

# Equilibrium Structure of Monomeric and Dimeric Gold Trifluoride

Mustafa Çalışkan

Department of Physics, Trakya University, Prof. Dr. Cahit Araf Blv., 22130 İskender/Edirne, Turkey

E-mail of the corresponding author: caliskanmustafa@yahoo.com

## Abstract

The molecular structure of monomeric and dimeric gold trifluoride, AuF<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub> has been determined by recent quantum chemical calculations and electron diffraction experiments. It has been indicated that the ground state structure of monomeric gold trifluoride has C<sub>2v</sub> symmetry rather than 3-fold symmetry with one shorter and two longer Au-F bonds and T-shaped form due to a first order Jahn-Teller effect. In this work we have calculated the equilibrium structures of the AuF<sub>3</sub> and Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub> using the Interionic Force model. The results for the equilibrium bond lengths and bond angles are compared with the geometrical and equilibrium structure measured values from electron diffraction and with the results of quantum chemical calculations. The agreement can be considered as very reasonable. The interatomic pair interactions are described with the parameters determined by the presented model. The pair distribution functions have been calculated by HNC approximation and compared with experimental data at available thermodynamic states.

**Keywords:** Gold trifluoride, Molecular structure, Interionic force model

**DOI:** 10.7176/JNSR/14-13-03

**Publication date:** December 31<sup>st</sup> 2023

## 1. Giriş

Altın halidlerin yapı ve bağ özelliklerini çalışmak hem deneysel, hem de teorik çalışmalar için enteresan ve çarpıcı bir örnektir [1-5]. Bütün altın mono- ve trihalidleri ve bunların dimerlerinin moleküler yapısı relativistik pseudo potansiyellerini kullanan teori ile araştırılmıştır [1,5]. Diğer taraftan altın trihalidleri Jahn-Teller etkisine konudur [6]. Altın trihalidleri yapısal kimyada da ilginç konulardan biridir. Bu göstermiştir ki molekülün titreşimsel hareketlerini ve elektronik birleşmesini içeren temel bir dinamik sistemdir. Aynı zamanda deneysel olarak gözlemlenebilen statik bir etkidir.

Altın triflorür (AuF<sub>3</sub>) Jahn-Teller etkisini gözlemlemek için ideal bir örnektir. AuF<sub>3</sub> Hargittai ve çalışma grubu tarafından yapılan elektron-saçılma deneyi ile gözlenmiştir [1]. Hargittai ve çalışma grubu monomerik ve dimerik altın triflorürün (AuF<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) elektron-saçılma deney araştırmasını kuantum kimyasal hesaplamalar ile birlikte yayınlamışlardır. AuF<sub>3</sub> Molekülünün şeklini hem D<sub>3h</sub> (C<sub>3v</sub>) hem de değişmiş Jahn-Teller C<sub>2v</sub> simetrisi ile karşılaştırmışlardır. Hartree-Fock (HF) kuantum kimyasal hesaplaması monomerik altın triflorürün (AuF<sub>3</sub>) değişmiş Jahn-Teller C<sub>2v</sub> simetrik bir molekül olduğunu göstermiştir [3]. Bir molekülde Jahn-Teller bozulması olsa bile temel durum simetrisi bozulmadan önceki ilk dejenere durumu ile aynı olacağını söyleyebiliriz. Altın triflorürün (AuF<sub>3</sub>) elektron-saçılma çalışması, hem doğada, hemde yüksek deneysel sıcaklıklarda molekülün biçiminin bozulmasının statik olduğunu kanıtlamıştır.

