

Molecular Structures of Monomeric And Dimeric Gold Trichloride

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 , mustafacaliskan@trakya.edu.tr

Abstract

The molecular structures of gold trichloride (AuCl_3 and Au_2Cl_6) in monomeric and dimeric forms have been determined using quantum chemical calculations and electron-scattering experiments. The ground state structure of monomeric gold trichloride has been shown to have C_{2v} symmetry rather than a T-shaped structure with one short and two longer Au-Cl bonds, in accordance with the first rule of the Jahn-Teller effect. In this study, we calculated the equilibrium molecular structures of AuCl_3 and Au_2Cl_6 using the interionic force model. The results we obtained for bond lengths and bond angles in the equilibrium structure were compared with quantum chemical calculation results and values measured in electron-scattering experiments. The results obtained can be considered appropriate. Interatomic pair interactions are defined by the parameters specified in the interionic force model we present. The molecular structure, bond length, and bond angle results we obtained using the Interionic Force Model parameters are in agreement with the theoretical MP2, B3LYP, QCISD, HF and experimental XR, ED electron-scattering results.

Keywords: Monomeric gold trichloride, dimeric gold trichloride, interionic force model, molecular structure.

DOI: 10.7176/JNSR/17-2-04

Publication date: July 28th 2025

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 monohalidleri, 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 moleküllerin titreşimsel hareketlerini ve elektronik birleşmesini içeren temel bir dinamik sistemdir. Aynı zamanda deneysel olarak gözlemlenebilen statik bir etkidir.

Altın triflorür (AuCl_3) Jahn-Teller etkisini gözlemlenmek için ideal bir örnektir. AuCl_3 Hargittai ve çalışma grubu tarafından yapılan elektron-saçılma deneyi ile gözlenmiştir [1]. Hargittai ve çalışma grubu monomerik ve dimerik altın triflorürün (AuCl_3 , Au_2Cl_6) elektron-saçılma deney araştırmasını kuantum kimyasal hesaplamalar ile birlikte yayınlamışlardır. AuCl_3 Moleküllerinin şeklini hem D_{3h} (C_{3v}) hem de değişmiş Jahn-Teller C_{2v} simetrisi ile karşılaştırmışlardır. Hartree-Fock (HF) kuantum kimyasal hesaplaması monomerik altın triklorürün (AuCl_3) değişmiş Jahn-Teller C_{2v} 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 triklorürün (AuCl_3) elektron-saçılma çalışması, hem doğada, hemde yüksek deneysel sıcaklıklarda moleküllerin 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 triklorürün potansiyel enerji fonksiyonu için iyonik bir model geliştirerek 500 parçacıkla moleküler dinamik yaparak bu moleküllerin sabit temel durum yapısını buluyoruz. Bulunan sonuçlar Hargittai ve grubunun çalışmasında bulunan spektral verilerdeki AuCl_3 monomeri ve Au_2Cl_6 dimerinin moleküler şekilleri ile test edilmiştir [1]. İyonlararası kuvvet modelini temel alarak, denge yapısında AuCl_3 moleküllerindeki çiftler etkileşimleri tanımlıyoruz. AuCl_3 ün çiftler dağılım fonksiyonlarını elde etmek için ise HNC integral denklem teorisi kullanılabilir.

2. Teori

2.1 İyonlararası Kuvvet Modeli

Alüminyum [9] ve klorürlerin [10,11] önceki çalışmalarını takip ederek, altın klorür 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_i efektif valansları ile tanımlanır ve halojenlerin elektrik ve örtüşme polarizibiliteleri sırasıyla α_X ve α_S ile ve altın iyonlarının elektrik

polarizibilitesi α_M ile tanımlanmıştır. Örtücü itici güçler iyonik yarıçap R_i leri ve sabit parametreler ρ_i leride içinde bulundurmaktadırlar. Van der Waals, dipol-dipol etkileşimleri sadece halojenler için vardır. Bu modelde sistemin toplam potansiyel enerjisi $U(\{r_{ij}\}, \{p_i\})$, iyonlararası bağlar r_{ij} ve elektrik dipol momentleri p_i nin fonksiyonu olarak :

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

şeklindedir. 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 $f = 0.05 e^2 / \text{\AA}^2$ 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 AuCl_3 moleküler iyonunda iyonik etkileşimlerin artırılmış klasik bir modelini anlatmaktayız. Biz bu modeli seçerek AuCl_3 molekülünün moleküler yapısını tanımlamak için kullandık. Ayrıca $V_{ij}(r_{ij})$ Potansiyelini kullanarak AuCl_3 molekülünde etkili çiftler etkileşimleri de hesapladık, buda 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, ρ_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 teorisi kullanılır, 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. İkinci altın triklorür için atomlar arası çiftler etkileşimleri ile ilgilidir. Son kısım AuCl_3 ün statik sıvı yapısı ile ilgilidir.

