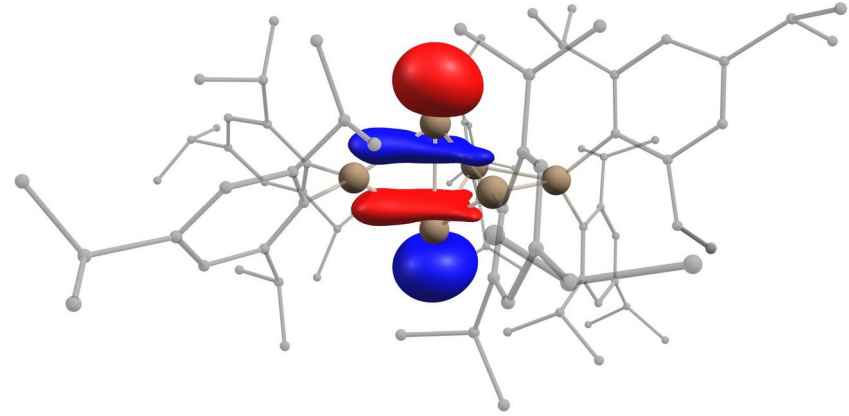


# CASSCF: Complete Active Space SCF

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



V3MO (1.89 e)



HBMO (0.12 e)

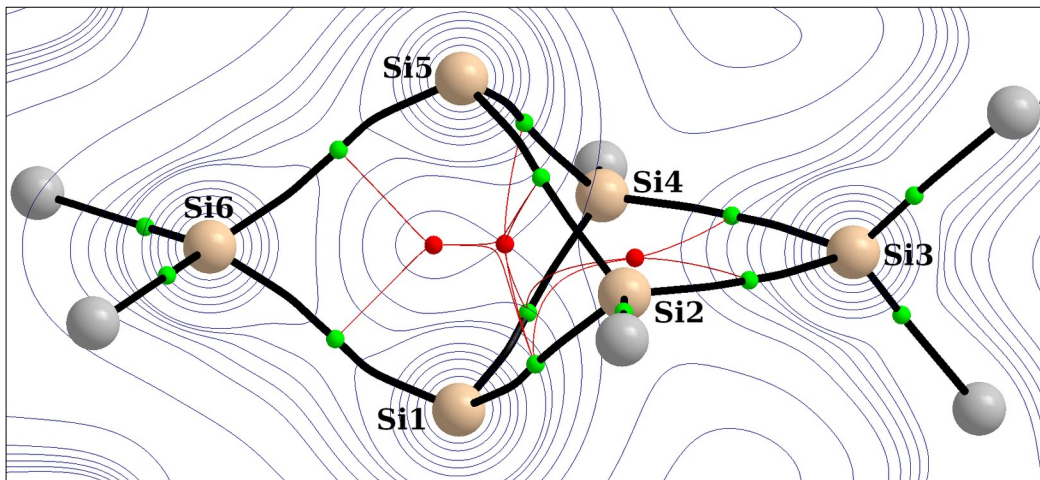
- Решение: 93% “222000”, 5% “220200”
- Порядок связи по Лёвдину для Si1–Si5: 0.75
- Дирадикальный характер  $\beta = 11\%$



