

### 3. Az elektronkorreláció és a bázis függvények hatása a disziloxán hajlítási potenciális energiagörbéjére

- I. Csonka, G. I., Erdősy, M. and Réffy, J., Structure of Disiloxane: Semiempirical and post-Hartree-Fock study, *J. Comp. Chem.* **15** (1994) 925.
- II. Csonka, G. I and Réffy, J., Density-functional study of the equilibrium geometry and Si-O-Si potential energy curve of disiloxane, *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 191.
- V. Csonka, G. I. and Réffy, J., The failure of the MO-based theoretical explanations for bending of disiloxane, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **332** (1995) 187.

#### 3.1. Bevezetés

A disziloxán szerkezetének meghatározása kísérletileg és elméletileg egyaránt nehéznek bizonyult. A kísérleti nehézségek fő forrása két nagy amplitúdójú mozgás, a SiH<sub>3</sub> csoportok forgása és az Si-O-Si kötés behajlása. A 3.1. táblázatban foglaltam össze a rendelkezésre álló, egymásnak ellentmondó adatokat. Kutatásunk célja annak eldöntése volt, hogy mennyi a valóságos eredmény és milyen számítási módszerrel lehet azt reprodukálni.

#### 3.1. táblázat.

A hajlítási energiáját (kcal/mol), az Si-O-Si kötésszög (°) és az Si-O kötéstávolság (Å) disziloxánban az irodalmi adatok szerint.

Módszer/bázis	Gámagasság	<(Si-O-Si)	r(Si - O)	Hivatkozás
Kísérlet (IR+Raman)	0.00	180.0		1
Kísérlet (ED)	-	144.1	1.634	2
Kísérlet (Raman)	1.40			3
Kísérlet (Raman)	0.32	149 ± 2		4
Kísérlet (Raman)	0.30	151.2		5
Kísérlet (X-Ray)	-	144.1 ± 0.3		6
RHF/STO-3G		124.0	1.658	7
RHF/4-31G	0.00	180.0		7
RHF/6-31G(d)	0.00	170.1	1.626	8
MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	0.41	145.0		8
MP3/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	0.38	145.0		8
CPFa	0.24	150.9		9
RHF/TZ(2d)	0.66	147.3	1.621	10
CISD/TZ(2d)	1.02	143.8	1.631	10
MP2/6-31G(d)	0.5	143.6	1.660	11
MP2/6-311G(d,p)	0.1	156.6	1.641	11
MP2/6-311G(2d,p)	1.2	139.8	1.647	11
RHF/CEP-31G	0.00	180.0	1.674	12
RHF/CEP-31G(d)	-	143.4	1.646	12

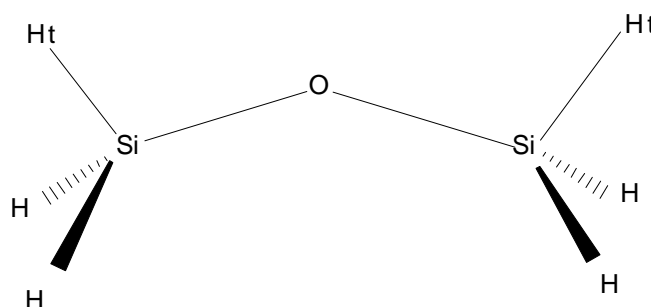
<sup>a</sup> részben optimalizált geometria, nem standard bázissal számítva.

A 3.1. táblázat adataiból az a következtetés vonható le, hogy a korábbi számítások alapján nem lehet dönteni a háromféle kísérleti eredmény között. A disziloxán molekulára vonatkozóan megállapítható, hogy az Si-O-Si kötés lineáris alakú tárhoz szükséges számított energia érzékeny az alkalmazott bázis polarizációs függvényeire. A jó minőségű, 6-311G(d) vagy TZ(d)

tripla-zéta bázist egyetlen d pálya készlettel (amely 6 egyedi pályából áll) kiegészítve nagyon alacsony, vagy nulla gátat kapunk. Ha 6-311G(2d) bázissal végezzük a számításokat, a gámagasság jelentősen megnő.