İlk önce, şimdiki çalışmamız olan iyonlararası kuvvet modelinden elde edilmiş altın triklorürün moleküler yapısı ile ilgili sonuçları veriyoruz. AuCl_3 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. Cl İyonu kısa-mesafe örtüşme etkileşimlerini içeren parametreler daha önceki alkali halid çalışmalarından [11] alınabilir, metal iyonları için R_i ve ρ_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 α_M dir, $\alpha_s = 0.46 \text{ Å}^3/\text{e}$, $\alpha_x = 1.36 \text{ Å}^3$ olarak belirlenmiştir [16].

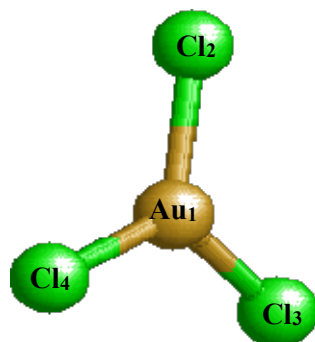
Z_M	Z_X	$R_M(\text{Å})$	$\rho_M(\text{Å})$	$R_X(\text{Å})$	$\rho_X(\text{Å})$	$C_X(\text{eÅ}^{5/2})$
2.856	-0.952	1.16	0.054	1.71	0.238	5.50

Tablo1. Altın klorürler için iyonlararası kuvvet modeli parametreleri [M metal (Au) ve X (Cl) halojen iyonunu temsil etmektedir].

İyonlararası kuvvet modeli ile hesaplanmış AuCl_3 'ün moleküler yapısı Şekil 1 'de görülmektedir. Hargittai ve çalışma grubu Y-şeklindeki yapının AuCl_3 için geçiş durumuna uygun olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte AuCl_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 AuCl_3 için bağ uzunlukları ve bağ açıları sonuçları verilmektedir, aynı zamanda bu sonuçlar B3LYP, MP2, QCISD(T) ve HF metotları ile karşılaştırılmaktadır [1].

Metot	$r(\text{Au}_1\text{-Cl}_2)$	$r(\text{Au}_1\text{-Cl}_3)$	$r(\text{Au}_1\text{-Cl}_4)$	$\angle\text{Cl}_2\text{-Au}_1\text{-Cl}_3$	$\angle\text{Cl}_2\text{-Au}_1\text{-Cl}_4$	$\angle\text{Cl}_3\text{-Au}_1\text{-Cl}_4$
Bu çalışma	2.276	2.264	2.264	122.21	118.84	118.94
MP2	2.272	2.260	-	168.40	95.80	-
B3LYP	2.265	2.281	-	166.20	96.90	-
QCISD(T)	2.288	2.295	-	168.60	95.70	-
HF	2.322 R	2.343	-	174.10	93.00	-
HF	2.428 NR	2.429	-	179.10	90.50	-

Tablo 2. Monomerik AuCl_3 için geometriksel parametreler, bağ uzunlukları Å biriminde, açılar derecedir.



Şekil 1. Atın triklorür $AuCl_3$ molekülünün moleküler yapısı.

Tablo 2’de görüldüğü gibi iyonlararası kuvvet modeli kullanılarak elde edilen $AuCl_3$ molekülünün bağ uzunlukları, MP2 metodu sonucundan daha uzundur (0.004 Å civarında). Sonuçlarımız aynı zamanda Ref.[1]’de verilen Hartree-Fock (HF) teorik hesaplama sonuçlarına ve B3LYP, QCISD metotları sonuçlarında yakındır. Bağ açılarımızda hesaplama metotlarından B3LYP sonucu ile daha iyi uygunluk göstermektedir. Modelimizin $Cl_2-Au_1-Cl_3$ açısının, B3LYP metodu sonucundan ortalama 44° daha küçük olduğu, $\angle Cl_2-Au_1-Cl_4$ açısının B3LYP metodu sonucundan yaklaşık 22° daha büyük olduğu görülmektedir. Böylece, hesapladığımız bağ uzunlukları ve bağ açıları MP2, B3LYP, QCISD ve HF sonuçlarıyla uygun olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılabilir.