Bu çalışmada iyonlararası kuvvet modelini temel alarak teorik hesaplamalar yapmış bulunmaktayız, bu modeli daha önce erimiş tuzlarda iyonlararası etkileşimleri tanımlamada kullanmıştık [8-11]. Altın triflorürün potansiyel enerji fonksiyonu için iyonik bir model geliştirerek 500 parçacıkla moleküler dinamik yaparak bu molekülün sabit temel durum yapısını buluyoruz. Bulunan sonuçlar Hargittai ve grubunun çalışmasında bulunan spektral verilerdeki AuF<sub>3</sub> monomeri ve Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub> dimerinin moleküler şekilleri ile test edilmiştir [1]. İyonlararası kuvvet modelini temel alarak, denge yapısında AuF<sub>3</sub> molekülündeki çiftler etkileşimleri tanımlıyoruz. AuF<sub>3</sub> ün çiftler dağılım fonksiyonlarını elde etmek için ise HNC integral denklem teorisini kullandık.

## 2. Teori

### 2.1 İyonlararası Kuvvet Modeli

Alüminyum [9] ve florürlerin [10,11] önceki çalışmalarını takip ederek, altın florür kümeleri içinde iyonlararası kuvvet modelini kullanıyoruz. Bunun için; (i) kristal durumunda denge durumunu tanımlayan ve iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerle bağ oluşturan Born modeli, (ii) titreşimsel hareketler ve kristal kusurlar için shell modeli kullanılır. Elektron-shell deformasyonu Z<sub>i</sub> efektif valansları ile tanımlanır ve halojenlerin elektrik ve örtüşme polarizibiliteleri sırasıyla α<sub>X</sub> ve α<sub>S</sub> ile ve altın iyonlarının elektrik polarizibilitesi α<sub>M</sub> ile tanımlanmıştır. Örtücü itici güçler iyonik yarıçap R<sub>i</sub> leri ve sabit parametreler ρ<sub>i</sub> leride içinde bulundurmaktadırlar. Van der Waals, dipol-dipol etkileşimleri sadece halojenler için vardır. Bu modelde sistemin toplam potansiyel enerjisi U({r<sub>ij</sub>}, {p<sub>i</sub>}), iyonlararası bağlar r<sub>ij</sub> ve elektrik dipol momentleri p<sub>i</sub> nin

fonskiyonu olarak:

$$U(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \sum_{i>j} V_{ij}(r_{ij}) + U_{pol}^{cl} + \frac{\alpha_s}{\alpha_{cl}} \sum_{i_m, j_h} p_j \cdot \hat{r}_{ij} \left| \frac{d\phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \quad (1)$$

şeklinde. Burada  $V_{ij}(r_{ij})$ :

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \phi_{ij}(r_{ij}) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

$\phi_{ij}(r_{ij})$  İtici etkileşimleri tanımlayan merkezi potansiyel, Busing formunda [12]:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = f(\rho_i + \rho_j) \exp \left[ \frac{R_i + R_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j} \right] \quad (3)$$

burada  $f = 0.05 e^2 / \text{Å}^2$  enerji ölçeğinde değişmez bir sabittir. (3) Bağıntısı her iyonun transfer edilebilir etkileşim kuvvetlerine sahip olduğunu gösterir, böylece her bileşik ailesi için gereken parametre sayıları azalır. İyonik kümeler için iyonlararası kuvvet modeli hakkında daha fazla bilgi için Ref.[8-11] e bakılabilir. Bununla birlikte bu çalışmada AuF<sub>3</sub> moleküler iyonunda iyonik etkileşimlerin artırılmış klasik bir modelini anlatılmaktadır.

Biz bu modeli seçerek AuF<sub>3</sub> molekülünün moleküler yapısını tanımlamak için kullandık. Ayrıca  $V_{ij}(r_{ij})$  Potansiyelini kullanarak AuF<sub>3</sub> molekülünde etkili çiftler etkileşimleri de hesapladık, bu da daha önceki çalışmalarımızda rijid iyon potansiyeli olarak tanımlanmıştı [13].

