

Е. Л. РОЗЕНБЕРГ, М. Е. ДЯТКИНА

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНА CF_6^{2-}

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 22 I 1971)

Широко известно, что непереходные элементы III периода способны к образованию соединений, в которых они связаны с большим числом лигандов, чем это соответствует их обычным координационным числам. Так, например, у кремния, кроме SiF_4 , существует соединение SiF_6^{2-} с координационным числом 6. Согласно распространенной точке зрения, это объясняется тем, что у Si в пределах валентной оболочки с главным квантовым числом $n = 3$ имеются незаполненные $3d$ -а.о., которые могут использоваться для образования дополнительных связей, а у углерода в валентной оболочке с $n = 2$ вакантных d -орбит нет. Однако в методе м.о. электронное строение SiF_6^{2-} и аналогичных соединений может быть описано, как показано ниже, и без привлечения $3d$ -а.о. В связи с этим представляет интерес рассмотреть в рамках этого метода строение гипотетической системы CF_6^{2-} .

Ранее нами были опубликованы неэмпирические расчеты м.о. молекул CF_4 , SiF_6^{2-} и ряда других фторидов непереходных элементов (¹, ²). Эти расчеты выполнялись в валентном приближении метода МО ССП Рутана (³), с пренебрежением только двухатомным дифференциальным перекрытием (⁴) и параметризацией матрицы основной энергии на основании точных расчетов двухцентровых фрагментов исследуемой молекулы (⁵). Методика расчетов описана в ряде наших работ (⁶). Расчет м.о. CF_4 (¹) выполнялся в валентном базисе из $2s$ - и $2p$ -а.о. углерода и фтора, причем для $2s$ -а.о. использовались одночленные радиальные функции Клемента и Раймонди (⁷), а для $2p$ -а.о. применялись более точные двучленные функции Клемента (⁷). Расчет м.о. SiF_6^{2-} и других фторидов непереходных элементов III периода (²) выполнялся в базисе из $2s$ - и $2p$ -а.о. фтора и $3s$ -, $3p$ - и вакантных $3d$ -а.о. центрального атома; двучленные функции использовались только для $2p$ -а.о. фтора. Орбитальная экспонента $3d$ -а.о. Si определялась путем оптимизации, по минимуму полной энергии валентных электронов в системе Si — F, и найдена равной $\zeta(3d, \text{Si}) = 1,07$. Обоснование такого выбора радиальных функций для валентного базиса проведено в работах Н. М. Клименко и М. Е. Дяткиной (⁸). Надежность полученных нами результатов может быть проиллюстрирована на примере молекулы CF_4 , для которой недавно был выполнен более точный расчет м.о., с рассмотрением всех электронов и полным учетом дифференциального перекрытия (⁹). В этом расчете для всех а.о. использовались двучленные радиальные функции, которые для удобства вычисления интегралов аппроксимировались несколькими гауссовыми функциями каждая. В табл. 1 приведены энергии заполненных м.о. CF_4 из нашего (¹) и из точного расчетов (⁹), они сопоставлены с опытными значениями потенциалов ионизации (п.и.), определенными методами фото- и рентгено-электронной спектроскопии (⁹, ¹⁰).

За исключением несущественной инверсии слабосвязывающей м.о. $3t_2$ с несвязывающей м.о. t_1 , наш расчет вполне удовлетворительно передает всю картину занятых м.о. молекулы CF_4 ; ухудшение согласия с

опытными данными результатов нашего и более точного расчета для низлежащих м.о., по-видимому, может быть объяснено возрастанием роли релаксации орбит при ионизации с этих м.о., приводящим к нарушению теоремы Купмэнса (см., например, (1)).

В настоящей работе приводятся результаты расчета электронного строения SiF_6^{2-} и гипотетической системы CF_6^{2-} . Расчет м.о. SiF_6^{2-} , в отличие от выполненного в (2), проводился без включения вакантных $3d$ -а.о. кремния. Для расчета м.о. системы CF_6^{2-} использовался такой же валентный базис, как и для CF_4 (1), а расстояние $\text{C}-\text{F}$ для экономии вычислений полагалось равным опытному в молекуле CF_4 (1,32 Å), хотя, по аналогии с реально существующими октаэдрическими и тетраэдрическими фторидами одинаковых непереходных элементов, следовало бы увеличить его на 10%. Полученные в этих расчетах м.о. SiF_6^{2-} и CF_6^{2-} приведены в табл. 2 и 3, нормировка м.о. всюду выполнена с учетом перекрывания. Общая картина м.о. в обеих молекулярных системах в таком приближении расчета оказывается в ос-

Таблица 1
Орбитальные энергии и опытные п.и.
 CF_4 (в эв)

Наш расчет (1)	Точный расчет (2)	Опытные п.и. (3)
$3t_2$ -19,4	t_1 -19,4	16,20
t_1 -19,7	$3t_2$ -19,65	17,40
e -21,1	e -21,35	18,50
$2t_2$ -26,7	$2t_2$ -24,9	22,42
$2a_1$ -31,2	$2a_1$ -28,1	25,42
$1t_2$ -48,9	$1t_2$ -46,6	40,3
$1a_1$ -54,5	$1a_1$ -49,4	43,3

новных чертах сходной. В обеих системах три нижние м.о.: $1a_{1g}$, $1t_{1u}$ и $1e_g$ являются слабосвязывающими и образованы в основном из $2s$ -а.о. фтора. Две следующие м.о., $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$, — сильносвязывающие. М.о. $2a_{1g}$ обусловлена связывающим взаимодействием ns -а.о. центрального атома с $2p\sigma$ -а.о. фтора, а $2t_{1u}$ — связывающим взаимодействием np -а.о. центрального атома

Таблица 2
Молекулярные орбиты SiF_6^{2-} без учета
вакантных $3d$ -а.о. Si

М.о.	E, эв	Коэффициенты при а.о. Si и групповых орбитах F				
		$3s_{\text{Si}}$	$3p_{\text{Si}}$	$2s_{\text{F}}$	$2p_{\sigma\text{F}}$	$2p_{\pi\text{F}}$
$2e_g$	-2,1			0,03	-0,99	
t_{1g}	-2,2					1,00
$3t_{1u}$	-2,5	0,13	-0,06	0,60	-0,84	
t_{2u}	-2,8					1,00
t_{2g}	-3,9					1,00
$2t_{1u}$	-7,6	0,43	-0,35	0,57	0,47	
$2a_{1g}$	-11,0	0,65	-0,56	0,57		
$1e_g$	-28,5		1,00	0,07		
$1t_{1u}$	-30,4	-0,09	1,03	0,15	0,07	
$1a_g$	-31,8	0,02	0,96	0,20		

Таблица 3
Молекулярные орбиты гипотетической
системы CF_6^{2-}

М.о.	E, эв	Коэффициенты при а.о. C и групповых орбитах F				
		$2s_{\text{C}}$	$2p_{\text{C}}$	$2s_{\text{F}}$	$2p_{\sigma\text{F}}$	$2p_{\pi\text{F}}$
t_{1g}	+0,2					1,00
t_{2u}	-1,3					1,00
$2e_g$	-1,4		0,15	0,02	1,00	
$3t_{1u}$	-1,6			0,02	0,63	-0,87
t_{2g}	-4,6		0,62			1,00
$2t_{1u}$	-9,7			-0,61	0,43	0,39
$2a_{1g}$	-14,4	0,90		-1,02	0,34	
$1e_g$	-26,4		-0,02	1,01	0,09	
$1t_{1u}$	-30,8			0,97	0,20	0,11
$1a_{1g}$	-37,9	0,14		0,77	0,30	

с $2p\sigma$ и $2p\pi$ -а.о. фтора; однако в этих м.о. имеются еще и разрыхляющие вклады $2s$ -а.о. фтора. Остальные пять занятых м.о. в CF_6^{2-} и SiF_6^{2-} (если не учитывать вакантных $3d$ -а.о. Si) являются полностью или почти полностью несвязывающими орбитами, локализованными на лигандах.

На основании приведенных данных, химическая связь в SiF_6^{2-} и CF_6^{2-} может быть объяснена образованием многоцентровых связывающих м.о. $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$. Однако связывающий характер этих м.о. в системе SiF_6^{2-} проявляется сильнее, чем в CF_6^{2-} в основном из-за большего разрыхляющего вклада $2s$ -а.о. фтора в м.о. CF_6^{2-} . Сопоставление расчетных энергий ва-

лентных а.о. свободных атомов C, F и Si (в эв), заимствованных нами из (8), поясняет, почему м.о. $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$ в CF_6^{2-} должны «оттланиваться» от $2s$ -а.о. фтора сильнее, чем в SiF_6^{2-} :

	2p	2s	3p	3s
C	-11,8	-19,1	—	—
F	-19,7	-42,0	—	—
Si	—	—	-7,6	-13,0

Таким образом, уже из расчета м.о. в sp -базисе обнаруживается, что система CF_6^{2-} должна быть менее устойчивой по сравнению с SiF_6^{2-} , хотя электронное строение этих соединений может быть объяснено и без привлечения $3d$ -а.о.

Сопоставим теперь полученные результаты с данными расчета м.о. SiF_6^{2-} , в котором валентный базис дополнительно включал вакантные $3d$ -а.о. Si. В табл. 4 представлены такие данные из нашей работы (2). Согласно условиям симметрии, $3d$ -а.о. центрального атома могут войти в состав м.о. типа e_g и t_{2g} . Однако м.о. $1e_g$, как и в расчете без $3d$ -а.о. Si, остается состоящей преимущественно из $2s$ -а.о. фтора. Вместе с тем, в м.о.

Таблица 4

Молекулярные орбиты SiF_6^{2-} с учетом вакантных $3d$ -а.о. Si

М.о.	E, эв	Коэффициенты при а.о. Si и групповых орбитах F					
		$3s_{Si}$	$3p_{Si}$	$3d_{Si}$	$2s_F$	$2p_{\sigma F}$	$2p_{\pi F}$
$3t_{1u}$	-4,2		0,27		-0,11	0,56	-0,85
t_{1g}	-4,5						1,00
t_{2u}	-5,0						1,00
$2e_g$	-6,1			0,81	-0,57	0,72	
$1t_{2g}$	-8,9			0,02			0,99
$2t_{1u}$	-10,2		0,46		-0,34	0,51	0,51
$2a_{1g}$	-13,2	0,67			-0,53	0,56	
$1t_{1u}$	-32,6		-0,08		1,03	0,12	0,07
$1e_g$	-33,6			-0,19	1,13	0,11	
$1a_{1g}$	-34,1	0,01			0,97	0,17	

$2e_g$ наблюдается сильное связывающее взаимодействие $3d$ -а.о. Si с $2p\sigma$ -а.о. фтора. Остальные $3d$ -а.о. Si, входящие в м.о. $1t_{2g}$, по данным нашего расчета *, не принимают значительного участия в образовании связей, так как эта м.о. остается чисто групповой, состоящей из $2p\pi$ -а.о. атомов фтора.

Таким образом, химическая связь в SiF_6^{2-} осуществляется за счет образования многоцентровых м.о. $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$, в которых $3s$ - и $3p$ -а.о. Si взаимодействуют с $2p$ -а.о. фтора, а также за счет дополнительного взаимодействия вакантных $3d$ -а.о. центрального атома с $2p\sigma$ -а.о. фтора, которое приводит к появлению третьей связывающей м.о. $2e_g$.

В гипотетической системе CF_6^{2-} расчет также обнаруживает существование связывающих м.о. $2a_{1g}$ и $2t_{1u}$, хотя они и содержат несколько больший разрыхляющий вклад, чем у SiF_6^{2-} . Отсутствие дополнительной стабилизации за счет м.о. $2e_g$ обуславливает значительно меньшую устойчивость гипотетической системы CF_6^{2-} по сравнению с SiF_6^{2-} . Этим, по-видимому, и объясняется тот факт, что CF_6^{2-} до сих пор еще не синтезиро-

* Нормировка м.о. выполнена с учетом перекрывания, в отличие от того, как эти результаты представлены в (2).

ван, хотя поскольку электронное строение этой системы может быть объяснено и без привлечения d -орбит углерода, такая возможность не исключена.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **12**, № 12, 296 (1971). ² Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **11**, 323 (1970). ³ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951). ⁴ J. A. Pople, G. A. Segal J. Chem. Phys., **43**, 136 (1965). ⁵ Н. М. Клименко, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **11**, № 3 (1970). ⁶ Н. М. Клименко, Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **8**, 950 (1967); Е. Л. Розенберг, С. П. Долгин, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **10**, 897 (1969); **11**, 75 (1970). ⁷ а) Е. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., **38**, 2686 (1963). б) Е. Clementi, J. Chem. Phys., **40**, 1944 (1964). ⁸ Н. М. Клименко, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **10**, 886 (1969); **11**, № 3 (1970). ⁹ C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Bash, J. Chem. Phys., **53**, 2196 (1970). ¹⁰ R. Manne, Chem. Phys. Lett., **5**, 125 (1970). ¹¹ J. H. Hillier, V. R. Saunders, M. H. Wood, Chem. Phys. Lett., **7**, 323 (1970).