### 3.2. Eredmények

Az általunk végzett nagyon pontosnak tekinthető CCSD(T)/6-311G(d) számítások szerint a gámagasság 0,23 kcal/mol (0,96 kJ/mol), a CCSD(T)/6-311G(2d) számítások szerint a gámagasság 1,36 kcal/mol (5,69 kJ/mol) (3.2. táblázat, az I. és II. közlemény alapján). A gámagasság-növekedés módszer és bázis független, ami arra utal, hogy kizárólag a polarizációs függvények a felelősek a jelenségért. Számításaimhoz a 3.1. Ábrán látható Cs szimmetriájú konformációt használtam.



**3.1. ábra.** A számításokhoz használt Cs szimmetriájú disziloxán konformáció. Ht jelöli a szimmetriasíkban lévő hidrogénatomokat.

Az SiH<sub>3</sub> csoport forgatásakor ennek a konformernek a legalacsonyabb az energiája. Megjegyzendő, hogy a lineáris szerkezet esetén az SiH<sub>3</sub> csoportok forgásának energia gája gyakorlatilag nulla, míg az Si-O-Si kötés behajlításakor a 3.1. Ábrán látható konformáció válik a legstabilabbá. Minél kisebb az Si-O-Si kötésszög, anná nagyobb lesz a forgás gája.

### 3.2. táblázat.

A disziloxán legalacsonyabb energiájú és lineáris alakjának különböző módszerekkel számított teljes energiája (Hartree), az energiagá magassága (kcal/mol) és a számításokhoz használt geometria főbb jellemzői (° és Å).

Módszer/bázis	Teljes energia	Energiagát	<(Si-O-Si)	r(Si - O)	r(Si - Ht)	r(Si - H)
HF/6-311G(d)	-656.32089	0.00	180.0	1.6201	1.4732	
B3-P86/6-311G(d)	-658.71040		170.0	1.6349	1.4836	1.4853
B3-P86/6-311G(d)	-658.71036	0.03	180.0	1.6339	1.4845	
B-P86/6-311G(d)	-657.95679		160.0	1.6534	1.4954	1.4989
B-P86/6-311G(d)	-657.95661	0.11	180.0	1.6488	1.4977	
MP2/6-311G(d)	-656.67361		154.0	1.6436	1.4773	1.4811
MP2/6-311G(d)	-656.67336	0.16	180.0	1.6363	1.4797	
CCSD(T)/6-311G(d) <sup>a</sup>	-656.71991		155.0			
CCSD(T)/6-311G(d) <sup>a</sup>	-656.71955	0.23	180.0			
HF/6-311G(2d)	-656.32949		147.0	1.6216	1.4749	1.4789
HF/6-311G(2d)	-656.32837	0.70	180.0	1.6135	1.4775	
B3-P86/6-311G(2d)	-658.71998		140.2	1.6420	1.4820	1.4870
B3-P86/6-311G(2d)	-658.71817	1.13	180.0	1.6286	1.4850	
B-P86/6-311G(2d) <sup>b</sup>	-657.96661		138.1	1.6601	1.4935	1.4989
B-P86/6-311G(2d) <sup>b</sup>	-657.96447	1.34	180.0	1.6439	1.4972	

**3.2. táblázat folytatása.**

Módszer/bázis	Teljes energia	Energiagát	<(Si-O-Si)	r(Si - O)	r(Si - Ht)	r(Si - H)
MP2/6-311G(2d) <sup>a</sup>	-656.71466		140.0			
MP2/6-311G(2d) <sup>a</sup>	-656.71269	1.24	180.0			
CCSD(T)/6-311G(2d) <sup>a</sup>	-656.76323		140.0			
CCSD(T)/6-311G(2d) <sup>a</sup>	-656.76106	1.36	180.0			
HF/6-311+G(3d)	-656.33916		147.7	1.6223	1.4700	1.4735
HF/6-311+G(3d)	-656.33807	0.68	180.0	1.6134	1.4721	
B-P86/6-311+G(3d)	-657.97516		138.7	1.6607	1.4907	1.4958
B-P86/6-311+G(3d)	-657.97306	1.32	180.0	1.6434	1.4939	
MP2/6-311+G(3d) <sup>a</sup>	-656.73302		140.0			
MP2/6-311+G(3d) <sup>a</sup>	-656.73106	1.23	180.0			
HF/6-311+G(3df)	-656.35304		167.4	1.6112	1.4731	1.4744
HF/6-311+G(3df)	-656.35299	0.03	180.0	1.6089	1.4740	
B3-P86/6-311+G(3df)	-658.73689		149.4	1.6334	1.4798	1.4835
B3-P86/6-311+G(3df)	-658.73646	0.27	180.0	1.6245	1.4822	
B-LYP/6-311+G(3df)	-657.90059		149.2	1.6540	1.4873	1.4915
B-LYP/6-311+G(3df)	-657.90008	0.33	180.0	1.6438	1.4901	
B-P86/6-311+G(3df)	-657.98208		144.5	1.6532	1.4914	1.4961
B-P86/6-311+G(3df)	-657.98130	0.49	180.0	1.6398	1.4945	
MP2/6-311+G(3df) <sup>a</sup>	-656.79396		145.0			
MP2/6-311+G(3df) <sup>a</sup>	-656.79317	0.50	180.0			

