

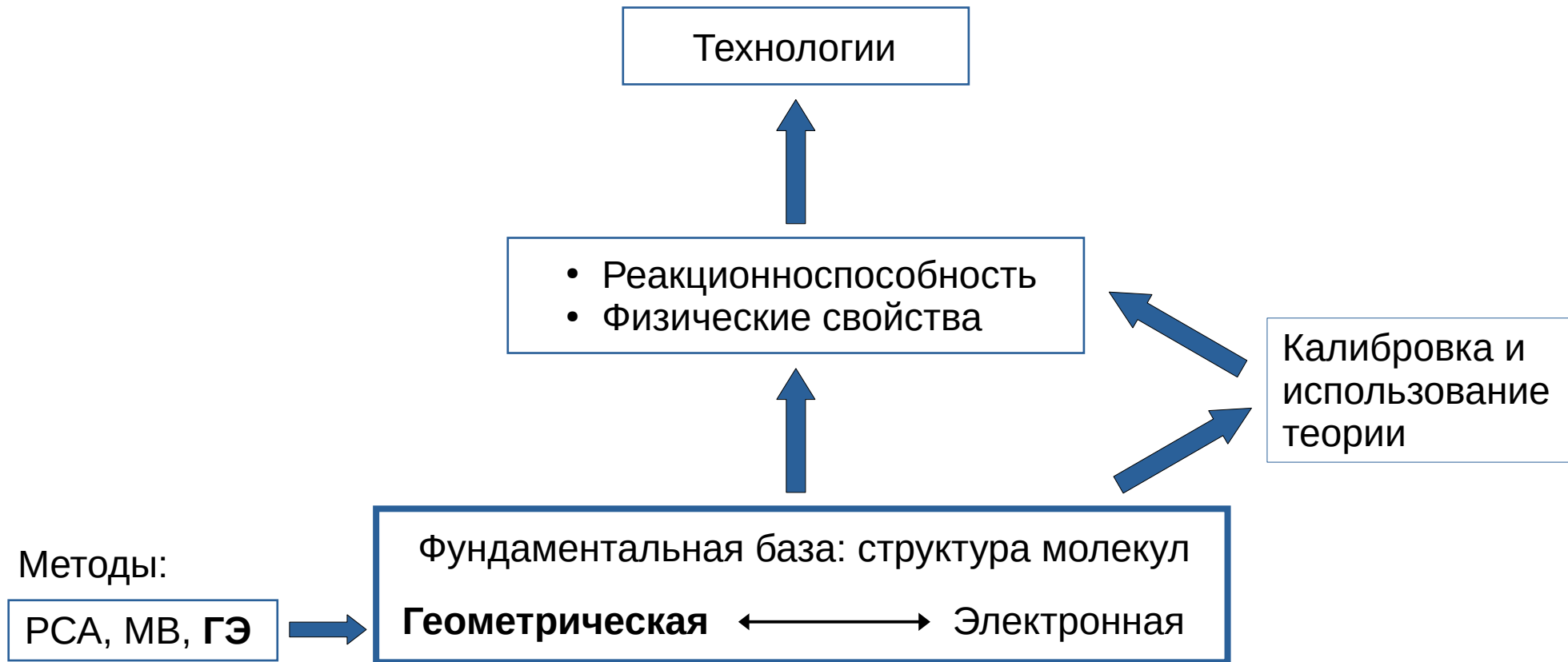
Структурный анализ некоторых соединений и развитие методики в Билефельде

Юрий В. Вишневский

Билефельдский Университет

Май 2025

Мотивация: зачем все это нужно?

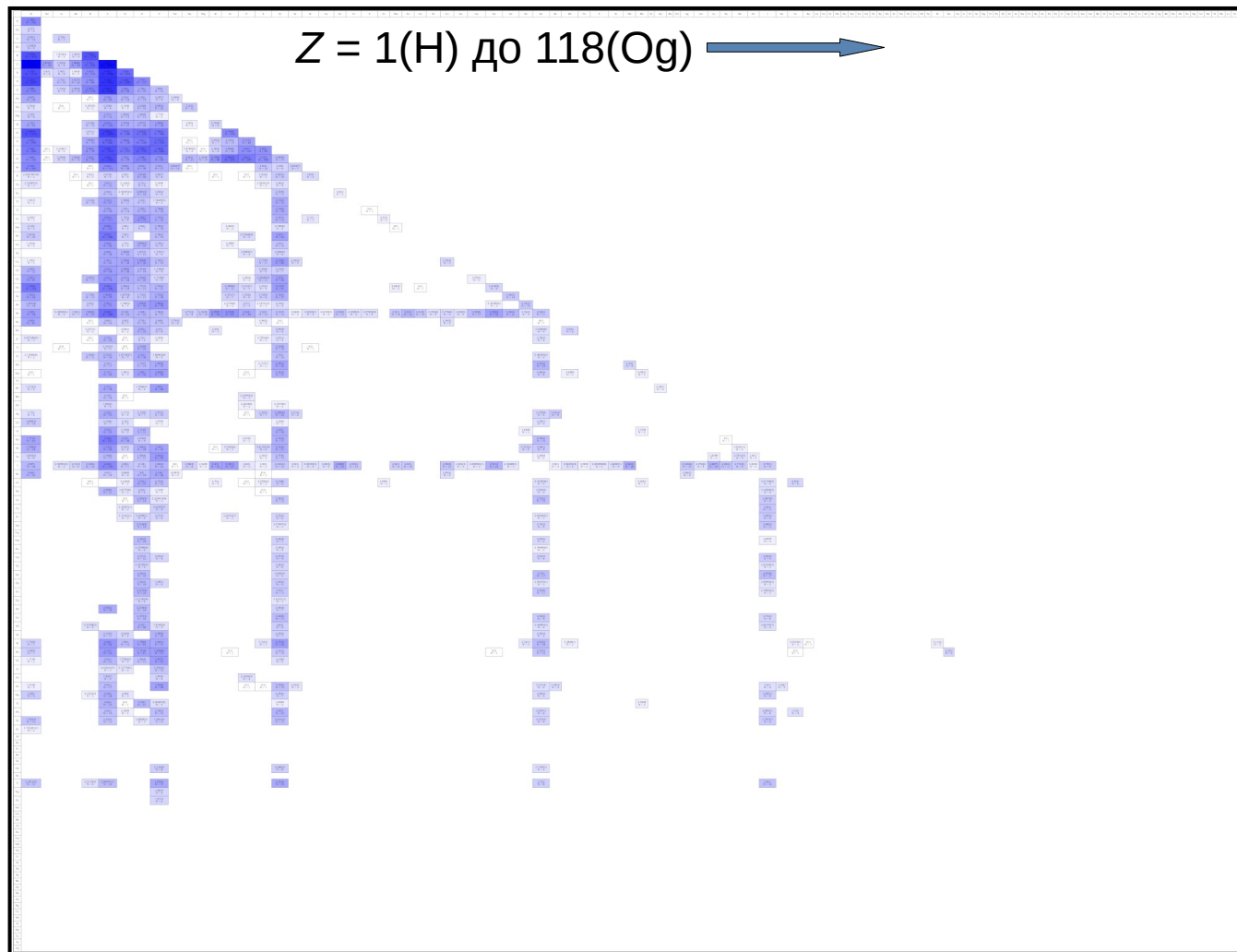


Свободные молекулы: что уже известно

Карта длин связей
из базы данных
MOGADOC
за все время

Н до Og
↓

Z = 1(H) до 118(Og) →

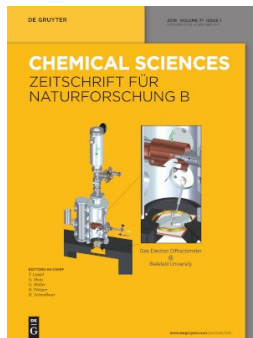


Вывод: известно
относительно немного,
нужно больше данных!