Yapısal hesaplamalarımız için bir integral denklem teorisi (VMHNC sıvılar için çok geçerli bir teoridir) [14,15] de verilmiştir. Bununla birlikte şimdiki çalışmamızda HNC çözümünü statik yapı hesaplamalarımız için kullanmış bulunmaktayız. Birçok sıvı hal teorisindeki gibi homojenler, izotropikler ve ikili sistemler (i, j = 1, 2) için VMHNC çözümünde Ornstein-Zernike (OZ) denklemi çözülür.

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_{l=1}^2 \rho_l h_{il}(r) * c_{lj}(r) \quad (4)$$

burada  $c_{ij}(r)$  kısmi direkt korelasyon fonksiyonlarını,  $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$  toplam korelasyon fonksiyonlarını tanımlar,  $g_{ij}(r)$  çiftler dağılım fonksiyonlarını,  $\rho_l$  kısmi iyonik sayısal yoğunluklarını gösterir. Böylece (4) denklemi

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \ln \left[ g_{ij}(r) e^{\beta \phi_{ij}(r) + B_{ij}(r)} \right] \quad (5)$$

ile çözülür.

$\phi_{ij}(r)$  Atomlar arası çiftler potansiyelleri ve  $B_{ij}(r)$  lerin HNC çözümleri için sıfır olduğu kabul edilir.

Monatomikten ikili sıvılara geçişteki sıvıhal genellemesi için  $g_{ij}(r)$  kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarını  $\phi_{ij}(r)$  kısmi çiftler potansiyellerine bağlayan üç tane integral denklem setine sahibiz. İkili sıvı alaşımları için VMHNC integral denklem teorisini kullandık, bu Gonzalez [14] de verilmiştir, böylece konfigürasyon  $f^{VMHNC}(\beta, \rho, x_l)$

Helmholtz serbest enerji fonksiyonu değişik durumlarda  $B_{ij}(r) = 0$  alınmasıyla minimize edilir. Bu çok kısa HNC çözümüdür.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Sonuçların sunumu üç kısma ayrılır: ilki deneysel verilerinde elde edilebildiği moleküler yapı ile ilgilidir. İkincisi altın triflorür için atomlar arası çiftler etkileşimleri ile ilgilidir. Son kısım AuF<sub>3</sub> ün statik sıvı yapısı ile ilgilidir.

İlk önce, şimdiki çalışmamız olan iyonlararası kuvvet modelinden elde edilmiş altın triflorürün moleküler yapısı ile ilgili sonuçları veriyoruz. AuF<sub>3</sub> Molekülünün denge yapısı şu şekilde tanımlanır: Molekülün potansiyel enerji fonksiyonu iki durumun hesaba katılmasıyla hesaplanır, (i) statik eşitlik durumuna doğru molekülün enerjisinin minimize edilmesiyle verilen konfigürasyonun optimizasyonu içindir, (ii) sabit enerjide dinamiksel değerlendirmeleri ve titreşimsel frekansların değerlendirilmesi içindir.

Moleküler yapı hesaplamalarımızdaki model parametreleri Tablo 1 'de verilmiştir. F İyonu kısa-mesafe örtüşme etkileşimlerini içeren parametreler daha önceki alkali halid çalışmalarından [11] alınabilir, metal iyonları için  $R_i$  ve  $\rho_i$  arasındaki ilişki  $R_M / \rho_M = 18.6$  (Wang Li – Tosi) tutarlılığının olması sağlanmıştır. Sunulan model Au için üç adet uygulanabilen parametre içerir. Bunlar, (i) Au iyonunun iyonik yarıçapı  $R_M$ , (ii) Au iyonunun efektif valansı  $Z_M$ , (iii) Au iyonunun elektriksel polarizibilitesi  $\alpha_M$  dir,  $\alpha_s = 0.6 \text{ \AA}^3$  olarak belirlenmiştir [16].