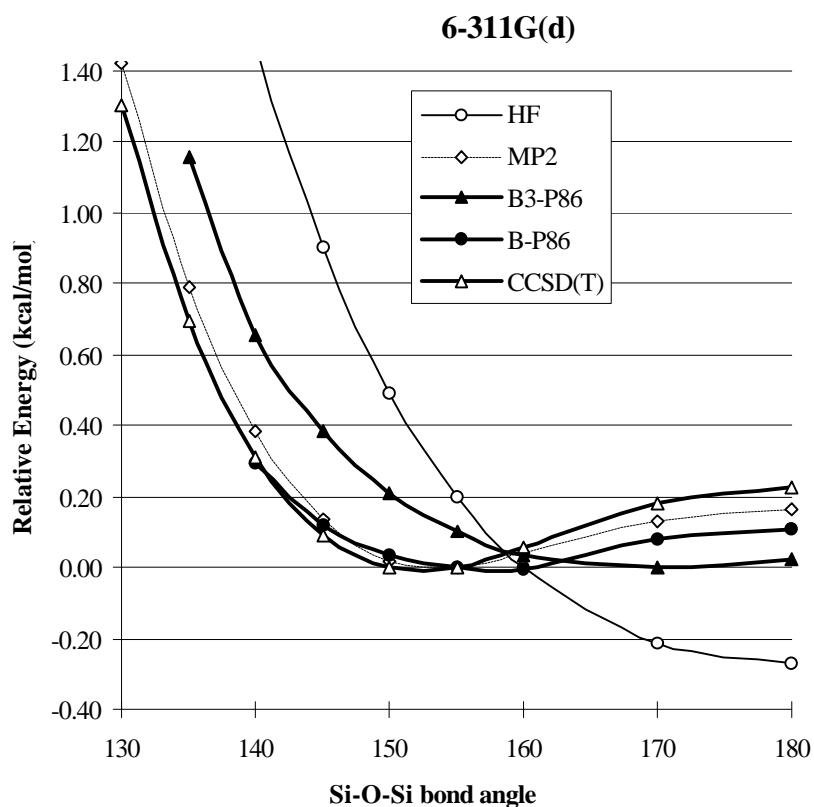
<sup>a</sup> Az MP2/6-311G(d) módszerrel optimalizált geometriát használva.

<sup>b</sup> A geometriát finom ráccsal újra optimalizáltam (Int=FineGrid), hogy meggyőződhessünk az eredmény stabilitásáról.