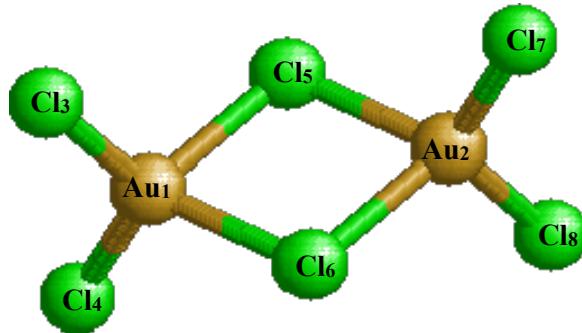
İkinci olarak iyonlararası kuvvet modelini kullanarak elde ettiğimiz dimerik altın triklorürün denge yapısını sunuyoruz, dimerik altın triklorürün denge yapısını, monomer için uygulanan teoremin bütün aşamalarını takip ederek hesaplamış bulunmaktayız. Ayrıca, iyonlararası kuvvet modeli parametrelerinin kullanılması ile hesaplanan titreşim frekansları, Magdolna Hargittai ve çalışma grubundan [1] aldığımız değerlere fit edilmiştir. Böylece, Magdolna Hargittai ve çalışma grubundan [1] aldığımız değerlerin, $AuCl_3$ ve Au_2Cl_6 taban durumu molekülleri için hesapladığımız titreşim frekanslarıyla uygunluk gösterdiğini görmekteyiz. Frekanslar, $AuCl_3$ için A_1 simetrisinde 429 cm^{-1} ve Au_2Cl_6 için B_{3g} simetrisinde 402 cm^{-1} olarak alınmıştır. Au_2Cl_6 için atomların numaralandırılmaları ve moleküler modeli Şekil 2’de verilmektedir. Deneyel çalışmalara göre [1], dimerik altın triflorür molekülü için elektron-saçılma deneyi $T=600K$ ve $T=1094K$ olarak iki farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. Ayrıca, Au_2Cl_6 için sonuçlarımızı D_{2h} simetrisindeki teorik sonuçlar ve $1094K$ deki deneyel ölçümler ile Tablo 3’de karşılaştırmaktayız .

Metot	$r (Au_1-Cl_3)$	$r (Au_1-Cl_5)$	$\angle Cl_3-Au_1-Cl_4$	$\angle Cl_3-Au_1-Cl_5$	$\angle Au_1-Cl_5-Au_2$
Bu çalışma	2.296	2.496	78.17	111.53	101.82
ED	2.232(5)	2.358(5)	85.0(3)	92.8(10)	-
XR	2.23	2.33	86	90	-
MP2	2.367 R	2.483	86.5	88.7	-
MP2	2.283	2.402	86.6	90.3	-
B3LYP	2.287	2.412	85.2	90.9	-

Tablo 3. Dimerik Au_2Cl_6 için geometriksel Parametreler, bağ uzunlukları Å biriminde, açılar derecedir.

Tablo 3’de görüldüğü gibi Au_2Cl_6 molekülünün iyonlararası kuvvet modeli ile bulduğumuz hem bağ uzunlukları hem de bağ açıları için elde ettiğimiz sonuçların Ref.[1]’deki teorik ve deneyel sonuçlara yakın olduğu görülmektedir. Bu çalışmada bulunan $r (Au_1-Cl_3) = 2.296 \text{ Å}$ bağ uzunluğu, MP2 metodu sonucu olan 2.283 Å

sonucundan $0.013 \text{ \AA}$ daha büyüktür. Yine bu çalışmada, iyonlar arası kuvvet modeli ile bulunan $r(\text{Au}_1\text{-Cl}_5) = 2.496 \text{ \AA}$ bağ uzunluğu, MP2 sonucu olan $2.483 \text{ \AA}$ bağ uzunluğu sonucundan $0.013 \text{ \AA}$ daha büyüktür. Bu çalışmada bulduğumuz bağ açıları sonuçları electron-saçılma deneyi (ED) sonuçları ile uygunluk göstermektedir. Bu çalışmada bulunan $\angle\text{Cl}_3\text{-Au}_1\text{-Cl}_4 = 78.17$ bağ açısı, ED sonucu olan 85 dereceden yaklaşık 6 derece daha küçüktür. Yine bu çalışmada bulunan $\angle\text{Cl}_3\text{-Au}_1\text{-Cl}_5 = 111.53$ derece bağ açısı ED sonucu olan 92.8 dereceden yaklaşık olarak 18 derece daha büyüktür. Böylece, iyonlararası kuvvet modelinin altın halojenürlerinin moleküler yapılarını çalışmak için uygun bir model olduğu sonucuna varabiliriz.