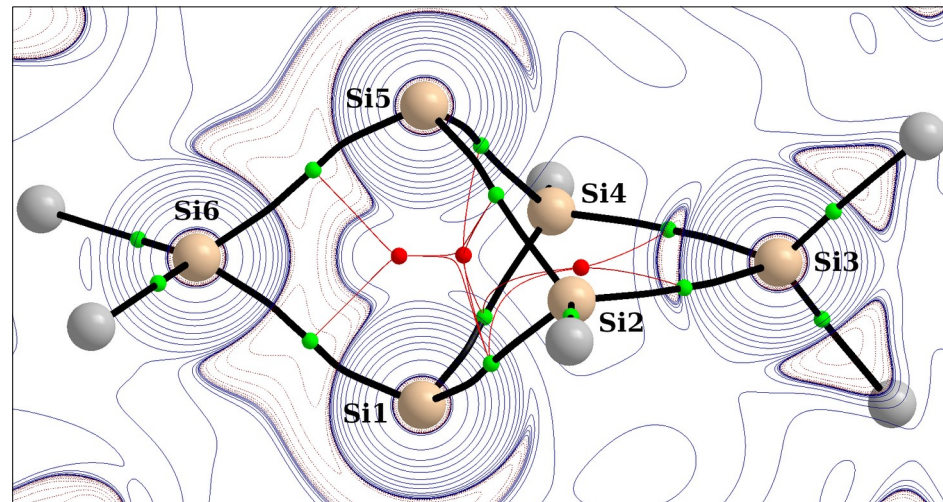
# QTAIM: Quantum Theory of Atoms In Molecules

RKS-PBE0/def2-TZVP:

Электронная плотность

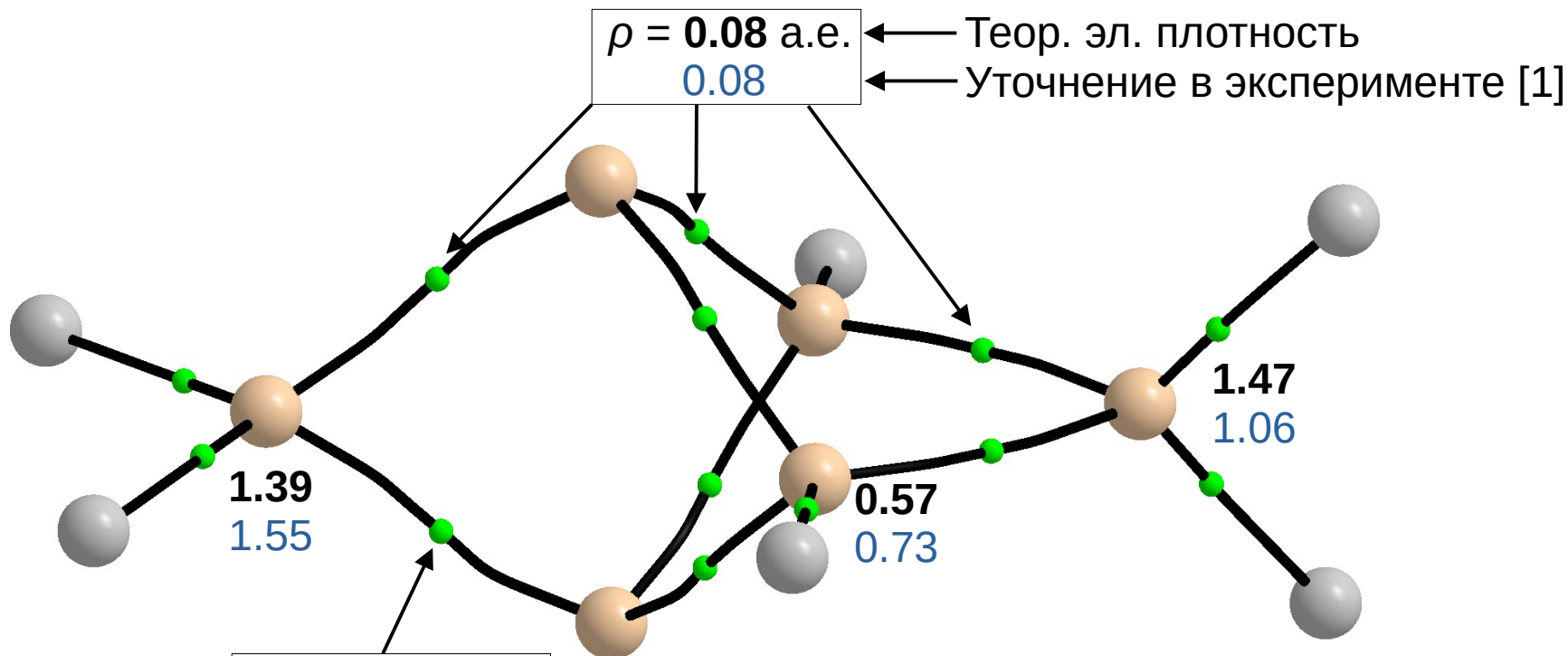


Лапласиан электронной плотности



- 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).