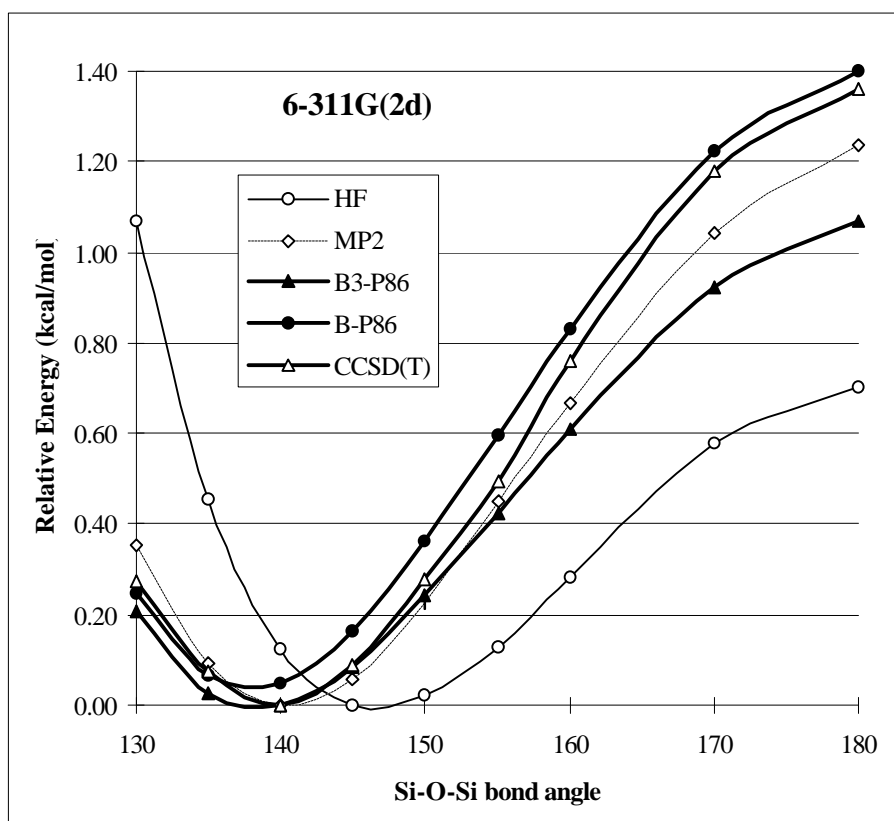
A 3.2. táblázat adatai alapján látható, hogy további d, valamint diffúz pályák hozzáadása nem változtatja meg lényegesen a gámagasságot, viszont az f pályák hozzáadása lényegesen csökkenti azt.

A polarizációs függvények hatását az Si-O-Si kötésszög behajlításának potenciális energia görbéjére a 3.2., 3.3. és 3.4. Ábrán mutatom be (az ábrák a I és II közleményekben jelentek meg).

A 3.2. táblázatban és a 3.2., 3.3. és 3.4. Ábrán bemutatott módszerek mellett még vizsgátam a CCD, CCSD és CISD módszereket is [I]. Megállapítható hogy az MP2 módszerrel számított potenciális energiagörbe az előbbi 3 módszerrel számított energiagörbénél közelebb esik a legpontosabb CCSD(T) módszerrel számított potenciális energiagörbéhez (ezek az ábrák a I. publikációban találhatóak). Ezért a nagyon nagy bázissal végzett számítások esetében, amikor a CCSD(T) számítások rendkívül költségesek lennének, az MP2 eredményeket használtam referenciaként.



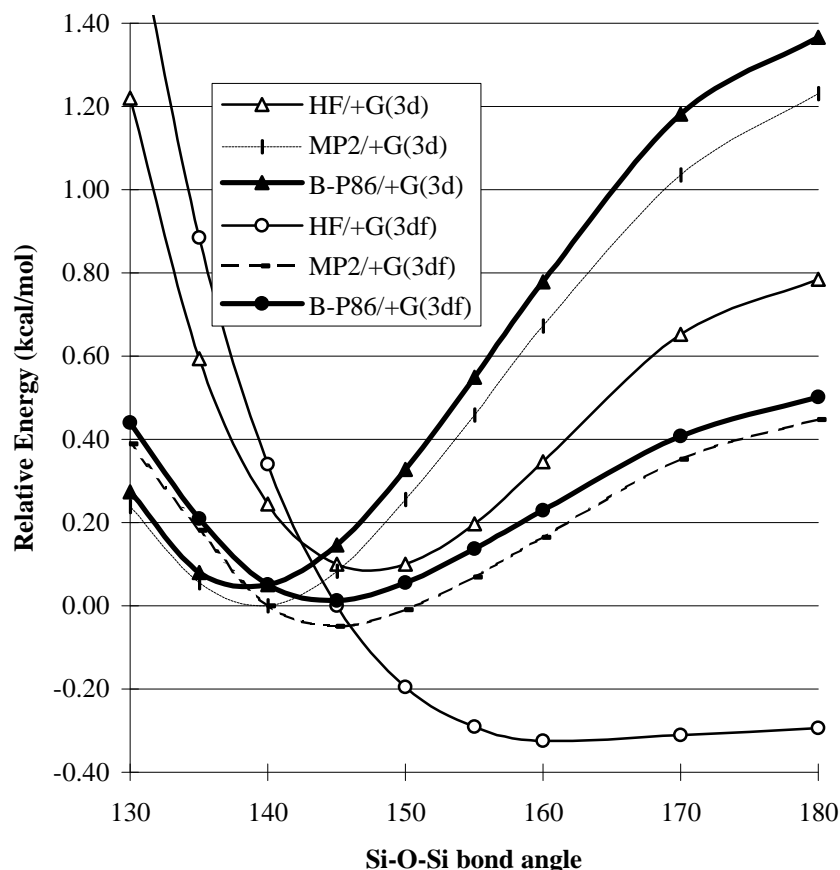
**3.2. ábra.** Az Si-O-Si kötés behajlításának potenciális energiagörbéje a 6-311G(d) bázissal számítva. A HF, a B-P86, a B3-P86 geometriákat rögzített Si-O-Si kötésszögek mellett teljesen optimalizáltam. A CCSD(T) energiákat a megfelelő MP2/6-311G(d) optimalizált geometriák alapján számítottam. A HF görbét -0,27 kcal/mol-lal elcsúsztattam.