ГЭ эксперимент

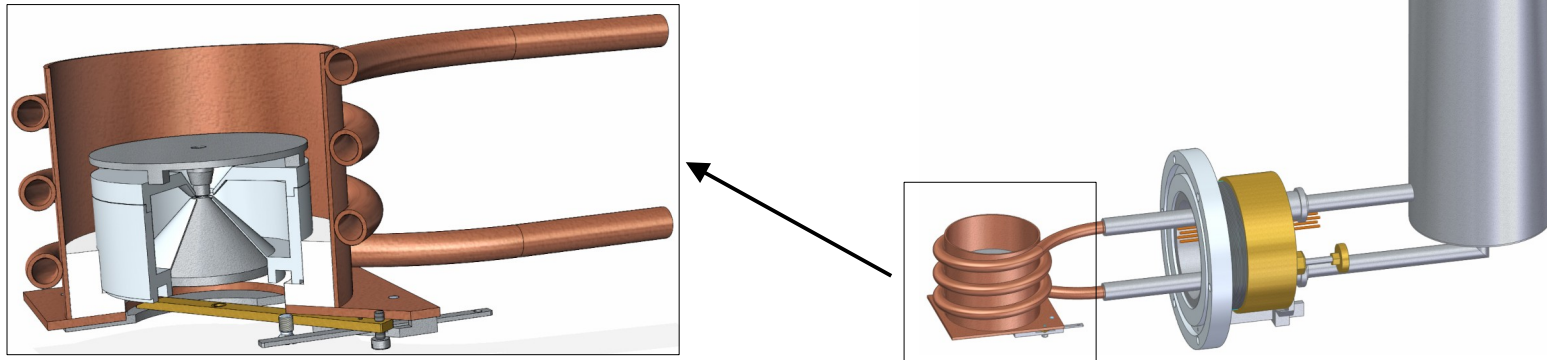
Обновленный дифрактометр

- Автоматизация управления
- Цифровизация контроля и сбора данных
- Обновленная вакуумная система
- Улучшен контроль электронного луча
- Обновлен испаритель и сопло
- Улучшения в ловушке электронного луча
- Модификация апертур луча
- Использование более оптимального сектора
- Калибровка давления образцов
- Калибровка характеристик детектора



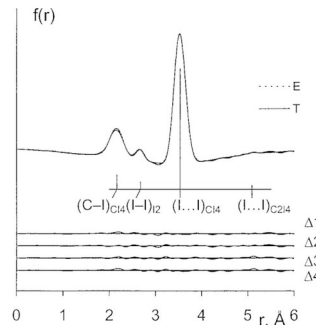
LRGED/ГЭНД: электронография низкого давления

Новый испаритель на принципе «молекулярных плёнок»:

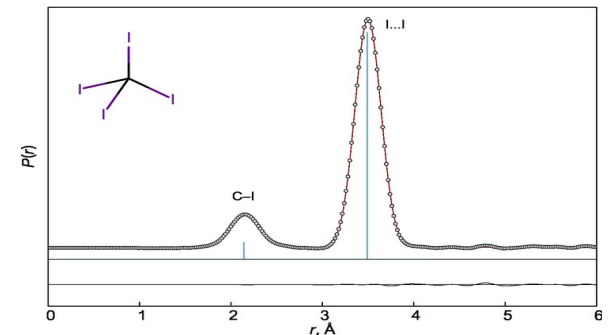


Результат: возможны эксперименты без разложения молекул пробы, например Cl_4 :

Эксперимент
Hargittai @ 396 K:
~ 20% I_2

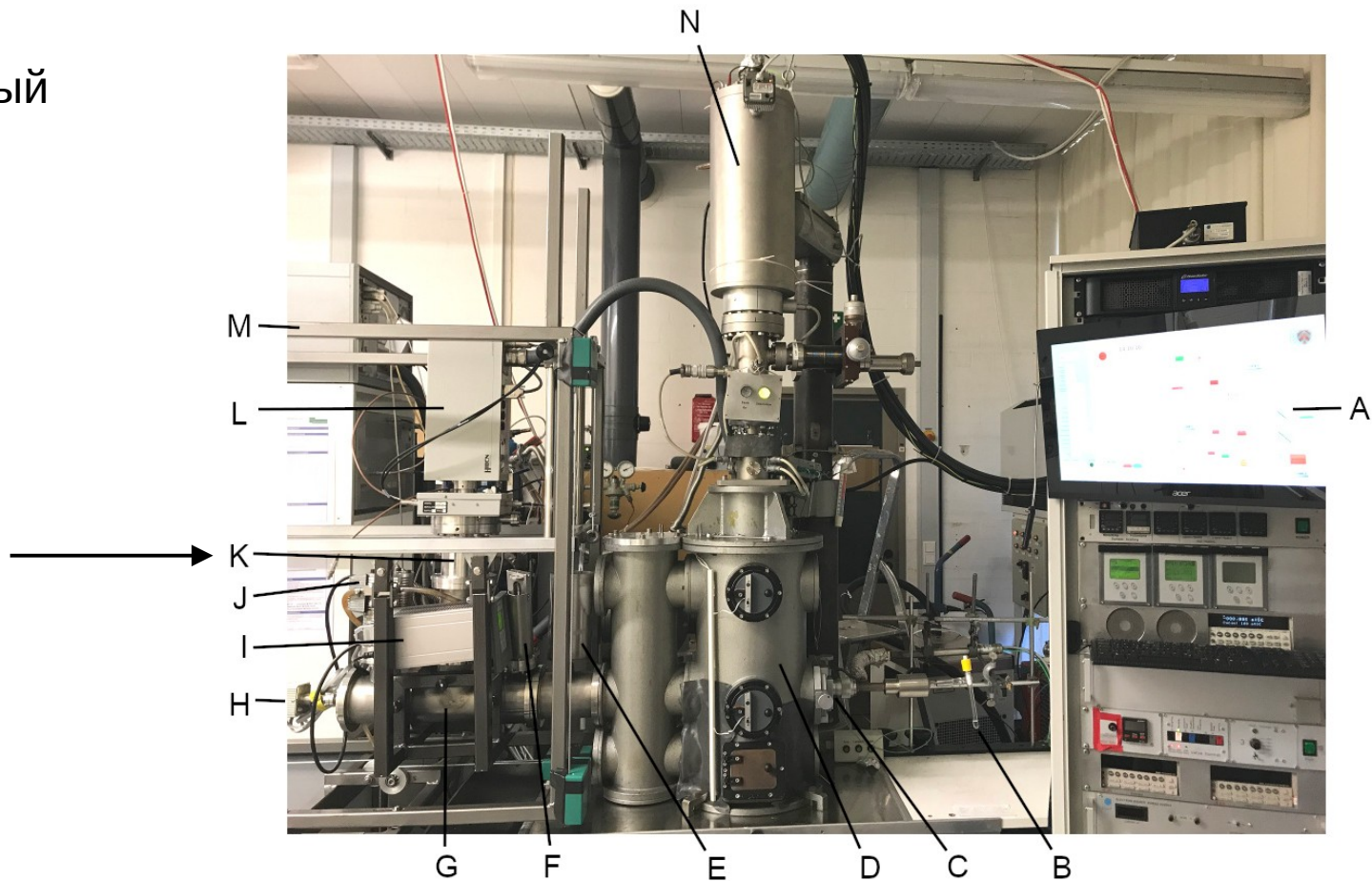


Наш ГЭНД
эксперимент
@ 290 K:



Тандемная ГЭ и масс-спектрометрия

Ниден ЕРІС квадрупольный
масс-анализатор



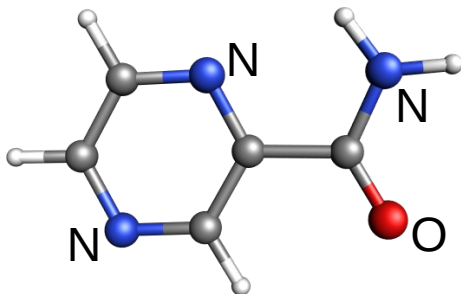
Yu. V. Vishnevskiy, S. Blomeyer, C. G. Reuter, O. A. Pimenov, S. A. Shlykov,
Rev. Sci. Instrum. 2020, 91, 073103.

Методы обработки данных
и
уточнения параметров молекул

Калибровка экспериментальных погрешностей

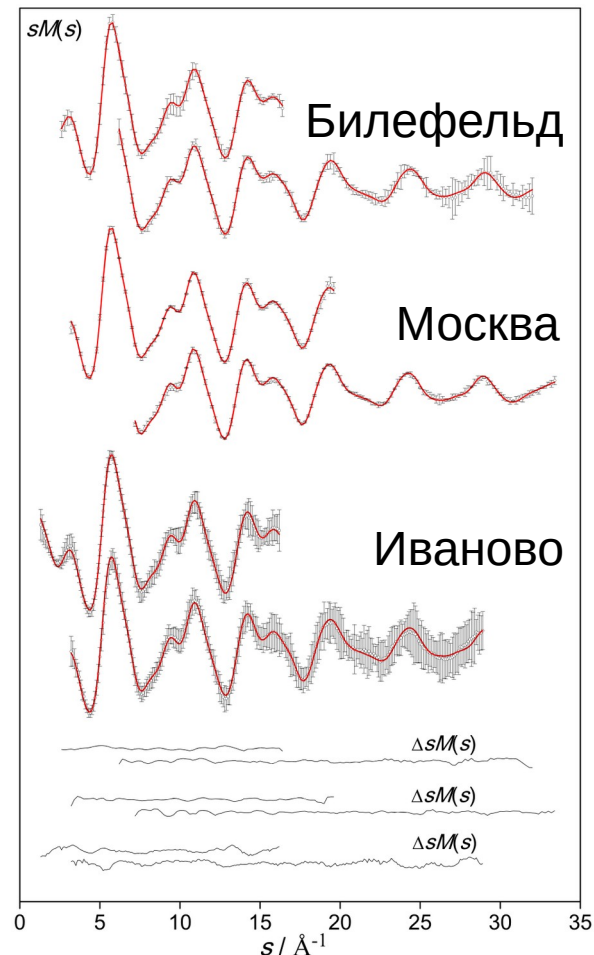
Исследование: одно вещество — три ГЭ лаборатории.