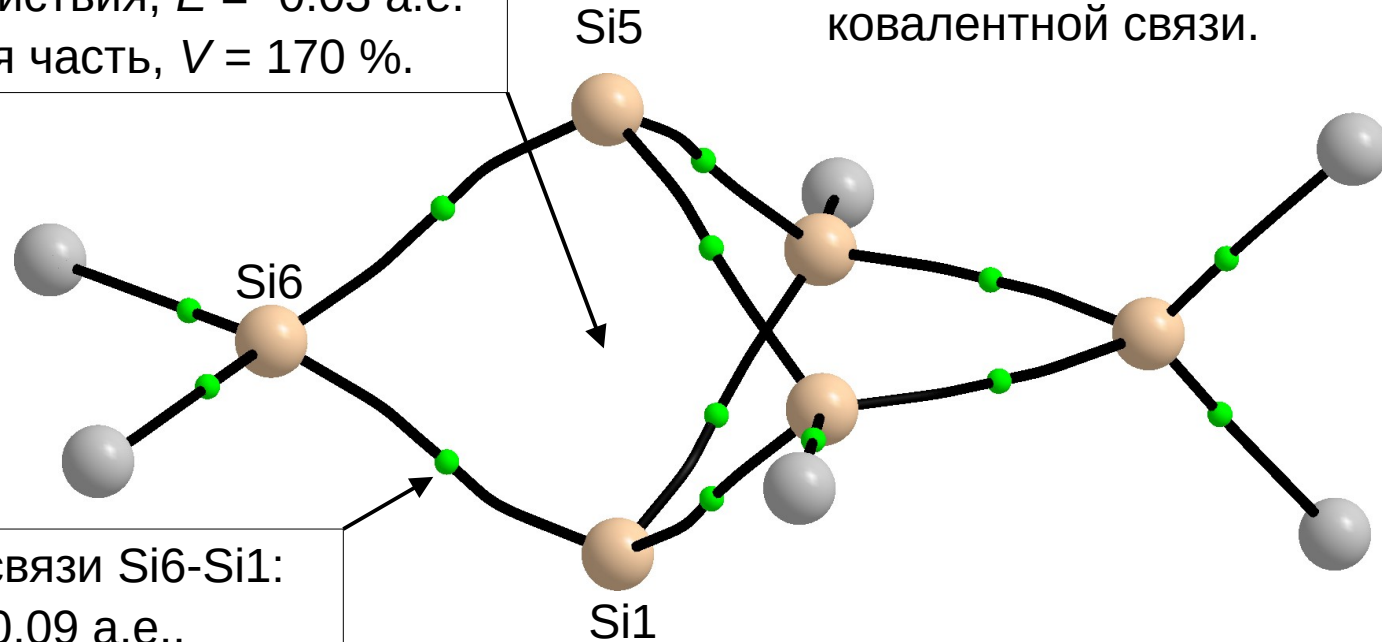
# QTAIM: теория и эксперимент



# 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

- $\text{Si}_6\text{Ti}_6$  — наибольшая и наисложнейшая структура исследованная в газовой фазе.
  - Молекулы размера и сложности как  $\text{Si}_6\text{Ti}_6$  могут быть исследованы ГЭ.
  - Однако, точность и погрешность уточняемых параметров снижаются,
  - а важность вспомогательных теоретических данных сильно увеличивается.
- 
- $\text{Si}_6\text{Ti}_6$  — 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.