

Zur geometrischen Struktur von CF_5^- , — eine wellenmechanische Untersuchung

S.-J. Wang

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1832–1835 [1973]; eingegangen am 13. August 1973)

The Geometrical Structure of CF_5^- , a Wave Mechanical Investigation

The geometrical structure of CF_5^- has been ab initio investigated, taking all 52 electrons into account, using the MOLPRO-Programm/SCF-MO-LC-(LCGO)-Method. After approximating the core by means of the energy variation method and varying the η_p -values and the C–F-distance a total energy of $-517,7008$ a. u. with a C–F_{4,5}-distance of 2.78 a. u. and a C–F_{1,2,3}-distance of 2.74 a. u. for the CF_5^- -system of the trigonal bipyramidal structure was found.

Likewise a total energy of $-517,7036$ a. u. with a C–F-distance of 2.58 a. u. in the tetraedral CF_4^- and a CF_4^- –F-distance of 5.80 a. u. for the CF_4^- –F-system was found. The best C–F-distance of the tetraedral CF_4^- was given at a distance of 2.51 a. u.

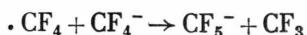
According to this investigation it can be concluded that the structure of the system CF_4^- –F[–] is the most stable one. An interesting result through the analysis of the electrondistribution is that the carbon atom is almost in all structure systems nearly unchanged.

Einleitung

Für das CF_5^- -System liegen bisher keine experimentellen Ergebnisse bezüglich der Strukturuntersuchungen vor. Es war daher von Interesse, wellenmechanisch zu untersuchen, inwieweit ab initio Rechnungen durchgeführt werden können, die solche Strukturfragen klären. Hier ist darauf hinzuweisen, daß auch Strukturuntersuchungen unmittelbar auf das Problem der Energiehyperfläche führen, da die wahrscheinlichste Struktur dort zu erwarten ist, wo die Energiehyperfläche ihr absolutes Minimum aufweist¹.

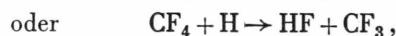
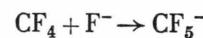
Nach Testrechnungen für drei gegebene geometrische Atomanordnungen des CF_5^- -Systems (quadratisch-pyramidal, trigonal-bipyramidal und pentagonal-planar), die bei gleichen Voraussetzungen durchgeführt wurden, ergab vorerst einen Hinweis auf die stabilste Struktur in der trigonal-bipyramidalen Atomanordnung².

Bei weiteren Erwägungen hinsichtlich der chemischen Reaktion wurde festgestellt, daß die Untersuchung der geometrischen Struktur des CF_5^- -Systems, sowohl von CF_5^- selbst als auch von CF_4^- ausgehend, behandelt werden kann. Ähnlich wie die chemische Reaktion zwischen CH_4 und CH_4^+ ^{3,4} verläuft auch die Reaktion



Reprint requests to Prof. Dr. H. Preuß, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-Vaihingen, Pfaffenwaldring 55, or to Dr. S.-J. Wang, Forschungsinstitut, Thyssen Niederrhein AG, 42 Oberhausen, Essener Straße 66.

im Vergleich mit



wobei F sich mit H isoelektronisch verhält.

Die Reaktion deutet offensichtlich auf den Transport eines F[–]-Ions hin, das bei der Reaktion vermutlich von CF_4^- zu CF_4 übergeht.

Es ist außerdem allgemein empirisch bekannt, daß das CF_4^- eine außerordentlich stabile Verbindung ist, da der Kohlenstoff in CF_4^- koordinativ gesättigt ist⁵. Demzufolge ist es sinnvoll, die Reaktion zwischen dem annähernden F[–]-Ion und dem stabilen CF_4^- -System zu untersuchen und die daraus gewonnenen Ergebnisse mit denen von CF_5^- in der trigonal-bipyramidalen Struktur zu vergleichen.

In der vorliegenden Arbeit wird ferner gezeigt, daß eine ziemlich genaue Aussage zur Strukturstimmung durch Wahl der verhältnismäßig guten Basissätze und durch langwierige Minimisierung der Parameter (η_p -Werte und Atomabstände) bezüglich der Energie erreicht werden kann.

Ergebnisse

Die Berechnungen wurden für zwei gegebene geometrische Atomanordnungen unter Berücksichtigung aller 52 Elektronen auf einer CDC 6600 mit Hilfe des MOLPRO-Programms (SCF-MO-LC(LCGO)-Methode) durchgeführt^{6,7}.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

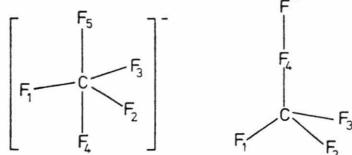
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Basissatz bestand aus 66 verschiedenen Gauß-Funktionen, die in 48 Gauß-Gruppen zusammengefaßt waren, die wie in Tab. 1 auf die 6 Atome verteilt wurden.

Tab. 1.

Anzahl der Atome	Typ der Atome	Typ der Funktionen	Anzahl der Funktionen	Anzahl der Gruppe
1	C	S	5	5
		P_x	2	1
		P_y	2	1
		P_z	2	1
5	F	S	5	5
		P_x	2	1
		P_y	2	1
		P_z	2	1
6			66	48

Die zwei geometrischen Atomanordnungen von CF_5^- sind in Abb. 1 dargestellt.



I CF_5^- (trigonal-bipyramidal) II CF_4^- (tetrahedral)
Abb. 1. Atomanordnung von CF_5^- .

 CF_5^- (trigonal-bipyramidal) – F^-

Die in Tab. 1 angegebenen fünf s-Funktionen sind der Arbeit von Preuß⁸ entnommen, wobei die p-Funktionen des CF_5^- -Systems in der trigonal-bipyramidalen Struktur jeweils für die Atome C und F auf Energieminimum bei $R_{\text{C}-\text{F}} = 2,6$ at.E. variiert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2, 3 und 4 wiedergegeben. Es ergibt sich η_p zu 0,96 für das F-Atom und zu 0,43 für das C-Atom.

Mit diesen Basissätzen, die sich aus insgesamt 66 verschiedenen Gauß-Funktionen aufbauten, wurden

η_{p_F}	E (at.E.)
0,50	-513,8786
0,70	-516,5772
0,80	-517,2415
0,90	-517,5571
0,94	-517,5990
0,95	-517,6026
0,96	-517,6035
0,98	-517,5975
1,05	-517,4986
1,10	-517,3588
1,20	-516,9248

Tab. 2. η_p -Werte für das Atom F in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (bei festgehaltenem η_{p_C} -Wert = 0,3).

η_{p_C}	E (at.E.)
0,35	-517,6458
0,39	-517,6616
0,40	-517,6635
0,41	-517,6649
0,42	-517,6656
0,43	-517,6657
0,44	-517,6654
0,45	-517,6645
0,46	-517,6633

Tab. 3. η_p -Werte für das Atom C in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (bei festgehaltenem η_{p_F} -Wert = 0,96).

η_{p_F}	E (at.E.)
0,95	-517,6641
0,96	-517,6657
0,97	-517,6647

Tab. 4. η_p -Werte für das Atom F in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (bei festgehaltenem η_{p_C} -Wert = 0,43).

$R_{\text{C}-\text{F}_{1,2,3,4,5}}$ (at.E.) E (at.E.)

2,50	-517,5848
2,60	-517,6657
2,65	-517,6870
2,70	-517,6977
2,72	-517,6982
2,73	-517,6999
2,74	-517,6999
2,75	-517,6996
2,76	-517,6990
2,90	-517,6619
3,00	-517,6094

Tab. 5. C–F-Abstände im CF_5^- -System in Abhängigkeit von der Gesamtenergie.

dann die C–F-Abstände im CF_5^- -System bezüglich des Energieminimums variiert. Die Tab. 5 gibt die Ergebnisse wieder.

Daraus wurde ein Minimumabstand $R_{\text{C}-\text{F}_{1,2,3,4,5}} = 2,74$ at.E. bei einer Energie $E_{\min.} = -517,7000$ at.E. erhalten. Diese Energie verbesserte sich auf $-517,7008$ at.E., wenn der Abstand $R_{\text{C}-\text{F}_{4,5}}$ gegen festgehaltenes $R_{\text{C}-\text{F}_{1,2,3}} = 2,74$ at.E. bezüglich des Energieminimums variiert wurde. Der Abstand $R_{\text{C}-\text{F}_{4,5}}$ beträgt dann 2,78 at.E. (Tabelle 6).

$R_{\text{C}-\text{F}_{4,5}}$ (at.E.) E (at.E.)

2,76	-517,7006
2,77	-517,7008
2,78	-517,7008
2,79	-517,7008
2,80	-517,7004
2,81	-517,7001

Tab. 6. C–F_{4,5}-Abstand im CF_5^- -System in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (bei festgehaltenem C–F_{1,2,3}-Abstand = 2,74 at.E.).

 CF_4 (tetraedrisch)

Die Rechnungen wurden mit einem Basissatz (ausgehend von 55 Gauß-Funktionen) von 40 Gauß-Gruppen unter Berücksichtigung aller 42 Elektronen

durchgeführt. Zur Ermittlung der p-Funktionen wurden die gleichen s-Funktionen wie bei CF_5^- benutzt. Danach wurde im Energieminimum ein Abstand von $R_{\text{C}-\text{F}} = 2,51$ at.E. gefunden, der im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen^{9, 10}, die nach verschiedenen Autoren zwischen 2,48 und 2,52 at.E. liegen sollen, in guter Übereinstimmung steht. Tabelle 7 gibt die Ergebnisse im einzelnen wieder.

$R_{\text{C}-\text{F}_{1,2,3,4}}$ (at.E.)	E (at.E.)
2,00	-421,3199
2,20	-421,9620
2,40	-422,1836
2,45	-422,2007
2,50	-422,2071
2,51	-422,2073
2,52	-422,2071
2,55	-422,2048
2,60	-422,1950
2,70	-422,1572
2,80	-422,0995
3,00	-421,9389
3,50	-421,3442
4,00	-420,7100

Tab. 7. C—F-Abstände im CF_4 in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (bei $\eta_{\text{pc}} = 0,55$ und $\eta_{\text{pf}} = 0,96$).

Bei festgehaltenem $R_{\text{CF}_4-\text{F}^-} = 5,80$ at.E. wurde der Abstand C—F in CF_4 nochmals optimiert. Er vergrößert sich auf 2,58 at.E., wobei sich die Gesamtenergie auf -517,6957 at.E. verbessert (Tabelle 10). Davon ausgehend wurden dann alle η_{p} -Werte von C, $\text{F}_{1,2,3}$, F_4 und F^- bei diesen Abständen gegeneinander im System CF_4-F^- erneut durchvariiert. Die besten η_{p} -Werte bezüglich der Energie für das jeweilige Atom im System CF_4-F^- sind in Tab. 11 wiedergegeben.

$R_{\text{C}-\text{F}}$ im CF_4 (at.E.)	E (at.E.)
2,54	-517,6943
2,55	-517,6950
2,56	-517,6954
2,57	-517,6957
2,58	-517,6957
2,59	-517,6956

Tab. 10. C—F-Abstand im CF_4 bei festgehaltenem Abstand zwischen CF_4 und $\text{F}^- = 5,80$ at.E.

Tab. 11. η_{p} -Werte für Atome im CF_4-F^- .

Atom/Ion	C	$\text{F}_{1,2,3}$	F_4	F^-
η_{p}	0,435	0,985	1,0	0,77

CF_4 (tetraedrisch) — F^-

Bevor die Rechnungen am System CF_4 (tetraedrisch) — F^- durchgeführt werden konnten, wurde zunächst eine Rechnung am F^- -Ion zur Ermittlung der p-Funktion mit den gleichen fünf s-Funktionen wie bei CF_5^- vorgenommen. Sie ergab $\eta_{\text{p}} = 0,74$, wie es in Tab. 8 zu ersehen ist.

η_{pF}	E (at.E.)
0,73	-95,4180
0,74	-95,4197
0,75	-95,4192

Tab. 8. η_{p} -Werte für das F^- -Ion.

Bei $R_{\text{C}-\text{F}} = 2,51$ at.E. in CF_4 wurde dann der Abstand zwischen CF_4 (tetraedrisch, $\text{FCF} = 109^\circ$) und dem annähernden F^- -Ion variiert. Es ergibt sich (nach Tab. 9) ein Minimumabstand von $R_{\text{CF}_4-\text{F}^-} = 5,80$ at.E.

$R_{\text{CF}_4-\text{F}^-}$ (at.E.)	E (at.E.)
5,70	-517,6850
5,80	-517,6868
5,85	-517,6865
5,90	-517,6856

Tab. 9. Der Abstand zwischen CF_4 und F^- bei festgehaltenem C—F-Abstand im CF_4 = 2,51 at.E.

Die Gesamtenergie erniedrigte sich weiter auf -517,6999 at.E. Diese Energie konnte dann schließlich durch Variation der Kernkoordinaten in der Richtung von F_4 bzw. F^- noch sehr wesentlich erniedrigt werden. Die in Tab. 12 aufgenommenen Werte bestätigen, daß die Struktur des CF_4-F^- -Systems am stabilsten ist, da seine Energie nun bereits um 0,003 at.E. niedriger als die des CF_5^- -Systems in der trigonal-bipyramidalen Struktur ist.

F_4	F^-	E (at.E.)
2,68	5,90	-517,7033
2,73	5,95	-517,7036
2,63	5,85	-517,6854

Tab. 12. Variation der Kernkoordinaten in der Richtung von F_4 bzw. F^- .

Diskussion

Anhand der Tab. 3 und 11 läßt sich erkennen, daß der η_{p} -Wert für das Kohlenstoffatom in den beiden unterschiedlichen Systemen nach der Minimisierung der Energie der gleiche geblieben ist, wobei die η_{p} -Werte für die Fluoratome nicht sehr wesentlich verändert sind. Ein Vergleich der Rechnungsergebnisse beider Struktursysteme und eine Diskussion der Strukturstabilität sind dadurch gegeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Variationsmöglichkeiten bezüglich der η_p -Werte und der Atomabstände beim System CF_5^- in der trigonal-bipyramidalen Struktur wesentlich mehr eingeschränkt sind als beim System $\text{CF}_4 - \text{F}^-$. Das letztere, ausgehend von dem bekannten sehr stabilen tetraedrischen System CF_4 , hat anscheinend schon von vorneherein bei der Annäherung des F^- -Ions eine bessere Möglichkeit zur Stabilisierung.

Tab. 13. Populationsanalyse.

 CF_5^- (trigonal-bipyramidal)

	s	p	Summe
C	3,45	3,16	6,61
F_1	3,91	5,13	9,04
F_2	3,91	5,12	9,03
F_3	3,91	5,12	9,03
F_4	3,92	5,22	9,14
F_5	3,92	5,23	9,15

 CF_4 (tetraedrisch) - F^-

	s	p	Summe
C	3,50	3,28	6,78
F_1	3,89	5,00	8,89
F_2	3,89	5,00	8,89
F_3	3,89	5,00	8,89
F_4	4,06	4,74	8,70
F^-	4,00	5,85	9,85

 CF_4 (tetraedrisch)

	s	p	Summe
C	3,42	3,14	6,56
F_1	3,88	4,98	8,86
F_2	3,88	4,98	8,86
F_3	3,88	4,98	8,86
F_4	3,88	4,98	8,86

¹ H. Preuss, Theoret. Chim. Acta **2**, 104 [1964].² S.-J. Wang, Arbeitsber. d. Inst. f. Theoret. Physik. Chemie d. Univ. Stuttgart **17**, 106 [1971].³ J. Arents u. L. C. Allen, J. Chem. Phys. **53**, 73 [1970].⁴ G. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3264 [1969].⁵ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstraße) 1968, S. 284; Advanced Inorganic Chemistry, Second revised edition, 1962, 1966 by John Wiley & Sons, Inc., New York S. 305.⁶ Mitteilung von W. Meyer u. P. Pullay (1969).

Bemerkenswert ist die Tatsache, die sich aus der Populationsanalyse in Tab. 13 ergibt, daß nämlich das Kohlenstoffatom in fast allen Systemen die gleichen elektrischen Ladungen besitzt, was darauf hinweist, daß es sich beim Übergang von einer Struktur zur anderen im wesentlichen nur um eine Umverteilung der elektrischen Ladungen unter den Fluoratomen handelt.

Mit den vorliegenden Ergebnissen, die im wesentlichen aus den langwierigen Minimierungsrechnungen der η_p -Werte an Molekülen resultieren, ist die Elastizität des Gauß-Funktionensatzes, der die s-Funktionen aus den Atomrechnungen gewinnt, und die p-Funktionen direkt an Molekülen, je nach den gegenseitigen Wechselwirkungen der Atome optimiert, weitgehend veranschaulicht worden.

Wenn die Anzahl der s-Funktionen kleiner ist als in der hier verwendeten Form¹¹, so müßte die Brauchbarkeit eines solchen Funktionensatzes noch näher untersucht werden, um daraus weitere Erfahrungen mit der Beschreibung von (1s)²(2s)²-Rümpfen zu gewinnen. Die bisherigen Ergebnisse an kleinen Systemen^{12, 13} zeigen aber sicher, daß auch damit unter gewissen Bedingungen fundierte Aussagen gewonnen werden können. Dies steht dann auch im Einklang mit den Ergebnissen der FSGO-Methode nach Frost¹⁴.

Herrn Prof. Dr. H. Preuß danke ich herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die finanzielle Unterstützung dieser wissenschaftlichen Untersuchung meinen Dank sagen.

⁷ H. Preuss, Z. Naturforsch. **11a**, 1823 [1956]; H. Preuss u. G. Diercksen, Intern. J. Quant. Chem. **1**, 605 [1967].⁸ H. Preuss, Z. Naturforsch. **20a**, 1290 [1965].⁹ C. W. W. Hoffman u. R. L. Livingston, J. Chem. Physics **21**, 565 [1953].¹⁰ N. Z. Alcock u. D. G. Hurst, Phys. Rev. **83**, 1100 [1951].¹¹ S.-J. Wang, Z. Naturforsch. **28a**, 1036 [1973].¹² P. A. Clark u. H. Preuss, Z. Naturforsch. **27a**, 1294 [1972].¹³ A. Hartman, Z. Naturforsch. **26a**, 1228 [1971].¹⁴ A. Frost, J. Chem. Phys. **47**, 3707 [1967].