Şekil 2. Dimerik altın triklorür Au_2Cl_6 molekülünün moleküler yapısı.

TAPT tipi potansiyel katı iyon modeli, moleküler hesaplamalarda kullanılan parametreler ile hesaplanır. Bu hesaplamalarda (moleküler ve iyonlararası), kation polarizibilitesine karşı gelen aniyona göre çok küçük olduğu durumlarda kation polarizibilitesinin değerini ihmal edilebilir.

Model potansiyellerimizin katı moleküler yapıda olduğu söylenebilir. Etketif valansın sıvı yapıyı etkilediği bilinir. Bu nedenle iyonlararası kuvvet modelini kullanarak AuCl_3 için gösterilen ilk moleküler yapı olduğu sonucuna varabiliriz.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, altın triklorür için basit bir iyonik model (İyonlararası Kuvvet Modeli) sunuyoruz. Sonuçlarımız, AuCl_3 için bir iyonik modelin faydalı bir düşünce olduğunu göstermektedir. AuCl_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. İyonlararası Kuvvet Modeli ile bulduğumuz bağ uzunluğu ve bağ açıları sonuçları MP2, B3LYP, QCISD, HF teorik ve XR, ED elektron-saçılma deney sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

İyonlar arası Kuvvet Modeli kullanılarak yakın zamanda yapılmış ve yayınlanmış çalışmalar, altın triflorürün monomerik ve dimerik denge durumu moleküler yapıları (AuF_3 , Au_2F_6) [17] ve monomerik kadmiyum-dihalidlerin moleküler yapıları (CdCl_2 , CdBr_2 , CdF_2 , CdI_2) [18] çalışmaları da bu çalışmadaki gibi uyumlu sonuçlar vermiştir.

References

- [1] Magdolna Hargittai, Chem. Rev. **100**, 2233-2301 (2000)
- [2] M. Hargittai, A. Schulz, B. Reffy, M. Kolonits, . A. Jahn, J. Am. Chem. Soc. **123**, 1449 (2001)
- [3] P.Schwerdtfeger,J.S. McFeaters,M.J.Liddell,J.Hrusak, H.Schwarz, J.Chem. Phys. **103**, 245 (1995).
- [4] P. Schwerdtfeger, H. Schmidbaur, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 374 (2000)
- [5] A. Schulz, M. Hargittai, Chem. Eur. J. **7**, 3657 (2001)
- [6] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. R. Soc. London, Sect. A. **161**, 220 (1937).

- [7] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7255 (1976).
- [8] Z. Akdeniz, Z. Çiçek, M. P. Tosi, Chem. Phys. Lett. **308**, 479 (1999).
- [9] Z. Akdeniz, M. Çaliskan, Z. Çiçek, M. P. Tosi, Z. Naturforsch. **55a**, 575 (2000).
- [10] Z. Akdeniz, M. Gaune-Escard, M. P. Tosi, Z. Naturforsch. **56a**, 381 (2001).
- [11] Z. Akdeniz, A. Karaman, M. P. Tosi, Z. Naturforsch. **56a**, 376 (2001).
- [12] W. R. Busing, Trans. Amer. Crystallogr. Ass. **6**, 57 (1970).
- [13] H.Gurbuz, M.Çalışkan,S.S.Dalgıç, Proceed. of TFD-22, 14-17 Sept. Bodrum-Turkey, 01-SB-26
- [14] L.E. Gonzalez, A.Meyer, M.P Iniguez, D.J.Gonzalez,M.Silbert, Phys. Rev. **E47**, 4120 (1993).
- [15] S. S. Dalgic, H. Gurbüz, M. Caliskan, O. Ozgec, J. Opto. Electron. Adv. Mater. **7**, 2075 (2005).
- [16] Z. Akdeniz, Z. Çiçek, M. P. Tosi, Z. Naturforsch. **55a**, 861 (2000).
- [17] Mustafa Çalışkan, Journal of Natural Sciences Research, Vol.14, No.13, 21-25 (2023).
- [18] Mustafa Caliskan, International Journal of Scientific and Technological Research, Vo.5, No.8, 90-95 (2019).