Пиразинамид:



Отклонения (\AA , $^\circ$):

	CCSD(T)	Билефельд	Москва	Иваново	
CCSD(T)		0.23	0.09	0.28	} Углы
Билефельд	0.003		0.17	0.37	
Москва	0.002	0.005		0.24	
Иваново	0.005	0.004	0.007		
} Длины связей					

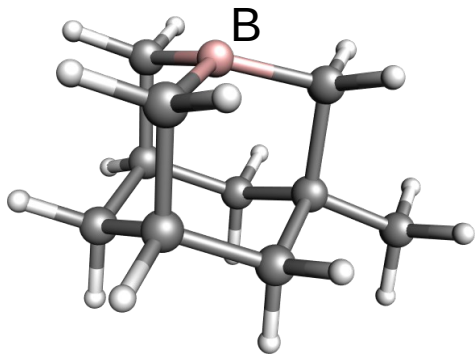


Регуляризация в обратной ГЭ задаче

МНК функционал:

$$Q = \sum [sM(s)^e - sM(s)^{mod}]^2 + \alpha \sum_i w_i (p_i^0 - p_i^{mod})^2 \rightarrow \min$$

Пример:
бораадамантан



Параметр	Классическое уточнение	Использование регуляризации
$r_e(\text{B-C}), \text{\AA}$	1.561(10)	1.562(7)
$\alpha(\text{C-B-C}), ^\circ$	116.4(50)	116.3(2)
$R_i, \%$	5.5	5.7

Уточнение геометрии в декартовых координатах с регуляризацией внутренних параметров значительно снижает полную ошибку!

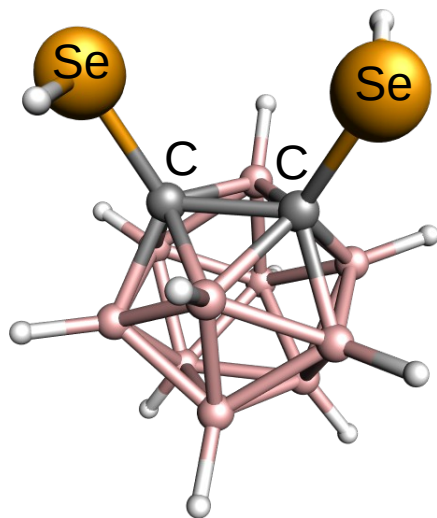
Вклады функционалов в параметры: метод W2

$$Q = Q_{\text{GED}} + \alpha Q_{\text{QC}} =$$

$$\underbrace{\sum_i (s_i M^{\text{model}}(s_i) - s_i M^{\text{exp}}(s_i))^2}_{Q_{\text{GED}}} + \alpha \underbrace{\sum_j (p_j^{\text{model}} - p_j^{\text{QC}})^2}_{Q_{\text{QC}}}$$

Введение в оборот нового качества для уточняемых параметров — «экспериментальность».

Пример: 1,2-(SeH)₂-клозо-1,2-C₂B₁₀H₁₀



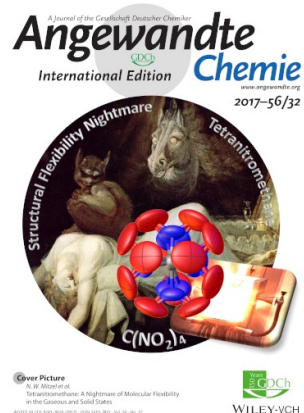
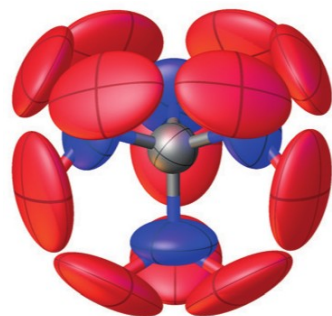
Параметр	$\alpha = 0.7$		$\alpha = 43.0$	
	ГЭ, r_e^{SE}	W2(ГЭ), %	ГЭ, r_e^{SE}	W2(ГЭ), %
$r(\text{Se-H}), \text{Å}$	1.508(17)	39	1.457(4)	2
$r(\text{C-B}), \text{Å}$	1.689(17)	94	1.699(3)	24
$\varphi(\text{C-C-B}), ^\circ$	59.1(8)	82	59.7(1)	10
$R_f, \%$	4.0		5.1	

Динамическая ГЭ модель на основе Монте-Карло

Тетранитрометан $C(NO_2)_4$
чрезвычайно гибкая молекула.

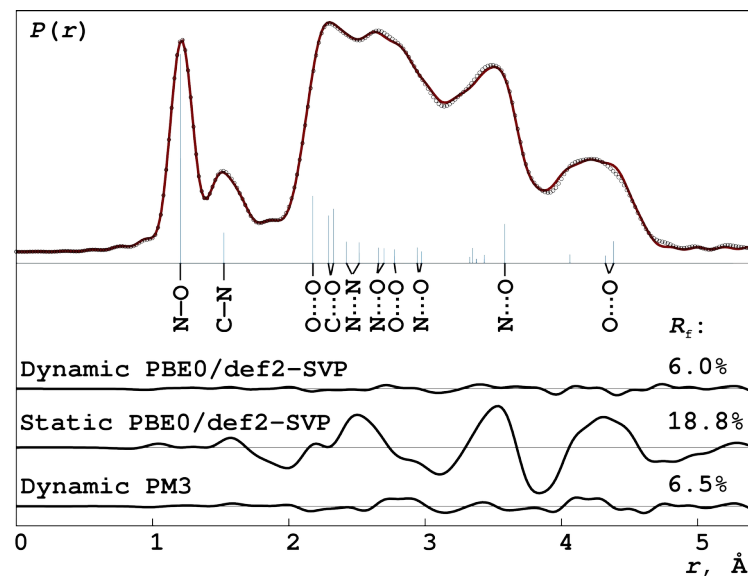
Многочисленные попытки интерпретации
дифракционных данных: 1939, 1954,
1976 (Вилков), ...

Кристалл 200К,
модель А, $R_1 = 15\%$



Газовая фаза — ГЭ,
требуется псевдоконформеров:

- Стандартная 4D модель: $\sim 10^4$
(нереализуемо)
- Стохастическая: 82
(реализуемо, доказано практически)



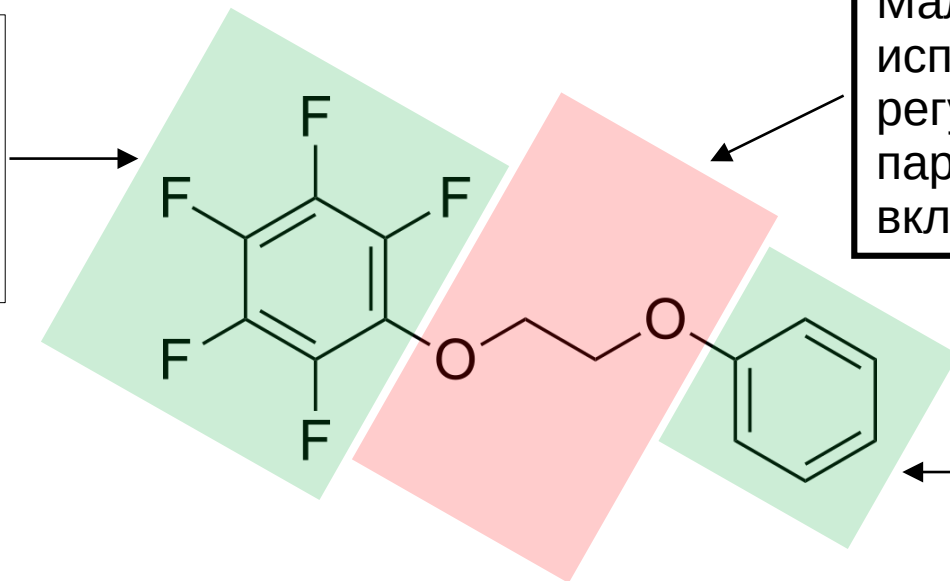
Yu. V. Vishnevskiy, D. S. Tikhonov, J. Schwabedissen, H.-G. Stammer, R. Moll,
B. Krumm, T. M. Klapötke, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9619.