**3.3 ábra.** Az Si-O-Si kötés behajlításának potenciális energiagörbéje a 6-311G(2d) bázissal számítva. A HF, a B-P86, a B3-P86 geometriákat rögzített Si-O-Si kötésszögek mellett teljesen optimalizáltam. A CCSD(T) energiákat a megfelelő MP2/6-311G(d) optimalizált geometriák alapján számítottam. A B-P86 görbét 0,05 kcal/mol-lal elcsúsztattam.

A 3.3. és 3.4. ábrákon látható, hogy több polarizációs függvény használatára esetén az MP2 és a B-P86 görbék közel esnek egymáshoz, és a 3.3. ábrán látható, hogy a B-P86 görbe közelíti jobban a CCSD(T) potenciális energiagörbét. Legjobb minőségű számításaim alapján megállapítható, hogy az Si-O-Si kötés behajlításának helyes leírásához szükség van az f polarizációs függvények használatára és az elektron korreláció figyelembe vételére. Eredményeim alapján az Si-O-Si kötésszög nem lineáris és a 0,30 kcal/mol kísérleti érték megerősíthető [II].

A 3.2., 3.3., és 3.4. ábra alapján megállapítható, hogy az egyensúlyi Si-O-Si kötésszög hasonló módon függ a bázistól mint a gámagasság. Magas gáz esetén kisebb, alacsony gáz esetén nagyobb kötésszöget kapunk.



**3.4. ábra.** Az Si-O-Si kötés behajlí tásának potenciális energiagörbéje a 6-311+G(3d) és 6-311+G(3df) bázissal számí tva. A HF és a B-P86 geometriákat rögzített Si-O-Si kötésszögek mellett teljesen optimalizáltam. A CCSD(T) energiákat a megfelelő MP2/6-311G(d) optimalizált geometriák alapján számítottam. A HF/+G(3d) görbét 0,10 kcal/mol-lal, a B-P86/+G(3d) görbét 0,05 kcal/mol-lal, a B3-P86/+G(3d) görbét -0,05 kcal/mol-lal, a HF/+G(3df) görbét -0,32 kcal/mol-lal elcsúsztattam.

Az, hogy a disziloxánban erősen függ az egyensúlyi kötésszög az alkalmazott bázistól, lehetőséget nyújtott egy korábbi feltételezés alkalmazhatóságának ellenőrzésére. Shambayati és mtsai<sup>8</sup> azzal magyarázták a disziloxán dimetil-éterhez viszonyított nagyobb oxigén centrumú kötésszögét, hogy a legfelső betöltött molekulapályák hajlí tásakor fellépő stabilizáló hatása a disziloxán esetében jóval kisebb, és ezt sikeresen kompenzálja a  $b_2$  szimmetriájú HOMO-2 pálya destabilizáló hatása.