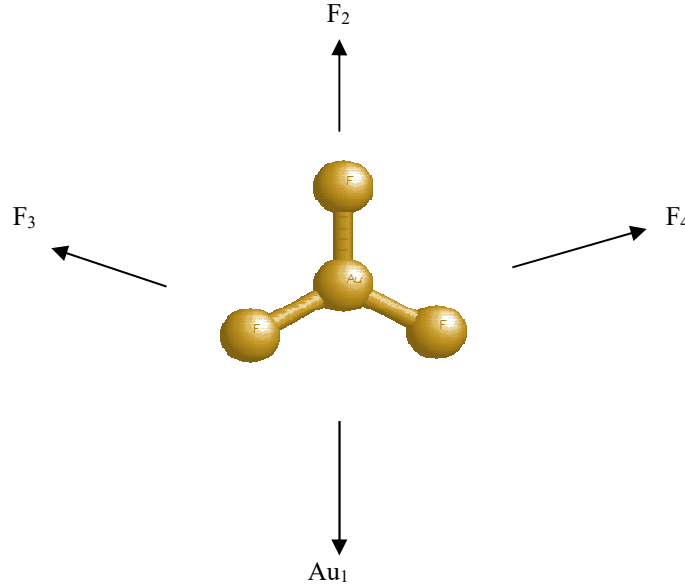
Tablo1. Altın florürler için iyonlararası kuvvet parametreleri (M metal ve X halojen iyonunu temsil etmektedir).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M(\text{\AA})$	$\rho_M(\text{\AA})$	$R_X(\text{\AA})$	$\rho_X(\text{\AA})$	$C_X (e\text{\AA}^{5/2})$
2.625	-0.875	1.1	0.06	1.32	0.215	2.08

İyonlararası kuvvet modeli ile hesaplanmış  $\text{AuF}_3$  'ün moleküler yapısı Şekil 1 'de görülmektedir. Hargittai ve çalışma grubu Y-şeklindeki yapının  $\text{AuF}_3$  için geçiş durumuna uygun olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte  $\text{AuF}_3$ ,  $C_{2v}$  düzeni içinde  $D_{3h}$  trigonal düzlem yapısının bozulması ile Jahn-Teller simetrisinin ilk kuralının sonucu olarak T-şekli yapısına sahiptir. Tablo 2 taban durumu denge yapısında monomer  $\text{AuF}_3$  için bağ uzunlukları ve bağ açıları sonuçları verilmektedir, aynı zamanda bu sonuçlar elektron-saçılma deneyi ölçümleri (ED) [1] ile ve kuantum kimyasal hesaplamalar (QC), MP2 ve B3LYP3 metotları ile karşılaştırılmaktadır Ref. [1].

Tablo 2. Monomerik  $\text{AuF}_3$  için geometriksel parametreler, bağ uzunlukları  $\text{\AA}$  biriminde, açılar derecedir

Metot	$r(\text{Au}_1\text{-F}_2)$	$r(\text{Au}_1\text{-F}_3)$	$\angle\text{F}_2\text{-Au}_1\text{-F}_3$
Bu çalışma	1.783	1.847	119.43
MP2	1.846	1.881	92.80
B3LYP	1.890	1.910	94.30
ED	$1.893 \pm 0.012$	$1.913 \pm 0.008$	$102.5 \pm 1.9$



Şekil 1. Altın triflorür molekülünün moleküler yapısı.

Tablo 2'de görüldüğü gibi iyonlararası kuvvet modeli kullanılarak elde edilen  $\text{AuF}_3$  molekülünün bağ uzunlukları, elektron-saçılma deneyi (ED) ölçümleri sonuçlarından daha kısadır ( $0.098 \text{ \AA}$  civarında). Sonuçlarımız deneysel olandan daha çok Ref.[1]'de verilen Hartree-Fock teorik hesaplama sonuçlarına daha yakındır, bağ açılarımızda hesaplama metotlarından daha çok ED sonuçlarına daha iyi uygunluk göstermektedir. Modelimizin  $\text{F}_3\text{-Au}_1\text{-F}_4$  açısını, ED sonucundan ortalama  $15^\circ$  daha büyük verdiği görülmektedir. Böylece, hesapladığımız bağ uzunlukları ve bağ açıları ED ölçümleri ve QC hesaplamalarının sonuçlarıyla uygun olarak değerlendirilebileceği ortaya çıkmaktadır.