Метод уточнения параметров сложных молекул

$$Q = \sum_i^N w_i [sM(s)_{\text{exp}} - sM(s)_{\text{model}}]^2 + \alpha \sum_j^M w_j (p_{j,0} - p_{j,\text{model}})^2 \rightarrow \min$$

- Уточняем декартовы координаты.
- Регуляризируем внутренние параметры.

Теория работает относительно точно, т.о. веса регуляризации можно увеличить!

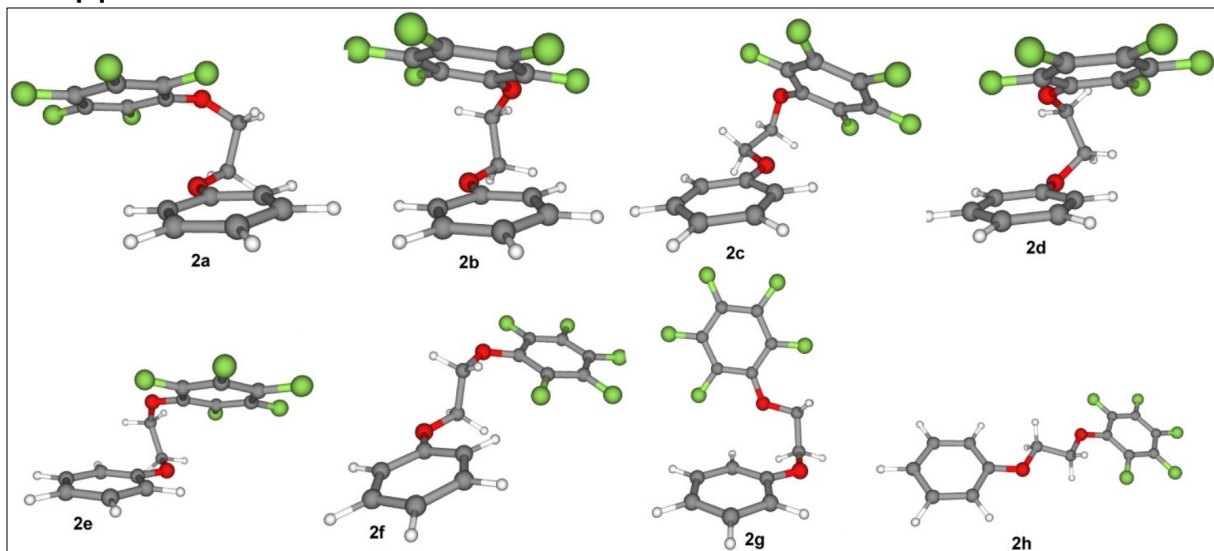


Малая точность теории → используем слабую регуляризацию → уточняем параметры из ГЭ с большим вкладом эксперимента!

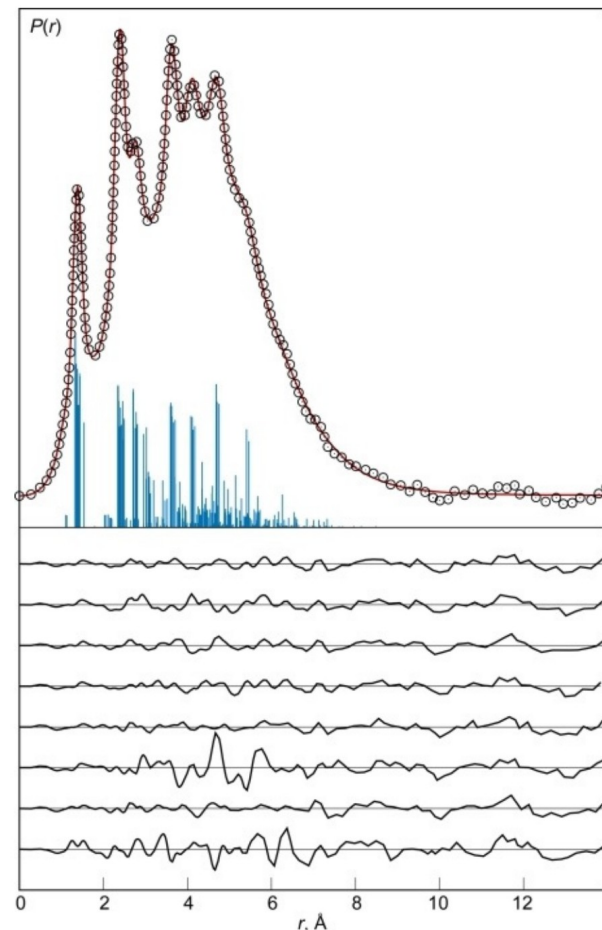
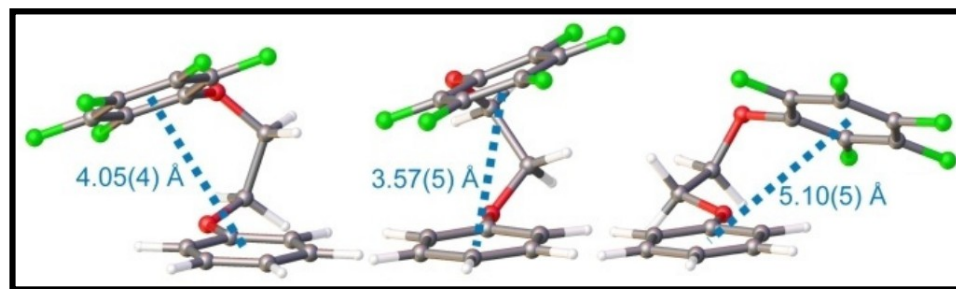
Теория работает хорошо → усилена регуляризация

Метод уточнения параметров сложных молекул

Модели:



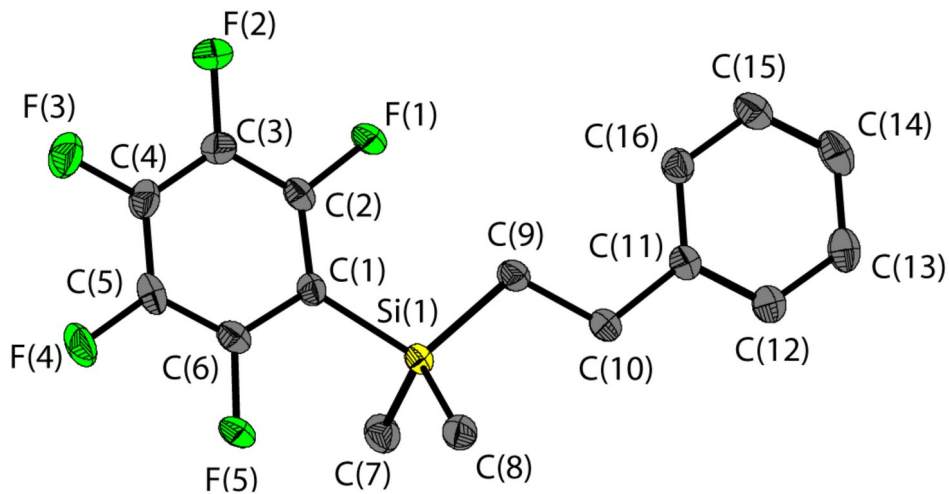
Лучшие, для
описания ГЭ
данных:



J.-H. Weddeling, Yu. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 16111.

