

РЕШЕНИЕ СЕКУЛЯРНЫХ УРАВНЕНИЙ УИЛСОНА И ЦИВИНА МЕТОДОМ ЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ШАГОВ. ПРИМЕНЕНИЕ К ГАЛОГЕННЫМ КОМПЛЕКСАМ XY_6 С СИММЕТРИЕЙ O_h

Эдгар Уэндлинг и Саад Махмуди

Предлагается метод логарифмических шагов, позволяющий вычислить полный набор силовых постоянных и полный набор среднеквадратичных амплитуд колебаний, не используя другие экспериментальные данные, кроме значений нормальных частот. Этот метод был успешно применен к 16 октаэдрическим группам XY_6 . Силовые константы силового поля обобщенной валентности значительно превышают величины, полученные в рамках силовых полей Юри—Бредли.

1. Введение

Недавно нами был предложен метод расчета силового поля молекул — метод логарифмических шагов (МЛШ) с разблокированием [1, 2], позволяющий исключить применение произвольных гипотез в рамках так называемого силового поля обобщенной валентности [3, 5, 17–22, 25] (СПОВ). Этот метод, близкий к методу Фадина [4], имеет по сравнению с методом Фадина три важных преимущества, изложенных в [2].

Напомним, что МЛШ позволяет 1) решить секулярное уравнение Вильсона

$$[GF - \lambda_i E] = 0 \quad (1)$$

(обозначения см. [1]) и рассчитать полную матрицу F , близкую к единичной матрице, имеющей физический смысл; 2) решить модифицированное секулярное уравнение Цивина

$$[G\Sigma^{-1} - \Delta_i^{-1}E] = 0 \quad (2)$$

(обозначения см. [2]) и рассчитать полную матрицу Σ , близкую к единичной матрице, имеющей физический смысл.

«Разблокирование» позволяет определить полный набор силовых констант f , а также полный набор среднеквадратичных амплитуд σ СПОВ.

МЛШ не требует произвольных гипотез, он не требует также дополнительных экспериментальных данных. Метод оказался удовлетворительным для $n=2$ (n — число нормальных частот одинакового типа симметрии в случае тетраэдрических групп XY_4 [1, 2]).

Целью настоящей работы является применение МЛШ к группам XY_6 с симметрией O_h .

Было выбрано 16 групп, для которых известны из литературы 6 фундаментальных частот. Для 11 нейтральных гексафторидов использовали частоты, предложенные Писториусом [5]; для PtF_6 были применены частоты, выбранные Классеном [6]. Для 5 анионов мы использовали частоты, найденные Нагараджаном [7].

2. Расчет силовых констант в рамках СПОВ

Примененные нами обозначения совпадают с используемыми в [1, 2].

Матрицы G и F являются диагональными по блокам, а их элементы располагаются как элементы шестимерной (6×6) матрицы. Им отвечают частоты колебаний $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(T_{2g})$, $\nu_6(T_{2u})$, $\nu_3(T_{1u})$ и $\nu_4(T_{1u})$.

Для любой группы $XU_6(O_h)$ гармоническая потенциальная функция V СПОВ определяется формулой

$$2V = \tilde{R}F'R, \quad (3)$$

где R — матрица-столбец внутренних координат ($\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5, \Delta r_6, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{34}, \Delta \alpha_{45}, \Delta \alpha_{56}, \Delta \alpha_{61}, \Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{24}, \Delta \alpha_{35}, \Delta \alpha_{46}, \Delta \alpha_{51}$ и $\Delta \alpha_{62}$) (для нумераций координат и обозначений см. рисунок), $\tilde{R}$ — транспонированная матрица, R, F' — матрица Классена [6]. Их элементы образуются из 14 силовых постоянных: $f_r[f_a], f_a[f_a], f_{rr}[f_{dd}], f'_{rr}[\delta], f_{aa}[\alpha], f'_{aa}[f_{aa}], f''_{aa}[\varepsilon], f'''_{aa}[\gamma], f_{ra}[f_{da}], f'_{ra}[\tau]$ и $f'_{ra}[\rho]$. Обозначения отличаются от обозначений Классена [6] (эти последние написаны в скобках); подобные обозначения применены нами при изучении групп T_d [2].

Писториус дал четкие определения этих силовых констант (нами был заменен индекс d Писториуса индексом r). Он также представил выражения элементов матриц F и G . Однако для строгости [6] следует умножить элементы F_{44}, F_{55} и F_{66} на r_e^2 (r_e — равновесное расстояние $X-Y$) и F_{34} на r_e . Параллельно следует разделить G_{44}, G_{55} и G_{66} на r_e^2 и G_{34} на r_e .

Элементы F_{11}, F_{22}, F_{55} и F_{66} вычисляются сразу. Элементы F_{33}, F_{34} и F_{44} были вычислены нами при использовании 150 логарифмических шагов (без пост-итераций [2], которые не являлись необходимыми).

Исходя из элементов матрицы F , можем построить матрицу F^* [1, 2], учитывая при этом дополнительные условия, связывающие внутренние угловые координаты.

Матрица F' и, таким образом, полный набор силовых констант СПОВ, вычисляются методом «разблокирования» по формуле

$$F' = \tilde{U}F^*U, \quad (4)$$

где U — ортогональная матрица коэффициентов симметрии, а $\tilde{U}$ — транспонированная матрица.

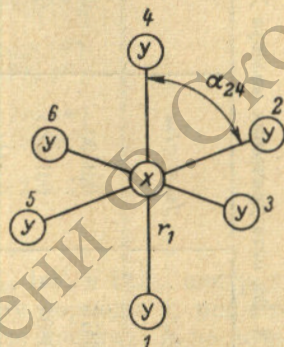
Вычисленные силовые константы (в $\text{мдин} \cdot \text{\AA}^{-1}$) приведены в табл. 1. Заметим, что оптимальные варианты s [1, 2] находятся между 10^{-6} и $10^{-9} (\text{см}^{-1})^2$.

Кроме того, благодаря симметрии существуют три дополнительных соотношения $f'_{ra} = 0$, $f_{ra} = -f'_{ra}$ и $f_{aa} = -f'_{aa}$.

3. Обсуждение результатов

К сожалению, в настоящее время силовые постоянные f_r являются единственными, физический смысл которых мы понимаем. Для фторидов элементов главной группы VI, так же как и подгруппы VI, f_r изменяется нерегулярно (SF_6 4.96, SeF_6 4.76, TeF_6 4.99, MoF_6 4.73, WF_6 5.12, UF_6 3.77).

На самом деле эти нерегулярности не являются следствием ошибочной интерпретации спектров; они являются даже естественными, так как позволяют благодаря значениям f_r предсказать с высокой точностью длины связей $X-Y$ по правилу Баджера [8] (табл. 2).



Система обозначений внутренних координат для молекул типа XU_6 .

Т а б л и ц а 1

Силловые константы (в мдин $\text{\AA}^{-1}$) и порядки связей N для октаэдрических молекул XY_6

Соединения	f_r	f_{rr}	f_{rr}'	$f_{ra} = -f_{ra}'$	f_a	$f_{aa} = -f_{aa}'$	f_{aa}'	f_{aa}''	N
SF_6	4.964	0.3468	0.3717	0.1760	0.6478	0.0530	-0.1921	-0.2637	1.03
SeF_6	4.761	0.1229	0.3900	0.0276	0.3804	0.0382	-0.1148	-0.1509	1.08
TeF_6	4.987	0.0639	0.1956	0.0047	0.2269	0.0244	-0.0694	-0.0880	1.37
MoF_6	4.729	0.2461	0.3915	0.0044	0.2139	-0.0075	-0.0719	-0.0702	1.34
WF_6	5.122	0.2676	0.4531	0.0012	0.2055	0.0022	-0.0712	-0.0631	1.44
ReF_6	4.738	0.3862	0.0637	0.0046	0.2473	0.0621	-0.0423	-0.1627	1.34
IrF_6	4.837	0.1324	0.0560	0.0013	0.1869	0.0110	-0.0473	-0.0923	1.33
PtF_6	4.458	0.1261	-0.1893	0.0012	0.1830	0.0079	-0.0403	-0.1024	1.24
UF_6	3.769	0.2968	0.0165	0.0003	0.0947	0.0056	-0.0285	-0.0376	1.40
NpF_6	3.695	0.2633	-0.0475	0.0004	0.1113	0.0032	-0.0297	-0.0520	1.36
PuF_6	3.579	0.2229	-0.0775	0.0004	0.1192	0.0019	-0.0311	-0.0569	1.32
SeCl_6^{--}	1.668	0.1573	0.2034	0.0105	0.1064	-0.0005	-0.0360	-0.0344	0.75
PdCl_6^{--}	1.632	0.0530	0.2548	0.0113	0.1167	0.0063	-0.0351	-0.0465	0.85
SnCl_6^{--}	1.344	0.1510	0.1117	0.0057	0.0986	-0.0013	-0.0322	-0.0342	0.79
PtCl_6^{--}	1.994	0.0555	0.2553	0.0052	0.1376	0.0069	-0.0343	-0.0691	1.03
PtBr_6^{--}	1.650	0.0530	0.1554	0.0063	0.0809	-0.0006	-0.0277	-0.0255	1.00

Таблица 2

Длины связей X—Y октаэдрических молекул XY₆.
Сравнение значений, полученных с помощью метода
Баджера и дифракционным методом

Молекулы	r_e , вычисленные, Å	r_e , экспериментальные, Å
SF ₆	1.62	{ 1.56 ± 0.02 [35] 1.58 ± 0.03 [35]
SeF ₆	1.70	{ 1.67 ± 0.03 [35] 1.70 ± 0.03 [35]
TeF ₆	1.80	{ 1.82 ± 0.04 [35] 1.84 ± 0.03 [35] 1.824 ± 0.004 [34]
WF ₆	1.87	1.833 ± 0.008 [36]
IrF ₆	1.88	1.830 ± 0.008 [36]
UF ₆	2.03	{ 1.996 ± 0.008 [36] 1.999 ± 0.008 [33]
SnCl ₆ ²⁻	2.47	от 2.39 до 2.45 [35]

К тому же было замечено, что в ряду WF₆, ReF₆, IrF₆ и PtF₆, центральные элементы которых принадлежат к одинаковому периоду, f_r меняется так же нерегулярно. Из этого следует, что изучение констант f_r не позволяет вычислить порядок связи N по Сиеберту [9, 10]. Эти порядки приведены в последнем столбце табл. 1.

Порядки N меняются гораздо регулярнее, чем константы f_r ; N растет сверху вниз для фторидов групп VI. Отмечена также закономерность для подгруппы VI от MoF₆ к WF₆ и, хотя f_r (UF₆) $\ll$ f_r (WF₆), порядки связей этих двух фторидов практически одинаковые. Для одинаковых соединений, центральные элементы которых принадлежат к одинаковому периоду, N растет справа налево (WF₆ $\leftarrow$ ReF₆ $\leftarrow$ IrF₆ $\leftarrow$ PtF₆; UF₆ $\leftarrow$ NpF₆ $\leftarrow$ PuF₆; PdCl₆²⁻ $\leftarrow$ SnCl₆²⁻).

Заметим, что для всех изученных нейтральных фторидов N значительно выше единицы. Это усиление связи по отношению к связи с d^2sp^3 простой ковалентности можно интерпретировать, как и в случае групп XY₄ [10], используя два эффекта: нефелоксетический эффект и эффект обратной связи.

Если сравнить константы f_r СПОВ с такими же константами K , полученными для поля Юри—Бредли, мы заметим, что константы K значительно ниже, чем f_r для 11 нейтральных гексафторидов [11–13] и также для 5 анионных групп [3, 11, 14, 39–42].

С другой стороны, сравнивая наши значения f_r со значениями, полученными Сиебертом [9] методом Фадина [4], следует отметить, что МЛШ и метод Фадина приводят к близким результатам. Это видно из табл. 3, где сравниваются для SF₆, SeF₆, TeF₆ и WF₆ элементы матрицы F двухмерного блока (2×2) (T_{12}), полученные МЛШ и методом Фадина.

В этой таблице находятся также элементы F_{33} , F_{34}/r_e и F_{44}/r_e^2 , полученные Абрамовичем и Левиным [15, 16], которые использовали, кроме нормальных частот, также и константы связи Кориолиса. Значения, полученные Абрамовичем, должны, хотя бы в принципе, быть очень близкими к реальным значениям. Совпадения между нашими данными и данными Абрамовича являются хорошими для случая SF₆ и WF₆ и удовлетворительными для SeF₆ и TeF₆. Однако следует заметить, что некоторые интерпретации Абрамовича и Левина оспаривались Руоффом [43]. Таким образом, можно считать, что метод МЛШ приводит к достаточно точным результатам.

Таблица 3

Сравнение силовых констант, найденных методом логарифмических шагов, методом Фадини и Абрамовича, вычисленных из констант Кориолиса

Соединения	F_{33}	$F_{30}r_e$	$F_{10}r_e$	Ссылка
SF ₆	4.59	-0.70	1.12	Наши данные
	4.68	-0.74	1.10	Фадини [37]
	4.75 ± 0.15	-0.74 ± 0.03	1.10 ± 0.03	Абрамович [15]
SeF ₆	4.37	-0.11	0.68	Наши данные
	4.39	-0.12	0.68	Фадини [37]
	4.88 ± 0.10	-0.44 ± 0.03	0.64 ± 0.01	Абрамович [16]
TeF ₆	4.79	-0.02	0.41	Наши данные
	4.78	-0.01	0.41	Фадини [37]
	4.98 ± 0.10	-0.24 ± 0.05	0.40 ± 0.05	Абрамович [15]
WF ₆	4.67	-0.005	0.28	Наши данные
	4.68	-0.01	0.28	Фадини [37]
	4.68 ± 0.68	-0.03 ± 0.04	0.28 ± 0.01	Абрамович [16]

Рассмотренные числовые значения констант в табл. 1 позволяют судить также о правомерности упрощений, предлагаемых в литературе [3, 5, 17-22, 38]. Напомним, что среди 11 силовых констант f_r , f_a , f_{rr} и f_{ra} значительно отличаются, по нашему мнению, от нуля и для того, чтобы их найти, приходилось пренебрегать 5 константами из 7. Другие авторы [18] исключали лишь 4 константы и предлагали пропорциональное соотношение для f_{rr} и f'_{rr} . Согласно табл. 1, ни одно из этих упрощений не является обоснованным. То же самое можно сказать и об упрощении, предложенном Классеном [6], в котором он использовал $f_{ra} - f'_{ra} = 0.03$ мдин · Å⁻¹ для всякой октаэдрической группы. Согласно табл. 1, значение $f_{ra} - f'_{ra}$ достигает 0.352, 0.055, 0.0094, 0.0088, 0.0024 и 0.0006 мдин · Å⁻¹ соответственно для SF₆, SeF₆, TeF₆, MoF₆, WF₆ и UF₆. Таким образом, для фторидов элементов главной группы VI, так же как и подгруппы VI, $f_{ra} - f'_{ra}$ уменьшается значительно по мере уменьшения массы центрального атома.

4. Расчет среднеквадратичных амплитуд и средних амплитуд колебаний в рамках СПОВ

Используемые обозначения совпадают с [1]. Элементы матриц Σ и Σ' соотносятся соответственно как элементы матриц F и F' . Выражения элементов Σ и Σ' как функции 11 среднеквадратичных амплитуд σ выводятся соответственно из выражений элементов F и F' при замене всех f на σ , умножение $(r_e f)$ заменяется на $(1/r_e \sigma)$ и произведение $(r_e^2 f)$ на $(1/r_e^2 \sigma)$. Индексы остаются без изменений.

Элементы Σ_{11} , Σ_{22} , Σ_{55} и Σ_{66} вычисляются непосредственно. Другое дело для элементов Σ_{33} , Σ_{34} и Σ_{44} . Сондарам [23] пренебрегает недиагональным элементом Σ_{34} (наши вычисления показывают, что это упрощение не всегда обосновано). Нагараджан [24] пользуется аналогичным упрощением, за исключением случаев, достаточно часто встречаемых: пренебрегая Σ_{34} , он получает мнимые диагональные элементы. В этом случае [7, 19, 24-26] он вычисляет Σ_{33} , Σ_{44} и Σ_{34} методом прогрессирующей жесткости Торкингтона—Ларноди [27, 28]. Другие авторы [29-31, 44] приняли метод Мюллера, идентичный методу Торкингтона—Ларноди. Однако, как показано в табл. 4, средние амплитуды колебаний u_{X-Y} , вычисленные Нагараджаном [26] и с помощью метода Мюллера [21, 29, 32, 38], заметно различаются между собой.

Что касается средних амплитуд колебаний, определенных дифракцией электронов в [36], то они являются слишком неточными (меняются с длиной волны используемых электронов) для того, чтобы сравнивать с другими данными.

Таблица 4

Сравнение между средними амплитудами колебаний — расчетными и экспериментальными при 298° К

Соединения	u_{X-Y} , вычисленные, Å	u_{X-Y} , экспериментальные, Å
TeF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0461 \quad [26] \\ \text{От } 0.0408 \text{ до } 0.0388 \quad [38] \\ 0.0393 \quad [32] \end{array} \right.$	$\left\{ 0.0385 \pm 0.002 \text{ Сейп } [34] \right.$
WF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0586 \\ \text{От } 0.0403 \text{ до } 0.0385 \quad [38] \\ 0.0394 \quad [21] \\ 0.03846 \quad [29] \end{array} \right.$	$\left\{ \text{От } 0.035 \text{ до } 0.070 \text{ Кимура } [36] \right.$
IrF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0534 \quad [26] \\ \text{От } 0.0405 \text{ до } 0.0390 \quad [38] \\ 0.0397 \quad [21] \end{array} \right.$	$\left\{ \text{От } 0.044 \text{ до } 0.064 \text{ Кимура } [36] \right.$
UF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0702 \quad [26] \\ \text{От } 0.0444 \text{ до } 0.0423 \quad [38] \\ 0.0425 \quad [32] \\ 0.04241 \quad [29] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{От } 0.049 \text{ до } 0.071 \text{ Кимура } [36] \\ 0.0430 \pm 0.0009 \text{ Сейп } [33] \end{array} \right.$
NpF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0673 \quad [26] \\ \text{От } 0.0445 \text{ до } 0.0426 \quad [38] \end{array} \right.$	$\left\{ \text{От } 0.054 \text{ до } 0.069 \text{ Кимура } [36] \right.$
PuF ₆	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0669 \quad [26] \\ \text{От } 0.0447 \text{ до } 0.0430 \quad [38] \end{array} \right.$	$\left\{ 0.031 \text{ Кимура } [36] \right.$

Нам представлялось интересным произвести расчет элементов Σ_{33} , Σ_{34} и Σ_{44} , используя МЛШ, который нас полностью удовлетворил для тетраэдрических групп XY_4 [4]. Было использовано 150 логарифмических шагов без пост-итераций.

Вычисленные значения всех σ в Å² и всех u Å ($u = \sqrt{\sigma}$) приведены в табл. 5 (0° К) и 6 (298° К). Из молекулярной симметрии вытекают три соотношения $\sigma'_{ra} = 0$, $\sigma'_{rz} = -\sigma'_{ra}$ и $\sigma''_{az} = -\sigma''_{az}$.

Заметим, что u , вычисленные при 298° К для TeF₆ и UF₆, совпадают достаточно точно с определенными Сейпом [33, 34] с большой точностью (табл. 4). С другой стороны, наши результаты совпадают с полученными по методу Мюллера. Что касается данных, полученных Нагараджаном [26], то они представляются с нашей точки зрения ошибочными.

В отличие от силовых констант f_r или от порядков связей u мало изменяются в ряду сравнимых группировок (например, в ряду нейтральных гексафторидов, в ряду комплексных анионов хлора). Если рассматривать все u , вычисленные Ауасти и Мехтой [29, 30] для WCl₆, SnCl₆⁻, TiCl₆⁻, UCl₆⁻, SnBr₆⁻ и TiBr₆⁻ и Нагараджаном [25] для PtF₆, мы приходим к следующим выводам (эти выводы должны быть приняты с некоторой осторожностью из-за недостатка численных данных): u растет, когда F заменяется на Cl и Br (например, PtF₆⁻, PtCl₆⁻, PtBr₆⁻, SnCl₆⁻, SnBr₆⁻, TiCl₆⁻, TiBr₆⁻, WF₆, WCl₆) при 298° К; при 0° К наблюдается обратное явление (табл. 5, [30]); u слегка растет, когда переходим от нейтральных группировок галогенов к анионовым группировкам, содержащим те же галогены (например, нейтральные фториды → PtF₆⁻, WCl₆ → хлоросодержащий анион из табл. 6); степени уменьшения u при переходе от 298 к 0° К зависят прежде всего от природы галогена. Эти степени уменьшения находятся между 2.3 и 5.9% для фторпроизводных, 17 и 26% для хлоропроизводных и 25 и 37% для бромпроизводных.

Вместе с тем нам представляется, что эти степени зависят также от природы центрального атома и от заряда ядра. Для нейтральных гексафторидов эти степени зависят от периода, к которому принадлежит центральный атом (SF₆ 2.3%; SeF₆ 2.5%; TeF₆ и MoF₆ 2.6 и 2.7%; WF₆, ReF₆, IrF₆, PtF₆ 3.1÷4.0%; UF₆, NpF₆, PuF₆ 5.4÷5.8%).

Таблица 5

Среднеквадратичные амплитуды σ (в Å²) и средние амплитуды колебаний u (в Å) для октаэдрических молекул XY₆ при 0° К

Соединения	σ_r	σ_{rr}	σ_{rx}^2	$\sigma_{rx} = -\sigma_{rx}''$	σ_x	$\sigma_{ax} = -\sigma_{ax}''$	σ_{ax}'	σ_{ax}''	u
SF ₆	0.001764	-0.00003884	-0.00046402	-0.00036302	0.0047148	-0.00025582	-0.0016932	-0.0013283	0.0420
SeF ₆	0.0015789	-0.00001510	-0.00026888	-0.00013801	0.0054654	-0.00006892	-0.0021907	-0.0010839	0.0397
TeF ₆	0.0014572	-0.00000789	-0.00015271	-0.00003874	0.0069663	-0.00017708	-0.0028167	-0.0013330	0.0382
MoF ₆	0.0015408	-0.00002973	-0.00022040	-0.00005698	0.0071410	-0.00031453	-0.0027983	-0.0016044	0.0393
WF ₆	0.0014037	-0.00002845	-0.00013839	-0.00001363	0.0071001	0.00010081	-0.0027813	-0.0015374	0.0375
ReF ₆	0.0014702	-0.00005007	-0.00009162	-0.00002639	0.0076619	-0.00058195	-0.0036067	-0.0004485	0.0383
IrF ₆	0.0014319	-0.00001715	-0.00008705	-0.00001316	0.0076602	-0.00004016	-0.0034125	-0.0008352	0.0378
PtF ₆	0.0014893	-0.00002041	-0.00004892	-0.00001296	0.0078804	0.00000905	-0.0036969	-0.0004867	0.0386
UF ₆	0.0016107	-0.00005505	-0.00005925	-0.00000658	0.0105381	-0.00009582	-0.0043923	-0.0017535	0.0401
NpF ₆	0.0016256	-0.00005186	-0.00004893	-0.00000714	0.0098016	0.00004225	-0.0043070	-0.0011875	0.0403
PuF ₆	0.0016479	-0.00004698	-0.00004382	-0.00000711	0.0094856	0.00008339	-0.0042050	-0.0010756	0.0406
SeCl ₆ --	0.0021476	-0.00006124	-0.00052831	-0.00031934	0.0077210	0.00033625	-0.0028644	-0.0019921	0.0463
PdCl ₆ --	0.0020800	-0.00002140	-0.00049439	-0.00026113	0.0072862	0.00012604	-0.0028993	-0.0014875	0.0456
SnCl ₆ --	0.0022542	-0.00008484	-0.00040048	-0.00020856	0.0078181	0.00032736	-0.0030286	-0.0017608	0.0475
PtCl ₆ --	0.0017451	-0.00001727	-0.00029369	-0.00009333	0.0066238	0.00002948	-0.0029351	-0.0007535	0.0418
PuBr ₆ --	0.0013984	-0.00001519	-0.00031852	-0.00016763	0.0058321	0.00027743	-0.0021749	-0.0014824	0.0374

Таблица 6

Среднеквадратичные амплитуды σ (в Å²) и средние амплитуды колебаний u (в Å) для октаэдрических молекул XY₆ при 298° К

Соединения	σ_r	σ_{rr}	σ'_{rr}	$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	σ_x	$\sigma_{\alpha x} = -\sigma'_{\alpha x}$	$\sigma'_{\alpha x}$	$\sigma''_{\alpha x}$	u
SF ₆	0.0018503	-0.00005099	-0.00044583	-0.00045109	0.0056691	0.00003007	-0.0019863	-0.0016964	0.0430
SeF ₆	0.0016633	-0.00002018	-0.00024907	-0.00011176	0.0079773	-0.00053409	-0.0029129	-0.0021515	0.0408
TcF ₆	0.0015363	-0.00001056	-0.00012994	-0.00002642	0.012425	-0.0010702	-0.0043918	-0.0036412	0.0392
MoF ₆	0.0016244	-0.00003967	-0.00019430	-0.00003960	0.012417	0.00045505	-0.0042649	-0.0038872	0.0403
WF ₆	0.0014902	-0.00003689	-0.00013390	-0.00000889	0.012756	-0.00007896	-0.0042989	-0.0041585	0.0386
ReF ₆	0.0015780	-0.00006823	-0.00006292	-0.00001802	0.015463	-0.0023653	-0.0067709	-0.0019216	0.0397
IrF ₆	0.0015295	-0.00002382	-0.00006774	-0.00000855	0.014477	-0.00055192	-0.0061326	-0.0022114	0.0391
PtF ₆	0.0016100	-0.00002918	-0.00001320	-0.00000839	0.015160	-0.00036057	-0.0070791	-0.0010022	0.0401
UF ₆	0.0017987	-0.00008203	-0.00002835	-0.00000430	0.026518	-0.0013216	-0.0097099	-0.0070977	0.0424
NpF ₆	0.0018200	-0.00007844	-0.00001163	-0.00000462	0.022822	-0.00045590	-0.0093631	-0.0040963	0.0427
PuF ₆	0.0018537	-0.00007226	-0.00000391	-0.00000457	0.021437	-0.00021736	-0.0089750	-0.0035232	0.0431
SeCl ₆ ⁻⁻	0.0031349	-0.00016726	-0.00045466	-0.00029029	0.022760	-0.00020228	-0.0072563	-0.0076473	0.0560
PdCl ₆ ⁻⁻	0.0031262	-0.00005867	-0.00056294	-0.0024041	0.021132	-0.00092174	-0.0077018	-0.0057286	0.0559
SnCl ₆ ⁻⁻	0.0037028	-0.00026246	-0.00028651	-0.00018946	0.024379	0.00036761	-0.0083697	-0.0078394	0.0609
PtCl ₆	0.0025547	-0.00004352	-0.00035005	-0.00007300	0.018463	0.00063927	-0.0078839	-0.0026951	0.0505
PtBr ₆	0.0027738	-0.00006361	-0.00031291	-0.00019288	0.029065	0.00027043	-0.0094566	-0.010152	0.0527

Нам представляется также, что эти степени растут при переходе от нейтральной группы к анионной группировке (например, нейтральный гексафторид 2.3 до 5.8%, PtF_6 5.9%, 17% $\rightarrow$ хлорпроизводные анион 17 до 26%).

Мы глубоко благодарны Виктору Котельникову за перевод рукописи с французского языка.

Литература

- [1] E. Wendling, S. Mahmoudi. *Rev. Chim. Minérale*, 7, 1007, 1970.
- [2] E. Wendling, S. Mahmoudi. *Bull. Soc. Chim. France*, 4248, 1970.
- [3] P. J. Hendra, P. J. D. Park. *Spectrochim. Acta*, 23A, 1635, 1967.
- [4] A. Fadini. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 73, 707, 1969.
- [5] C. W. F. T. Pistorius. *J. Chem. Phys.*, 29, 1328, 1958.
- [6] H. H. Claassen. *J. Chem. Phys.*, 30, 968, 1959.
- [7] G. Nagarajan, T. A. Hariharan. *Acta. phys. Austriaca*, 21, 366, 1968.
- [8] J. Gaunt. *Trans. Faraday Soc.* 50, 546, 1954.
- [9] H. Siebert. *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin, 1966.
- [10] E. Wendling, S. Mahmoudi. *Compt. rend., Série C*, 271, 5, 1970.
- [11] J. Hiraishi, I. Nakagawa, T. Shimanouchi. *Spectrochim. Acta*, 20, 819, 1964.
- [12] S. N. Thakur, D. K. Rai. *J. Mol. Spectr.*, 19, 341, 1966.
- [13] K. Venkateswarlu, V. M. Devi. *Current Sci.*, 37, 370, 1968.
- [14] J. Hiraishi, T. Shimanouchi. *Spectrochim. Acta*, 22, 1483, 1966.
- [15] S. Abramowitz, I. W. Levin. *J. Chem. Phys.*, 44, 3353, 1966.
- [16] S. Abramowitz, I. W. Levin. *Inorg. Chem.*, 6, 538, 1967.
- [17] K. Schwochau, W. Krasser. *Z. Naturforsch.*, 24, 403, 1969.
- [18] W. van Bronswyk, R. J. H. Clark, L. Maresca. *Inorg. Chem.*, 1395, 1969.
- [19] G. Nagarajan. *Current Sci.*, 32, 448, 1963.
- [20] R. B. Singh, D. K. Rai. *Canad. J. Phys.*, 43, 167, 1965.
- [21] O. N. Singh, D. K. Rai. *Canad. J. Phys.*, 43, 378, 1965.
- [22] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, D. J. Reynolds. *J. Chem. Soc. (A)*, 958, 1969.
- [23] S. Sundaram. *Z. phys. Chem. N. F.*, 34, 225, 1962.
- [24] G. Nagarajan, J. R. Durig. *Bull. Soc. roy. Liège*, 36, 334, 1967.
- [25] G. Nagarajan. *Bull. Soc. Chim. belges*, 73, 799, 1964.
- [26] G. Nagarajan. *Bull. Soc. Chim. belges*, 72, 537, 1963.
- [27] P. Torkington. *J. Chem. Phys.*, 17, 357, 1949.
- [28] M. Larnaudie. *J. phys. Radium*, 15, 365, 1954.
- [29] M. N. Awasthi, M. L. Mehta. *Spectroscopy Letters*, 2, 327, 1969.
- [30] M. N. Awasthi, M. L. Mehta. *Z. Naturforsch.*, 24, 2029, 1969.
- [31] A. Müller. *Z. phys. Chem. Leipzig*, 238, 116, 1968.
- [32] E. Meisingseth, J. Brunvoll, S. J. Cyvin. *Kgl. Norske Vidensk. Selskabs. Skrifter*, № 7, 1964.
- [33] H. M. Seip. *Acta Chem. Scand.*, 19, 1955, 1965.
- [34] H. M. Seip, R. Stølevik. *Acta Chem. Scand.*, 20, 1535, 1966.
- [35] «Tables of Interatomic distances and configuration in Molecules and Ions», Special Publication № 11. London, The Chemical Society, Burlington House W. 1, 1958.
- [36] M. Kimura, V. Schomaker, D. W. Smith, B. Weinstock. *J. Chem. Phys.*, 48, 4001, 1968.
- [37] A. Müller, A. Fadini, C. Peacock. *Z. phys. Chem.* 238, 17, 1968.
- [38] M. Kimura, K. Kimura. *J. Mol. Spectry.*, 11, 368, 1963.
- [39] D. M. Adams, D. M. Morris. *J. Chem. Soc.*, (A), 1666, 1967.
- [40] D. M. Adams, D. M. Morris. *J. Chem. Soc. (A)*, 1669, 1967.
- [41] H. Poulet, C. Belgodère, M. Debeau. *Compt. rend., Série B*, 267, 29, 1968.
- [42] M. Debeau, H. Poulet. *Spectrochim. Acta*, 25A, 1553, 1969.
- [43] A. Ruoff. *J. Mol. Structure*, 4, 332, 1969.
- [44] C. J. Peacock, A. Müller. *J. Mol. Spectry.*, 26, 454, 1968.

Алжир, Университет,
Химический департамент.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1971