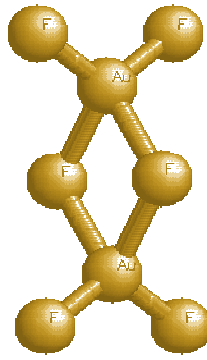
İkinci olarak iyonlararası kuvvet modelini kullanarak elde ettiğimiz dimerik altın triflorürün denge yapısını sunuyoruz, dimerik altın triflorürün denge yapısını, monomer için uygulanan teorinin bütün aşamalarını takip ederek hesaplamış bulunmaktayız. Ayrıca, iyonlararası kuvvet modeli parametrelerinin kullanılması ile hesaplanan titreşim frekansları, Reffy ve çalışma grubundan [1] aldığımız değerlere fit edilmiştir. Böylece, Reffy ve çalışma grubundan [1] aldığımız değerlerin,  $\text{AuF}_3$  ve  $\text{Au}_2\text{F}_6$  taban durumu molekülleri için hesapladığımız titreşim frekanslarıyla uygunluk gösterdiğini görmekteyiz. Frekanslar,  $\text{AuF}_3$  için  $A_1$  simetrisinde  $593 \text{ cm}^{-1}$  ve

$Au_2F_6$  için  $B_{3g}$  simetrisinde  $592\text{ cm}^{-1}$  olarak alınmıştır.  $Au_2F_6$  için atomların numaralandırılmaları ve moleküler modeli Şekil 2’de verilmektedir. Deneysel çalışmalara göre [1], dimerik altın triflorür molekülü için elektron-saçılma deneyi  $600\text{K}$  ve  $1094\text{K}$  olarak iki farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. Ayrıca,  $Au_2F_6$  için sonuçlarımızı  $D_{2h}$  simetrisindeki teorik sonuçlar ve  $1094\text{K}$  deki deneysel ölçümler ile Tablo 3 ’de karşılaştırmaktayız.

Tablo 3.  $Au_2F_6$  için Geometrik Parametreler.

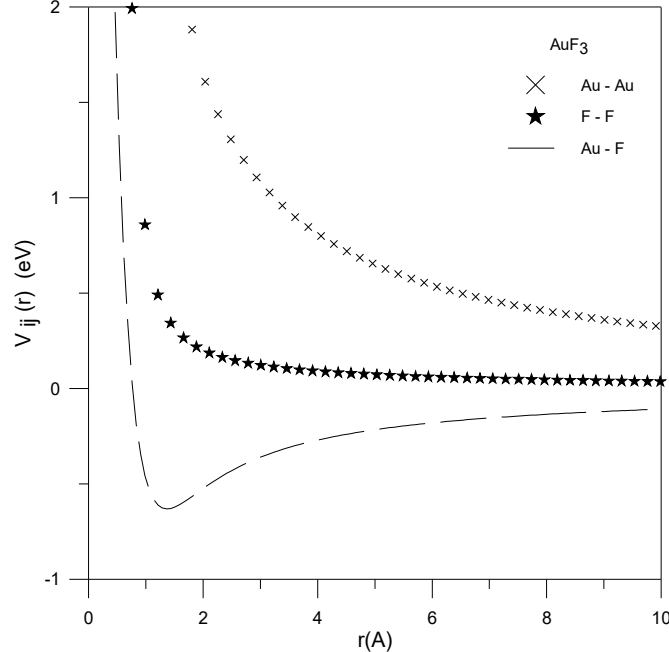
Metot	$r(\text{Au} \cdots \text{Au})$	$r(\text{Au}-F_t)$	$r(\text{Au}-F_b)$	$\angle F_b\text{-Au}-F_b$
Bu çalışma	3.170	1.828	2.001	75.03
MP2	3.073	1.850	2.016	80.70
B3LYP	3.168	1.882	2.052	78.90
ED	$3.082 \pm 0.006$	$1.885 \pm 0.011$	$2.055 \pm 0.014$	$79.9 \pm 1.6$

$Au_2F_6$  Molekülünün hem bağ uzunlukları hem de bağ açıları için elde ettiğimiz sonuçların teorik sonuçlara daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Dimerik altın triflorür molekülünün moleküler yapısı.

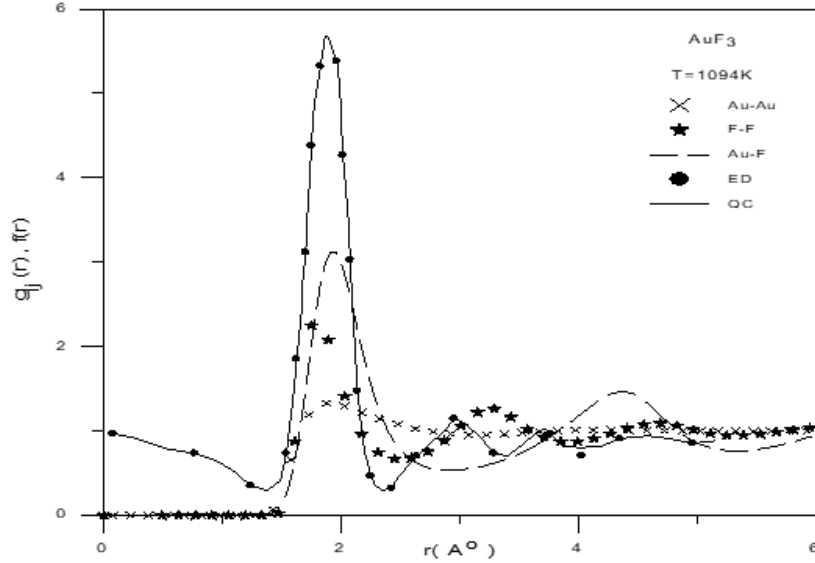
Ayrıca Şekil 3 ’de  $AuF_3$  için iyonlararası çiftler etkileşim potansiyelleri görülmektedir. TAPT tipi potansiyel katı iyon modeli, moleküler hesaplamalarda kullanılan parametreler ile hesaplanır. Bu hesaplamalarda (moleküler ve iyonlararası), katyon polarizabilitesine karşı gelen anyona göre çok küçük olduğu durumlarda katyon polarizabilitesinin değerini ihmal ettik.



Şekil 3.  $AuF_3$  için iyonlararası çiftler etkileşim potansiyelleri

Beklendiği gibi Şekil 3 ’de  $V_{Au-F}(r)$  potansiyel derinliğinin hem  $V_{F-F}(r)$ , hemde  $V_{Au-Au}(r)$  ’dan daha derin olduğu görülür.  $V_{Au-F}(r)$  ’deki minimum  $1.8\text{ Å}$  civarındadır, buda moleküler hesaplamalarımızdaki anyon-katyonla bağlıdır. Şekil 4 ’de, Şekil 3 ’de gösterilen atomlar arası potansiyeller kullanılarak  $AuF_3$  ’ün  $g_{ij}(r)$  ’si

için HNC hesaplamalarının sonuçları görülmektedir. Bu  $f(r)$  deneysel toplam çiftler dağılım fonksiyonunda kapsar [1]. Hesaplamalar  $T=1094K$  'de termodinamik durum dışında iyonik sayı yoğunluğu için yürütülmüştür.



Şekil 4. Deneysel (ED) ve QC sonuçları ile birlikte  $AuF_3$ 'ün hesaplanmış kısmi çiftler dağılım fonksiyonları

Şekil 4 'de  $g_{Au-F}(r)$  için hesaplanmış çiftler dağılım fonksiyonunun diğerlerine göre en büyük pike sahip olduğu görülür. Ayrıca,  $g_{Au-Au}(r)$  ve  $g_{F-F}(r)$  çiftler dağılım fonksiyonlarının bazı limitlerinin aynı olduğu görülmektedir. Yine Şekil 4 'de görüldüğü gibi,  $g_{Au-F}(r)$  ve  $f(r)$  'nin ana pik yerlerinin birbirine çok yakın olduğu açıktır. Model potansiyellerimizin katı moleküler yapıda olduğu söylenebilir. Etketif valansın sıvı yapıyı etkilediği bilinir. Bu nedenle iyonlararası kuvvet modelini kullanarak  $AuF_3$  için gösterilen ilk moleküler yapı olduğu sonucuna varabiliriz.

#### 4. Conclusion

Bu çalışmada, altın triflorür için basit bir iyonik model sunuyoruz. Sonuçlarımız,  $AuF_3$  için bir iyonik modelin faydalı bir düşünce olduğunu göstermektedir.  $AuF_3$  'ün bu moleküler ve sıvı yapısının RIM potansiyellerinden elde edilebildiği görülebilir. Bununla birlikte iyonlararası kuvvet modeli Jahn-Teller biçimi bozulmuş molekülleri için de elde edilebilir. Sıvı yapı, efektif valansın etkileri hesaba katıldığında efektif potansiyellerden elde edilebilir.

#### References

- [1] Reffy B., Kolonits M., Schulz A., Klapotke T.M., Hargittai M., (2000), J. Am. Chem. Soc. 122, 3127.
- [2] Hargittai M., Schulz A., Reffy B., Kolonits M., Jahn A., (2001), J. Am. Chem. Soc. 123, 1449.
- [3] Schwerdtfeger P., McFeaters J.S., Liddell M.J., Hrusak J., Schwarz H., (1995), J.Chem. Phys. 103, 245.
- [4] Schwerdtfeger P., Schmidbaur H., Anorg Z., (2000), Allg. Chem. 626, 374.
- [5] Schulz A., Hargittai M., (2001), Chem. Eur. J. 7, 3657.
- [6] Jahn H. A., Teller E., (1937), Proc. R. Soc. London, Sect. A. 161, 220.
- [7] Komiyama S., Albright T. A., Hoffmann R., Kochi J. K., (1976), J. Am. Chem. Soc. 98, 7255.
- [8] Akdeniz Z., Çiçek Z., Tosi M. P., (1999), Chem. Phys. Lett. 308, 479.
- [9] Akdeniz Z., Caliskan M., Çiçek Z., Tosi M. P., (2000), Z. Naturforsch. 55a, 575.
- [10] Akdeniz Z., Gaune-Escard M., Tosi M. P., (2001), Z. Naturforsch. 56a, 381.
- [11] Akdeniz Z., Karaman A., Tosi M. P., (2001), Z. Naturforsch. 56a, 376.
- [12] Busing W. R., (1970), Trans. Amer. Crystallogr. Ass. 6, 57.
- [13] Gurbuz H., Çalışkan M., Dalgıç S.S., Proceed. of TFD-22, 14-17 Sept. Bodrum-Turkey, 01-SB-26.
- [14] Gonzalez L.E., Meyer A., Iniguez M.P, Gonzalez D.J., Silbert M., (1993), Phys. Rev. E47, 4120.
- [15] Dalgic S. S., Gurbüz H., Caliskan M., Ozgec O., (2005), J. Opto. Electron. Adv. Mater. 7, 2075.
- [16] Akdeniz Z., Çiçek Z., Tosi M. P., (2000), Z. Naturforsch. 55a, 861.