В это же время: структура кристалла

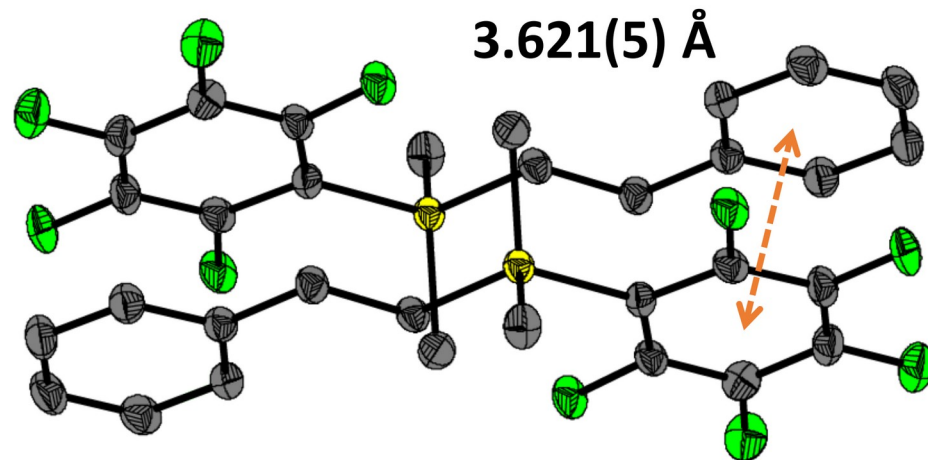
Вытянутая конформация:



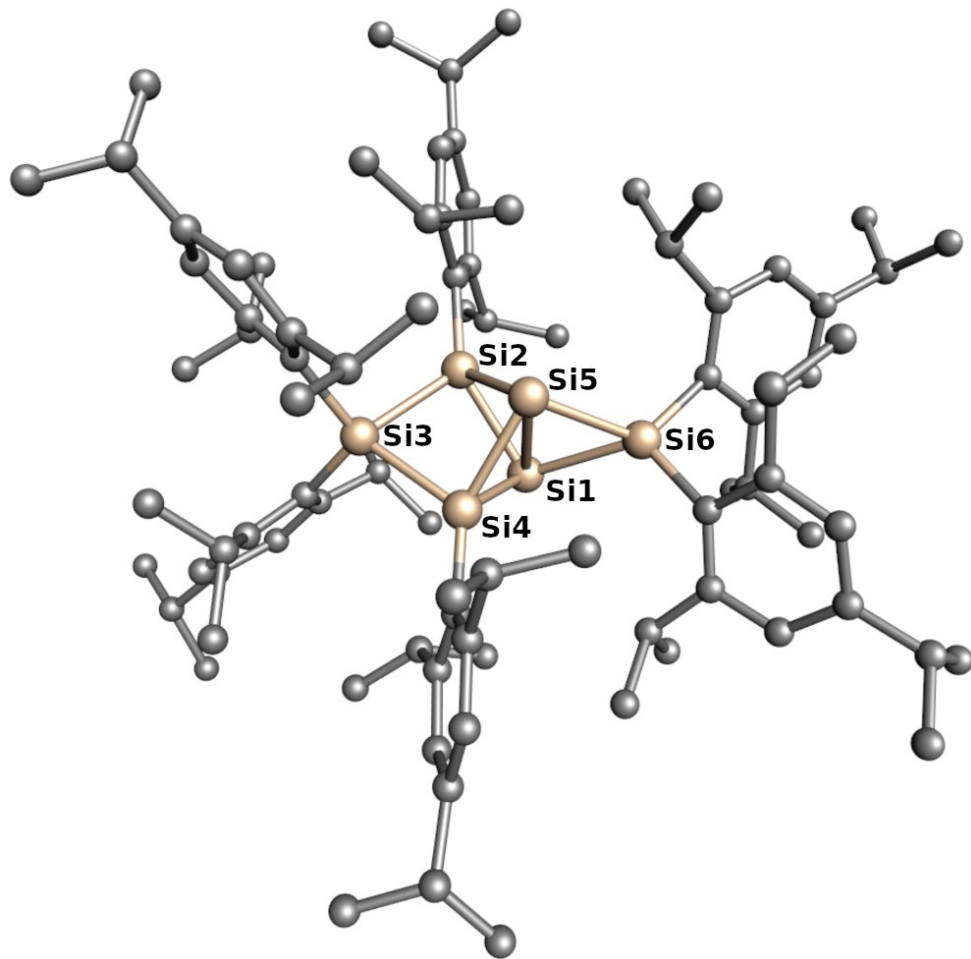
$P2_1/c$

$R = 6.3 \%$

Упаковка:

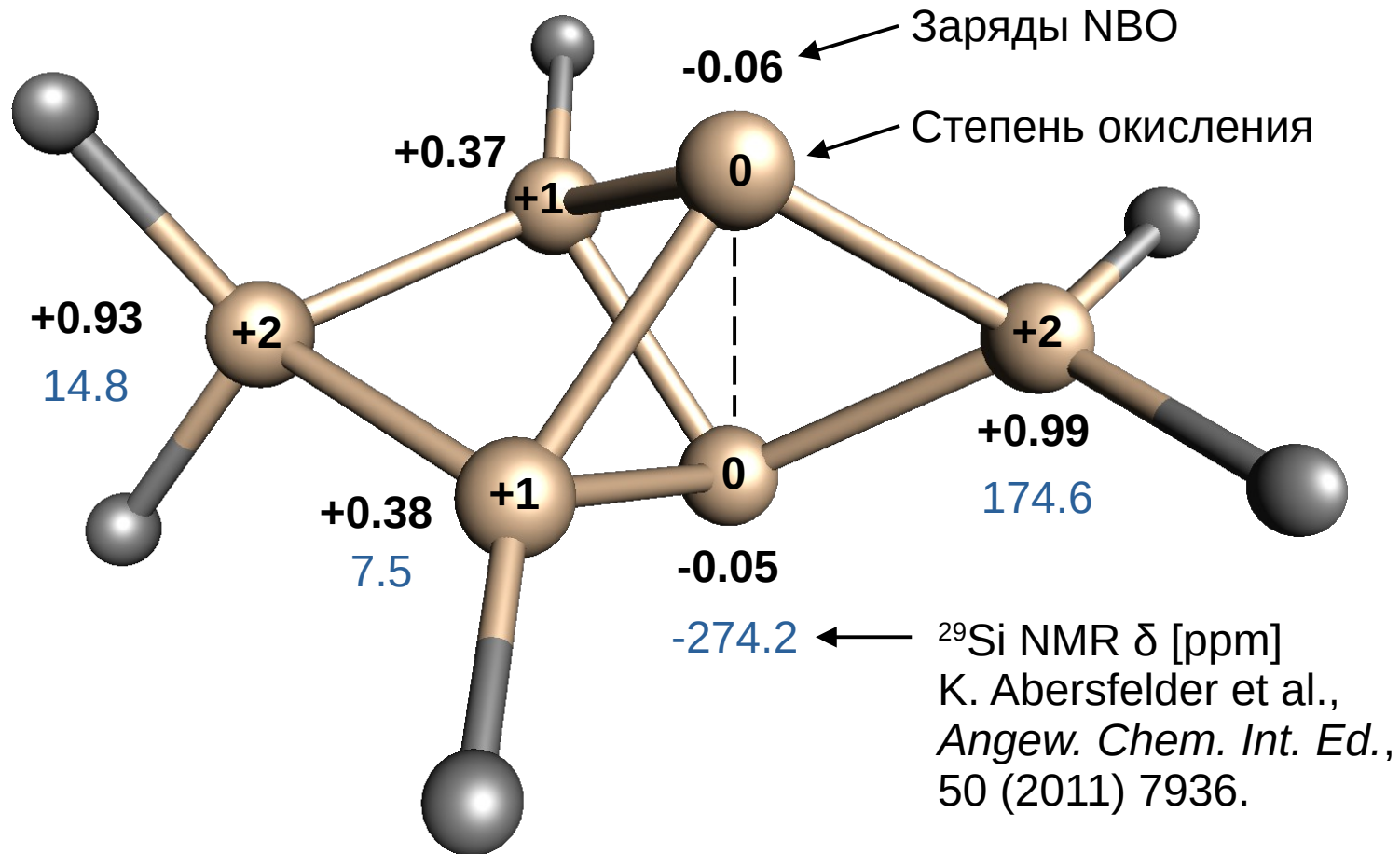


Si₆Ti₆: самая большая и сложная структура в газе

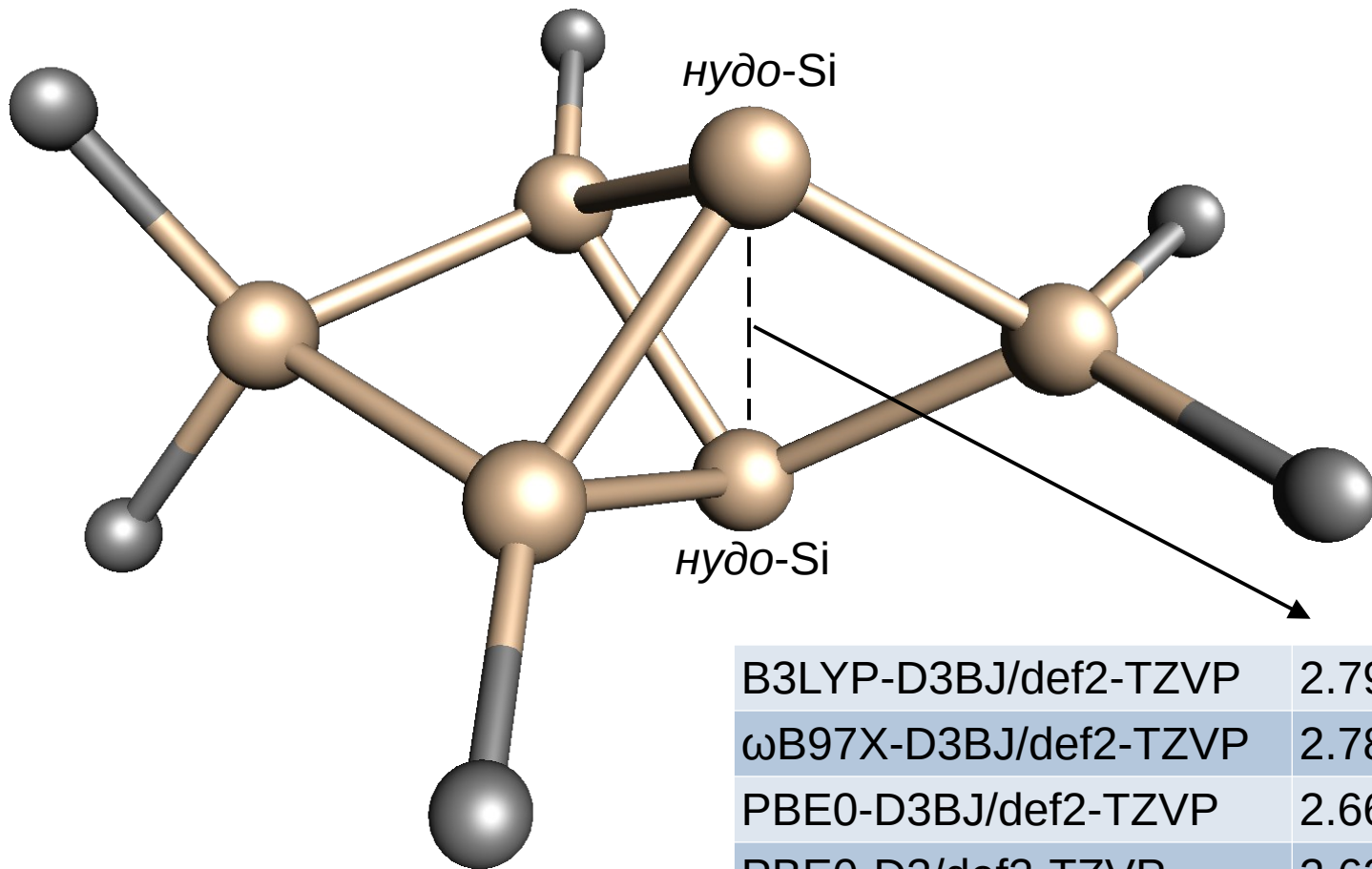


Вес: 1388 а.е.м.
Макс. расстояние: 20 Å
Симметрия: C₁
Степеней свободы: 696
ГЭ термов: 27261
Вращательные постоянные: 20, 17, 13 МГц

ЯМР химсдвиги и заряды Si

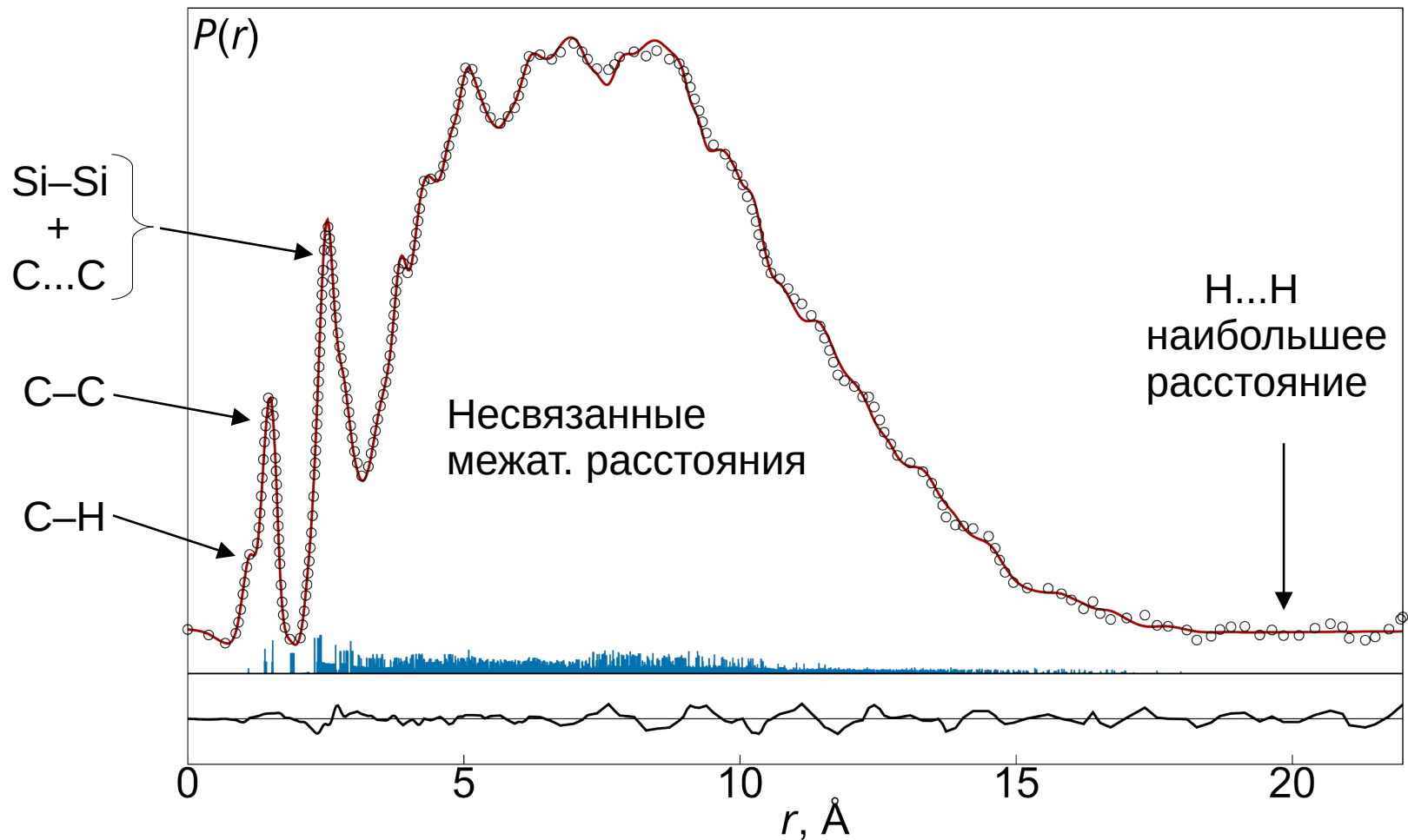


Осторожно, теоретические структуры!