Eredményeim alapján megállapítható, hogy

- Az Si-O-Si hajlí tási gámagasság a disziloxánban érzékenyen függ az alkalmazott polarizációs függvények számától. Tripla-zéta, 6-311G bázis egy d polarizációs függvénykészlettel nagyon alacsony (CCSD(T) módszerrel számí tva 0,23 kcal/mol), vagy nulla (HF módszerrel számí tva), két d polarizációs függvénykészlettel magas (CCSD(T) módszerrel számí tva 1,36 kcal/mol), három d és egy f polarizációs függvénykészlettel ismét alacsony hajlí tási gátat ad (0,3-0,4

kcal/mol ACM, GGA-DFT és MP2 módszerekkel számított). Számításaim a 0,32 kcal/mol kísérleti hajlítási gámagasságot támasztják alá. A DFT és az MP2 eredmények jól egyeznek a CCSD(T) eredményekkel, ezért megbízhatóak. A CEP bázis valamennyi módszerrel és egy d polarizációs függvénykészlettel is magas gámagasságot ad, így nem ajánlható Si-O-Si hajlítási tanulmányozására [I,II].

- Az Si-O-Si egyensúlyi kötésszög a gámagassághoz hasonlóan függ a bázistól. Triplazéta, 6-311G bázis egy d polarizációs függvénykészlettel 155° fölötti, két d polarizációs függvénykészlettel 140° alatti szöveget eredményez. Három d és egy f polarizációs függvénykészlettel a kísérleti 145-150°-kal jól egyező eredményt kapunk. Általában megállapítható, hogy magasabb gámagasság kisebb egyensúlyi kötésszöggel jár együtt [I,II].
- Az Si-O kötéstávolság és az Si-O-Si kötésszög közötti sziliká kristályok alapján felállított összefüggés nem egyezik a számítások által gáz fázisban megjósolt összefüggéssel [I].
- Az ab initio elektrosztatikus potenciál alapján származtatott töltések konvergenciát mutattak. Az ún. CHELPG algoritmus szerint számított töltések az Si-O-Si kötésszög csökkenésével nőnek. A Mulliken töltések nem mutattak konvergenciát, használatuk az eredmények alapján nem ajánlatos [I].
- A hexametil-disziloxánra végzett számításaim szerint ebben a molekulában az Si-O távolság 1 pm-rel hosszabb, az Si-O-Si kötésszög nagyobb és az Si-O-Si hajlítási gámagasság kisebb, mint a disziloxánban. A CHELPG, BMK és NPA (természetes populációs analízis) eredmények szerint az Si-O kötés hexametil-disziloxánban erősebben ionos jellegű mint a disziloxánban [I].
- Az az elmélet, amely szerint disziloxánban a legfelső molekulapályák energiájának az Si-O-Si kötésszög behajlításkor bekövetkező megváltozása ad az alacsony energiagátra és nagy kötésszögre magyarázatot, nem bizonyult érvényesnek. Számításaink szerint a hajlítási energiagá magassága és az Si-O-Si kötésszög nagyon erősen függ a bázistól, de ezzel szemben a pályae energiák Si-O-Si kötésszög behajlításkor bekövetkező megváltozása az alkalmazott bázistól független [V].

## Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> Lord, R. C.; Robinson, D. W.; Schumb, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1327 (1957).
- <sup>2</sup> Almennigen, A.; Bastiansen, O.; Ewing, V.; Hedberg, K.; Tretteberg, M. *Acta. Chem. Scand.* **17**, 2455 (1963).
- <sup>3</sup> Aronson, J. R.; Lord, R. C.; Robinson, D. W. *J. Chem. Phys.* **33**, 1004 (1960).
- <sup>4</sup> J. R. Durig, M. J. Flanagan, V. F. Kalasinsky, *J. Chem. Phys.* **66**, 2775 (1977).
- <sup>5</sup> Koput, J.; Wierzbicki, A. *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 116 (1983).
- <sup>6</sup> M. J Barrow, E. A. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2093 (1979).
- <sup>7</sup> Sauer, J.; Zurawski, B. *Chem. Phys. Lett.* **65**, 587 (1979).
- <sup>8</sup> S. Shambayati, J. F. Blake, Wierschke, S. G. Jorgensen, W. L.; Schreiber, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 697 (1990).
- <sup>9</sup> J. Koput, *Chem. Phys.* **148**, 299 (1990).
- <sup>10</sup> Nicholas, J. B.; Winans, R. E.; Harrison, R. J.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Hopfinger, A. J., *J. Phys. Chem.* **96**, 7958 (1992).
- <sup>11</sup> B. T. Luke, *J. Phys. Chem.* **97**, 7505 (1993).
- <sup>12</sup> C. W. Earley, *J. Comp. Chem.* **14**, 216 (1993).