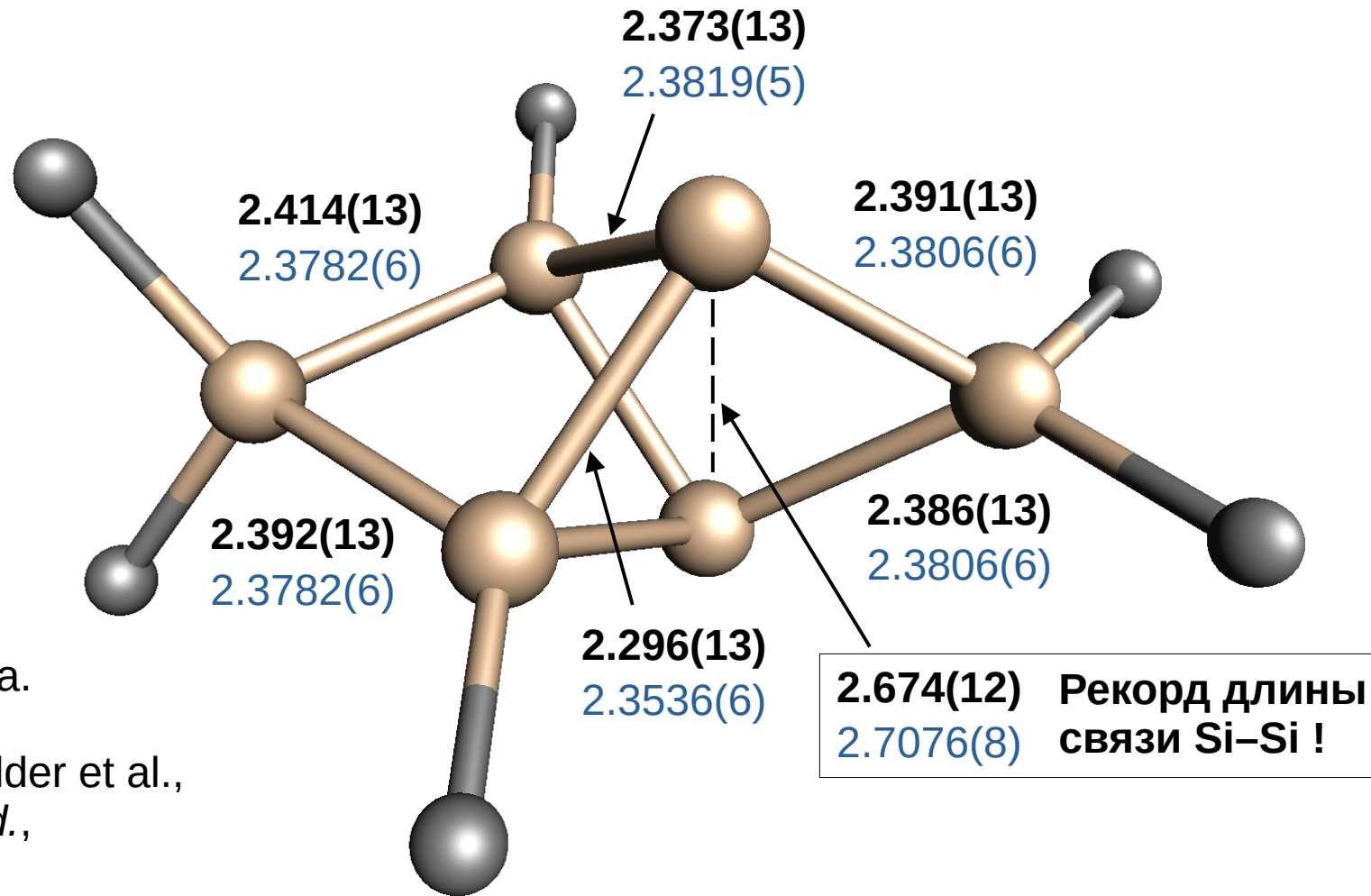


B3LYP-D3BJ/def2-TZVP	2.799
ω B97X-D3BJ/def2-TZVP	2.785
PBE0-D3BJ/def2-TZVP	2.665
PBE0-D3/def2-TZVP	2.626
PBE0/def2-TZVP	2.595

Si₆Tip₆: ГЭ кривые радиального распределения



Si₆Ti₆: структура фрагмента Si₆

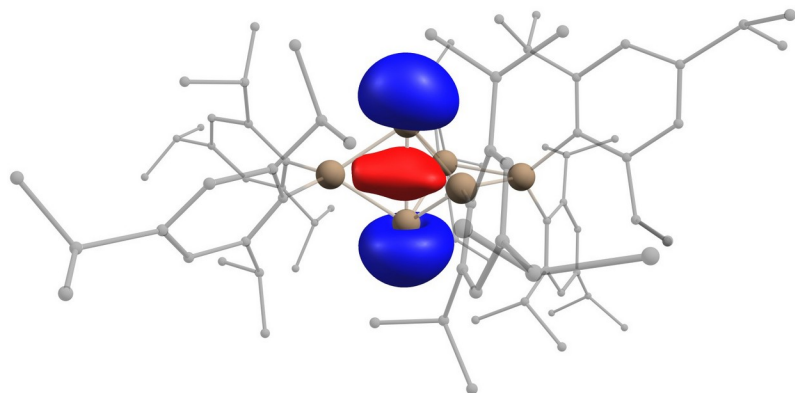


ГЭ r_a [Å] наша работа.

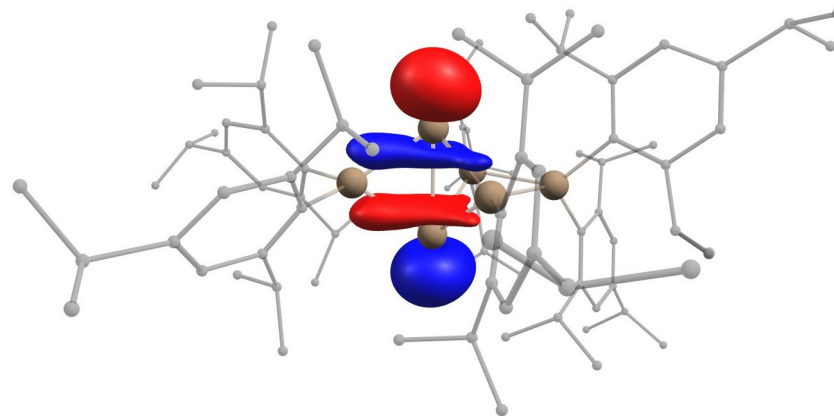
PCA r_α [Å] К. Abersfelder et al.,
Angew. Chem. Int. Ed.,
50 (2011) 7936.

Электронная структура на базе эксп. геометрии

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



V3MO (1.89 e)



HBMO (0.12 e)

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

ИТОГИ

- Эксперимент ГЭ
 - ✓ Усовершенствован дифрактометр и его оборудование
 - ✓ Создан метод ГЭНД
 - ✓ Объединена ГЭ и квадрупольная масс-спектрометрия
 - ✓ Адаптирован и введен в эксплуатацию новый IP-сканер
 - ✓ Получены более точные стандартные параметры молекул
- Методы вычисления и уточнения параметров молекул
 - ✓ Созданы новые методы уточнения с использованием регуляризации
 - ✓ Опробована новая стохастическая динамическая ГЭ модель
 - ✓ Разработаны методы оценки вклада эксперимента в параметры
 - ✓ Разработан метод вычисления полных погрешностей
 - ✓ Улучшены методы вычисления колебательных параметров
 - ✓ Создано соответствующее программное обеспечение
- Исследования и публикации
 - ✓ В газовой фазе экспериментально изучено строение 51 молекул
 - ✓ Одна из них – самая большая и сложная из когда-либо исследованных
 - ✓ Опубликовано 69 статей

Спасибо за внимание.

Вопросы?

Дополнительные материалы

Детектор: новый сканер Imaging Plates

- Увеличено разрешение.
- Проведена полная калибровка.
- Использование разных типов кодирования сигнала для повышения динамического диапазона.
- Разработаны новые методы первичной обработки дифракционных картин.
- Создано соответствующее программное обеспечение.

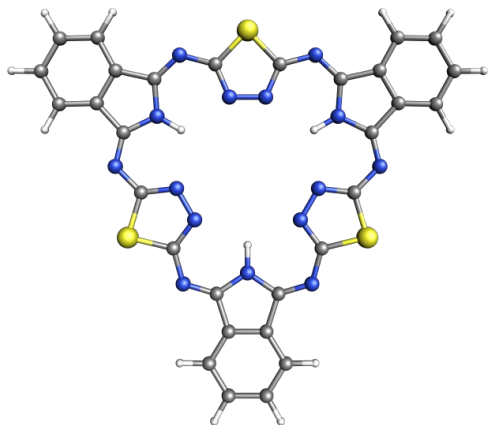


Теория возмущений для ГЭ термов

Новая улучшенная реализация колебательной теории возмущений
В.А. Сипачева для вычисления амплитуд и поправок ГЭ термов.

Пример:

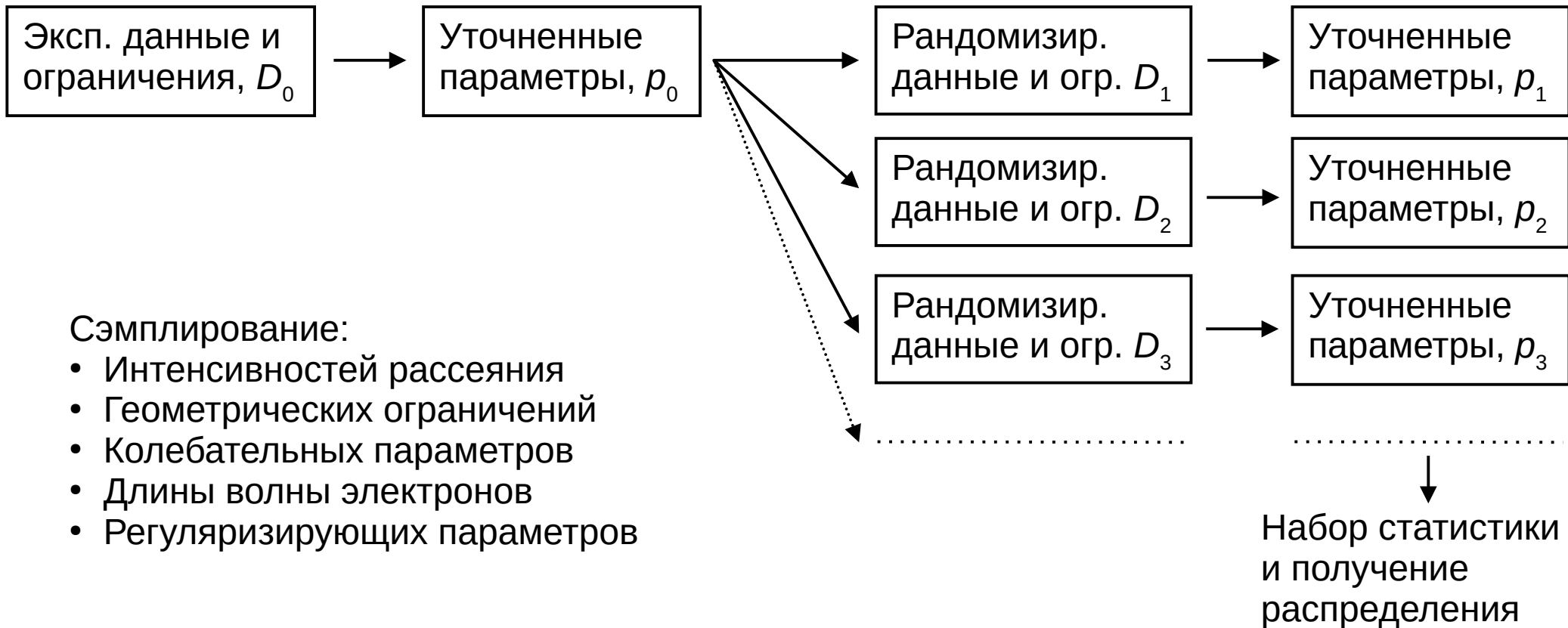
$$r_e - r_a = \frac{l^2}{r_e} - \langle \Delta r \rangle_{har} - \langle \Delta r \rangle_{loc} - \langle \Delta r \rangle_{rot} - \langle \Delta r \rangle_{anh}$$



	r_e	l	$\langle \Delta r \rangle_{har}$	$\langle \Delta r \rangle_{loc}$	$\langle \Delta r \rangle_{rot}$	$\langle \Delta r \rangle_{anh}$	$r_e - r_a$
C—H	1.083	0.070	0.0000	0.0038	0.0000	0.0125	-0.0118
N...N	2.462	0.064	-0.0069	0.0050	0.0001	0.0142	-0.0107
C...N	13.165	0.246	-0.2352	0.0173	0.0008	0.0822	0.1395
C...S	13.648	0.254	-0.2658	0.0137	0.0010	0.0937	0.1622
H...H	17.553	0.260	-0.3469	0.0194	0.0009	0.1268	0.2036

Новая программа VibModule имеет преимущества по сравнению с Shrink:
1. численная стабильность, 2. скорость расчета, 3. удобство работы.

Метод Монте-Карло для расчета погрешностей

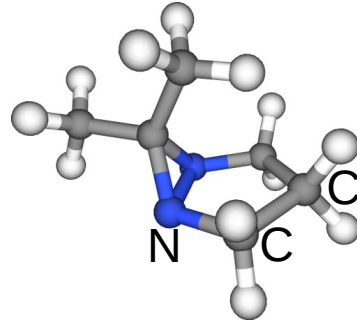


Сэмплирование:

- Интенсивностей рассеяния
- Геометрических ограничений
- Колебательных параметров
- Длины волны электронов
- Регуляризирующих параметров

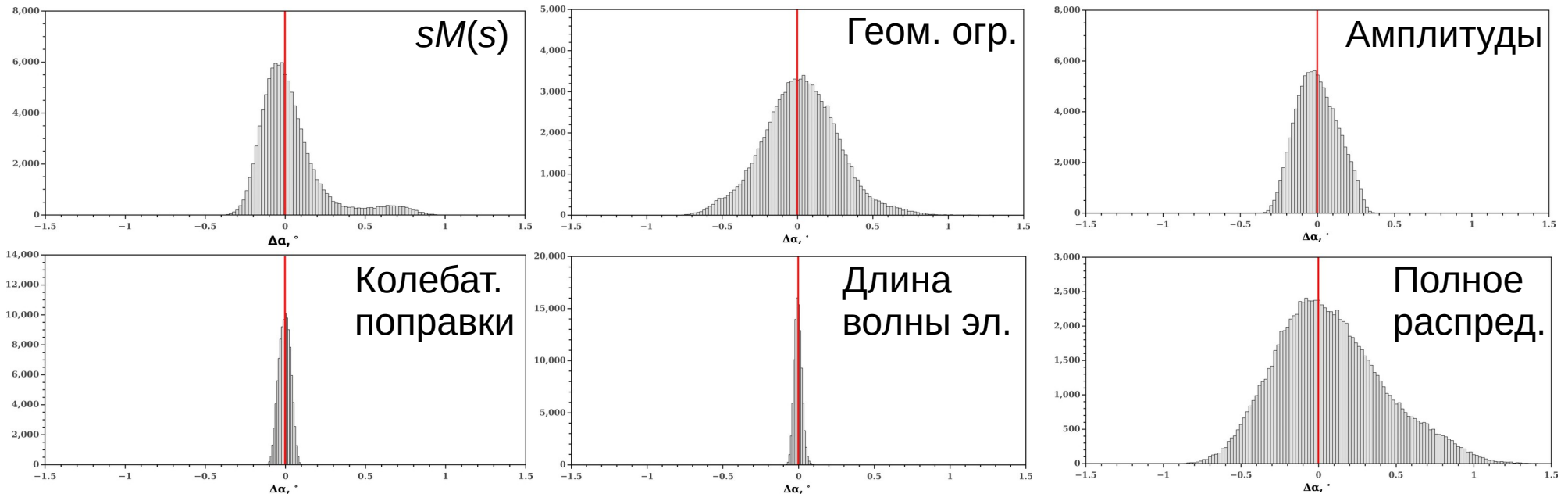
Метод Монте-Карло для расчета погрешностей

Пример,
угол (N-C-C) в ДМДАБГ:



Yu. V. Vishnevskiy, J. Schwabedissen, A. N. Rykov, V. V. Kuznetsov, N. N. Makhova,
J. Phys. Chem. A 2015, 119, 10871.

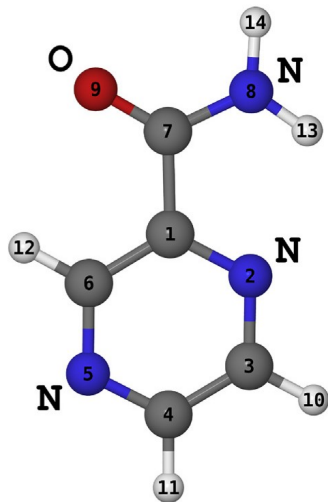
Вклады компонентов:



Вклады функционалов в параметры: метод W1

$$\Phi = \underbrace{\sum_i \gamma_i (s_i M^{model}(s_i) - s_i M^{exp}(s_i))}_{\Phi_{GED}} + \alpha \cdot \underbrace{\sum_j \gamma_j (p_j^{model} - p_j^{QC})}_{Q_{QC}} \rightarrow \min,$$

Введение в оборот нового качества для уточняемых параметров — их «экспериментальность».



Параметр	ГЭ, r_e^{SE}	W1(ГЭ), %
$r(\text{C1-N2}), \text{Å}$	1.341(3)	100
$r(\text{C3-H10}), \text{Å}$	1.082(8)	2
$\varphi(\text{N2-C1-C7}), ^\circ$	118.8(2)	94
$\varphi(\text{N2-C3-H10}), ^\circ$	117.0(4)	8

Уточнение параметров ГЭ стандартов CO₂ и CCl₄

Эксп. вращательные постоянные CO₂



Равновесная структура CO₂



+ Колебательные параметры → Стандарт в ГЭ:
 $r_a(\text{C}=\text{O}) = 1.1641(1)$, $r_a(\text{O}\dots\text{O}) = 2.3241(1)$,
 $l(\text{C}=\text{O}) = 0.0358(2)$, $l(\text{O}\dots\text{O}) = 0.0473(4)$ Å



ГЭ эксперименты: CO₂ и CCl₄



Стандартные параметры CCl₄:
 $r_a(\text{C}-\text{Cl}) = 1.7665(7)$, $r_a(\text{Cl}\dots\text{Cl}) = 2.8828(12)$,
 $l(\text{C}-\text{Cl}) = 0.0502(4)$, $l(\text{Cl}\dots\text{Cl}) = 0.0721(3)$ Å

Процедура проведения фона:

