

Moleküldynamik und Coriolis-Kopplungskoeffizienten einiger Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie*

Von

G. Nagarajan und D. C. Brinkley

Department of Physics and Astronomy, Valdosta State College,
Valdosta, Georgia, U.S.A.

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Januar 1972)

Molecular Dynamics and Coriolis Coupling Coefficients in some Hexafluorides of Octahedral Symmetry

The hexafluorides of sulfur, selenium, tellurium, molybdenum, technetium, ruthenium, rhodium, tungsten, rhenium, osmium, iridium, platinum, uranium, neptunium, and plutonium possessing an octahedral symmetry with the symmetry point group O_h have been briefly analyzed for the molecular structural data and the infrared absorption and *Raman* spectra. On the basis of group theoretical considerations, potential energy constants have been evaluated by employing a general harmonic force field. The L matrix elements connecting the internal coordinates and normal coordinates have been derived from the symmetrized force constants, G matrix elements, and vibrational frequencies. The Coriolis coupling coefficients of vibration-rotation have also been, in terms of the symmetrized force constants, G matrix elements, and vibrational frequencies, computed for these fifteen hexafluorides, and compared with the available values of experimental investigations. A brief discussion of the results follows.

Einleitung

Auf Grund der Ergebnisse ihrer Elektronenbeugungsaufnahmen haben *Ewin* und *Sutton*¹ die oktaedrisch-symmetrische Struktur des Schwefelhexafluorids und des Selenhexafluorids bestätigt. Ebenfalls aus Elektronenbeugungsexperimenten schlossen *Seip* und *Skolevik*² auf eine oktaedrische Symmetrie des TeF_6 . Ähnliche Untersuchungen

* Diese Arbeit stellt einen Teil der Dissertation dar, die von *D. C. Brinkley* zur Erlangung eines „Master of Science“-Grads an der Graduate School des Valdosta State College eingereicht wurde.

an anderen Hexafluoriden von Elementen der VI. Gruppe — nämlich Wolfram und Molybdän —, die von *Seip* und *Seip*³ durchgeführt worden waren, lieferten Ergebnisse, die für eine oktaedrische Symmetrie dieser Moleküle sprachen. Ältere Daten, die aus Elektronenbeugungsuntersuchungen an SF₆ stammen, lassen sich den Arbeiten von *Brockway* und *Pauling*⁴ entnehmen. *Braune* und *Pinnow*⁵ beschäftigten sich mit den Ergebnissen von Elektronenbeugungsmessungen an den Hexafluoriden des Molybdäns, Wolframs und Urans. Das Modell, das am besten mit diesen Ergebnissen vereinbar war, bestand aus einem Oktaeder, in dem die X—F-Abstände mit den Richtungen der Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfielen und für die drei Verbindungen im Verhältnis 1,00 : 1,12 : 1,22 zueinander standen. Auf Grund ihrer Ergebnisse ließ sich aber auch ein regelmäßiges Oktaeder, in dem die X—F-Abstände alle gleich sind, nicht vollständig ausschließen. Untersuchungen der Elektronenbeugungsmuster von WF₆, die von *Evans* und *Lister*⁶ sowie *Allen* und *Sutton*⁷ durchgeführt worden waren, zeigten, daß diese Verbindung zur Punktgruppe O_h gehört. Eine von *Bauer*⁸ gemachte Analyse der Elektronenbeugungsmuster des UF₆ sprach für ein Modell, das in gewisser Beziehung ähnlich dem von *Braune* und *Pinnow*⁵ war; bei sorgfältiger Betrachtung der Ergebnisse erwies sich jedoch, daß weder dieses Modell noch das vollständig symmetrische in Frage kommt. *Bauer* schlug schließlich ein Modell ohne Symmetriezentrum vor. Obwohl dieses Modell seine Daten am besten wiedergab, bestehen doch in zweierlei Hinsicht größere Schwierigkeiten. In einer neueren Arbeit bestätigte *Seip*⁹ auf Grund von Elektronenbeugungsstudien eine oktaedrische Symmetrie für UF₆. *Schomaker*, *Kimura* und *Weinstock*¹⁰ entnahmen Elektronenbeugungsaufnahmen die internuklearen Abstände und stellten für die Hexafluoride des Wolframs, Osmiums, Iridiums, Urans, Neptuniums und Plutoniums eine oktaedrische Symmetrie sicher. Kürzlich wurde von *Seip*¹¹ auch eine Zusammenstellung von Strukturdaten aus Elektronenbeugungsuntersuchungen veröffentlicht. Die Struktur der Hexafluoride des Technetiums, Molybdäns, Wolframs und Urans war durch die Zuordnung ihrer Schwingungsdaten genau bekannt, obwohl die interatomaren Abstände nicht experimentell bestimmt worden waren. Die Te—F-, Ru—F- und Rh—F-Abstände wurden von *Nagarajan*^{13, 14} aus den Kraftkonstanten der Streckschwingungen dieser Moleküle und der empirischen Beziehung von *Badger*¹² zu 1,8512, 1,8775 bzw. 1,8738 Å bestimmt. Mit Hilfe andersartiger Untersuchungen der Molekularstruktur, darunter auch hochauflösender IR-spektroskopischer Methoden, sind von mehreren Autoren Angaben über die internuklearen Abstände in den Hexafluoriden des Rheniums, Iridiums, Platins, Urans, Neptuniums und Plutoniums gemacht worden.

Gaunt^{21, 22} lieferte zuerst eine vollständige Untersuchung der Raman- und *IR*-Spektren der Hexafluoride der VIa-Gruppe — SF_6 , SeF_6 und TeF_6 . *Kohlrausch*²³, *Herzberg*²⁴ sowie *Heath* und *Linnett*²⁵ machten Angaben über sechs Normalschwingungen (drei Valenzschwingungen und drei Deformationsschwingungen) für ein oktaedrisches Molekül dieses Typs. Aus Raman-Spektren im Gaszustand konnten *Yost*, *Steffens* und *Gross*²⁶ sowie *Gilliksen*, *Nielson* und *Skair*²⁷ Zuordnungen für drei Grundfrequenzen des TeF_6 und des SF_6 sowie für eine Grundschiwingung des SeF_6 treffen. *Claassen*, *Goodman*, *Holloway* und *Selig*²⁸ haben kürzlich mit Hilfe von Raman-Spektren, die mit energiereichen Laser-Lichtquellen erhalten worden waren, die Grundschiwingungen dieser Hexafluoride der VIa-Gruppe in richtiger Weise neu zugeordnet. Die neuen Werte dieser Grundschiwingungen (in cm^{-1}) finden sich in Tab. 1. Viele Arbeitsgruppen haben sich mit den Raman- und den *IR*-Absorptionsspektren der Hexafluoride der VIb-Gruppe (Molybdän und Wolfram) beschäftigt. Die Raman-Spektren des MoF_6 wurden von *Burke* und Mitarb.¹⁹ und von *Tanner* und *Duncan*²⁹ in flüssiger Phase, von *Claassen*, *Selig* und *Malm*³⁰ im Gaszustand untersucht; sie waren jedoch durch schlechte Auflösung und Fehlen der Obertöne gekennzeichnet. *Gaunt*²¹ studierte sowohl die Raman- als auch die *IR*-Absorptionsspektren des Molybdäns und Wolframs. Die Grundschiwingungen dieser Verbindungen im Gaszustand wurden kürzlich von *Claassen*^{28, 31} neu zugeordnet; die Daten dieser Grundschiwingungen (in cm^{-1}) für MoF_6 und WF_6 sind in Tab. 1 angegeben.

Weinstock und *Goodman*³² brachten kürzlich eine ausführliche Übersicht über die Elektronen-, *IR*-Absorptions- und die Raman-spektren aller Hexafluoride, die zu jenem Zeitpunkt verfügbar waren. Die Hexafluoride des Rheniums, Osmiums und Technetiums waren dabei von besonderem Interesse, da sie die einzigartige Möglichkeit boten, die Spektren von Molekülen mit Rotations-Schwingungskopplung und gleichzeitigem *Jahn—Teller*-Effekt zu untersuchen; die ungewöhnlichen, von *Weinstock* und *Claassen*³³ beobachteten Bandbreiten bestimmter Schwingungsbanden waren nämlich diesem Effekt zugeschrieben worden. Die Rotations-Schwingungsunterbanden³² ließen sich in den Raman-Spektren des ReF_6 und OsF_6 ³¹ nicht identifizieren, obwohl eine Verbreiterung einiger der Banden deutlich erkennbar war. *Claassen*, *Selig* und *Malm*³⁰ untersuchten das Infrarotspektrum des TcF_6 im Gaszustand und sein Raman-Spektrum in flüssiger Phase und fanden, daß hier Rotations-Schwingungskopplung sogar in einem größeren Ausmaß vorliegt als bei den Hexafluoriden des Rheniums und Osmiums. Die Raman- und die *IR*-Absorptionsspektren des Rheniumhexafluorids wurden von *Gaunt*²⁴ vermessen. *Claassen* und Mitarb.²⁸ untersuchten die Raman-Spektren der Hexafluoride der VIIb-Gruppe,

Tabelle 1. Grundfrequenzen in cm^{-1} für einige Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie

Molekül	ν_1 (A_{1g})	ν_2 (E_g)	ν_3 (F_{1u})	ν_4 (F_{1u})	ν_5 (F_{2g})	ν_6 (F_{2u})
Schwefelhexafluorid	773,5	641,7	939	614	525	347
Selenhexafluorid	706,9	658,7	780	437	405	264
Tellurhexafluorid	697,1	670,3	752	325	314	197
Molybdänhexafluorid	741,5	651,6	741,1	264	318	116
Technetiumhexafluorid	712,9	639	748	265	297	145
Rutheniumhexafluorid	675	624	735	275	283	186
Rhodiumhexafluorid	634	595	724	283	269	192
Wolframhexafluorid	771	677,2	711	258	320	127
Rheniumhexafluorid	753,7	671	715	257	295	147
Osmiumhexafluorid	730,7	668	720	268	276	205
Iridiumhexafluorid	701,7	645	719	276	267	206
Platinhexafluorid	656,4	601	705	273	242	211
Uranhexafluorid	667,1	532,5	624	186,2	202	142
Neptuniumhexafluorid	654	535	624	198,6	208	164
Plutoniumhexafluorid	628	523	616	206	211	173

TeF_6 und ReF_6 , mit Hilfe starker Laserlichtquellen im Gaszustand. Sie beobachteten einen *Jahn—Teller*-Effekt mit Gesamt-Frequenzunterschieden von 6 bis 16 cm^{-1} und konnten eine richtige Zuordnung für die Grundschnvingungen und viele Ober- und Kombinationstöne treffen. Diese neuen Werte für die Grundschnvingungen sind in die Tab. 1 aufgenommen worden.

Weinstock, Claassen und *Chernick*³⁵ untersuchten als erste die Raman- und *IR*-Absorptionsspektren des RuF_6 und RhF_6 sowohl in flüssiger als auch in Gasphase und ordneten alle Grundschnvingungen mit Ausnahme der inaktiven zu. *Nagarajan*³⁶ bestimmte durch Normalkoordinatenanalyse die Werte für die inaktive Schnvingung dieser beiden Hexafluoride. Später wurden die Werte aller Grundschnvingungen von *Weinstock* und *Goodman*³² zugeordnet; diese Werte wurden schließlich in Tab. 1 aufgenommen. *Weinstock, Claassen* und *Malm*¹⁶ untersuchten die Raman- und die *IR*-Absorptionsspektren des OsF_6 und PtF_6 in flüssiger und gasförmiger Phase; *Matraw, Hawkins, Carpenter* und *Sabol*¹⁷ diejenigen des IrF_6 . *Claassen* und *Selig*³¹ unterzogen diese drei Hexafluoride einer Neuuntersuchung in der Dampfphase und stellten die Zuordnungen der Grundschnvingungsfrequenzen richtig; letztere finden sich in Tab. 1. Die Raman-Spektren des UF_6 wurden von *Bigelisen, Mayer, Stevenson* und *Turkevich*³⁷ und im Gaszustand auch von *Claassen, Weinstock* und *Malm*¹⁸ untersucht; die in beiden Fällen getroffenen Zuordnungen befinden sich untereinander in guter Übereinstimmung. Die Raman- und die *IR*-Absorptionsspektren des UF_6 sowohl in flüssiger als auch in der Gasphase wurden von *Gaunt*²¹, *Burke, Smith* und *Nielsen*¹⁹, ferner auch von *Erlec* und *Claassen*³⁸ untersucht; die getroffenen Zuordnungen für die Grundschnvingungen sind in Tab. 1 enthalten. Das Raman-Spektrum dieser Verbindung wurde nochmals von *Claassen* und Mitarb.²⁸ untersucht; die Resultate waren jedoch den Ergebnissen der früheren Untersuchungen ähnlich. Die Raman- und die *IR*-Absorptionsspektren des PuF_6 und NpF_6 in flüssiger und gasförmiger Phase waren Gegenstand von Untersuchungen durch *Malm, Weinstock* und *Claassen*²⁰, die eine Zuordnung der Grundschnvingungen vornahmen. Später trafen *Garner* und *Erlec*³⁹ eine Neuordnung. *Weinstock* und *Goodman*³² führten neulich eine Neuuntersuchung dieser Hexafluoride durch; die richtig zugeordneten Werte für die Grundschnvingungen sind in Tab. 1 enthalten. Mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen soll hier versucht werden, unter Benutzung der neuen Schnvingungs- und Strukturdaten die Konstanten für die potentielle Energie aus einem allgemeinen harmonischen Kraftfeld zu ermitteln und die den Corioliskräften entsprechenden Koeffizienten zu bestimmen, so daß die Ergebnisse dieser Arbeit für die Ermittlung der Normalfrequenzen in anderen verwandten Molekülen mit ähnlichen

chemischen Bindungen und für die Deutung der verschiedenen Feinstrukturierungen der Rotations-Schwingungsbanden von Nutzen sein können.

Moleküldynamik

Die Hexafluoride des Schwefels, Selens, Tellurs, Molybdäns, Technetiums, Rutheniums, Rhodiums, Wolframs, Rheniums, Osmiums, Iridiums, Platins, Urans, Neptuniums und Plutoniums besitzen zehn verschiedene Symmetrieelemente und lassen 48 verschiedene Symmetrieelemente zu; letzteres ist die höchstmögliche Zahl, die sich für ein Molekül finden läßt. Diese Moleküle besitzen, wie schon früher erwähnt, oktaedrische Symmetrie mit der Punktgruppensymmetrie O_h . Jedes Molekül, das mehrere Symmetrieebenen besitzt, zeigt entsprechend den einschlägigen Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln²⁴ fünfzehn Schwingungsfreiheitsgrade, die ihrerseits nur sechs echte Normal-(Grund-) Schwingungen liefern. Die 21 Cartesischen Verschiebungsvektoren erzeugen auf folgende Weise die Repräsentation τ :

$$\tau = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3 F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}.$$

Gemäß den Symmetrieelementen und Auswahlregeln²⁴ gehören die Rotationen und Translationen zu den F_{1g} - bzw. F_{1u} -Repräsentationen. Wenn wir diese beiden ausscheiden, erhalten wir folgende Liste echter Normalschwingungen, gereiht nach der Aktivität ihrer Grundschwingungen:

$$\tau_v = A_{1g}(R; p) + E_g(R; dp) + 2 F_{1u}(I; ||) + F_{2g}(R; dp) + F_{2u}(\text{inaktiv}).$$

Die Symbole R , I , p , dp und $||$ bedeuten hier Raman-aktiv, IR -aktiv, polarisiert, depolarisiert bzw. parallel. Die geraden Repräsentationen sind lediglich Raman-aktiv, während die ungeraden Repräsentationen ausschließlich IR -aktiv sind. Keine der Banden, die im Raman-Spektrum beobachtet werden, scheint im IR -Absorptionsspektrum auf; dies weist darauf hin, daß das *Paulische* Ausschlußprinzip hier erfüllt ist, wie es auch wegen des Vorhandenseins eines Symmetriezentrums der Fall sein muß. Von besonderer Bedeutung ist ferner das Auftreten einer echten Normalschwingung, die als Grundschwingung vollkommen inaktiv ist. Dies ist eine seltene Erscheinung auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie, die nur gelegentlich bei Molekülen mit relativ hoher Symmetrie auftritt. Die Grundfrequenzen in cm^{-1} sind für alle fünfzehn Hexafluoride in Tab. 1 angegeben. Die Normalschwingungen für ein Molekül des hier betrachteten Typs wurden bereits von *Herzberg* angegeben²⁴. Die Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 wurden Schwingungen zugeschrieben, die im wesentlichen Valenzschwingungen darstellen, während ν_4 , ν_5 und ν_6 mit Schwingungen in Zusammenhang gebracht

wurden, die vorwiegend Deformationscharakter besitzen. Die harmonischen Schwingungen der Moleküle vom Typ XY_6 lassen sich durch die folgenden achtzehn inneren Koordinaten beschreiben: $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, R\Theta_{23}, R\Theta_{34}, R\Theta_{14}, R\Theta_{15}, R\Theta_{25}, R\Theta_{35}, R\Theta_{45}, R\Theta_{16}, R\Theta_{26}, R\Theta_{36}$ und $R\Theta_{46}$ (siehe auch Abb. 1), wobei r_i die Änderung der Länge der i ten X — Y -Bindung und Θ_{ij} die Änderung des Winkels zwischen der i ten und j ten X — Y -Bindung ist. Um zwischen den Kraftkonstanten, die sich auf die Deformation der Winkel beziehen, und denjenigen, die für die Streckschwingung einer Bindung gelten, Dimensionsgleich-

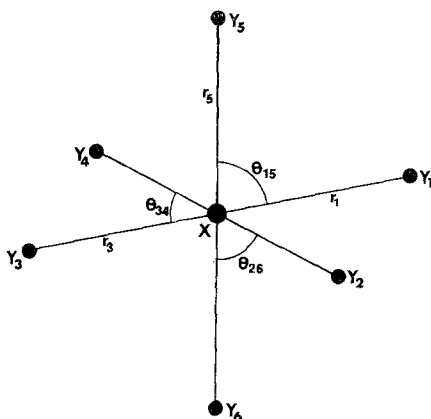


Abb. 1. Geometrische Illustration der inneren Koordinaten für Moleküle vom Typ XY_6 . Die Symbole bezeichnen die Abweichungen von den der Gleichgewichtskonfiguration entsprechenden Werten

heit herzustellen, müssen die inneren Koordinaten, die die Änderung der Winkel berücksichtigen, mit der Gleichgewichtsbindungslänge R multipliziert werden. Mit Hilfe dieser inneren Koordinaten läßt sich der folgende Satz von Symmetriekoordinaten konstruieren, der den Normalisierungs-, Orthogonalitäts- und Transformationsbedingungen der betrachteten Schwingungsrassen genügt:

$$S_{1}(A_{1g}) = (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6)/\sqrt{6}$$

$$S_{2a}(E_g) = (2 r_2 + 2 r_4 - r_1 - r_3 - r_5 - r_6)/\sqrt{12}$$

$$S_{2b}(E_g) = (r_5 + r_6 - r_1 - r_3)/2$$

$$S_{3a}(F_{1u}) = (r_5 - r_6)/\sqrt{2}$$

$$S_{3b}(F_{1u}) = (r_3 - r_1)/\sqrt{2}$$

$$S_{3c}(F_{1u}) = (r_4 - r_2)/\sqrt{2}$$

$$S_{4a}(F_{1u}) = R(\Theta_{16} + \Theta_{26} + \Theta_{36} + \Theta_{46} - \Theta_{15} - \Theta_{25} - \Theta_{35} - \Theta_{45})/\sqrt{8}$$

$$S_{4b}(F_{1u}) = R(\Theta_{12} + \Theta_{14} + \Theta_{15} + \Theta_{16} - \Theta_{23} - \Theta_{34} - \Theta_{35} - \Theta_{36})/\sqrt{8}$$

$$S_{4c}(F_{1u}) = R(\Theta_{12} + \Theta_{23} + \Theta_{25} + \Theta_{26} - \Theta_{14} - \Theta_{34} - \Theta_{45} - \Theta_{46})/\sqrt{8}$$

$$S_{5a}(F_{2g}) = R(\Theta_{15} - \Theta_{16} - \Theta_{35} + \Theta_{36})/2$$

$$S_{5b}(F_{2g}) = R(\Theta_{25} - \Theta_{26} - \Theta_{45} + \Theta_{46})/2$$

$$S_{5c}(F_{2g}) = R(\Theta_{12} - \Theta_{14} - \Theta_{23} + \Theta_{24})/2$$

$$S_{6a}(F_{2u}) = R(\Theta_{12} + \Theta_{23} + \Theta_{45} + \Theta_{46} - \Theta_{14} - \Theta_{34} - \Theta_{25} - \Theta_{26})/\sqrt{8}$$

$$S_{6b}(F_{2u}) = R(\Theta_{25} + \Theta_{45} + \Theta_{16} + \Theta_{36} - \Theta_{15} - \Theta_{35} - \Theta_{26} - \Theta_{46})/\sqrt{8}$$

$$S_{6c}(F_{2u}) = R(\Theta_{15} + \Theta_{16} + \Theta_{23} + \Theta_{34} - \Theta_{12} - \Theta_{14} - \Theta_{35} - \Theta_{36})/\sqrt{8}$$

$$S_{r1} = R(\Theta_{25} + \Theta_{26} + \Theta_{45} + \Theta_{46})/2 = 0 \quad (\text{überzählig})$$

$$S_{r2} = R(\Theta_{15} + \Theta_{16} + \Theta_{35} + \Theta_{36})/2 = 0 \quad (\text{überzählig})$$

$$S_{r3} = R(\Theta_{12} + \Theta_{23} + \Theta_{34} + \Theta_{14})/2 = 0 \quad (\text{überzählig})$$

Auf der Grundlage gruppentheoretischer Methoden, wie sie von *Wilson*⁴⁰ beschrieben worden sind, ergaben sich für die symmetrisierten G-Matrix-Elemente folgende Beziehungen:

$$G_{11}(A_{1g}) = \mu_y, \quad G_{22}(E_g) = \mu_y, \quad G_{33}(F_{1u}) = 2 \mu_x + \mu_y,$$

$$G_{44}(F_{1u}) = 8\mu_x + \mu_y, \quad G_{34}(F_{1u}) = G_{43}(F_{1u}) = 4 \mu_x,$$

$$G_{55}(F_{2g}) = 4 \mu_y, \quad G_{66}(F_{2u}) = 2 \mu_y,$$

wobei μ_x und μ_y die reziproken Massen der *X*- bzw. *Y*-Atome darstellen.

Die Normalschwingungen vieler Moleküle des XY_6 -Typs mit der Punktgruppensymmetrie O_h waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. *Redlich, Kurz* und *Rosenfeld*⁴¹ waren die ersten, die die Normalkoordinatensymmetrie auf diesen Molekültyp anwandten. *Eucken* und *Sauter*⁴² weiteten anschließend diese Methode unter Heranziehung allgemeinerer Kraftfelder auf SF_6 aus. Unter Annahme eines zentralen Kraftfeldes berechneten *Yost, Steffens* und *Cross*²⁶ die Normalfrequenzen für einige Moleküle dieses Typs. Mit Hilfe eines mehr eingeschränkten Typs der Valenzkraftpotentialfunktion leitete *Wilson*⁴⁰ einige Ausdrücke für die Normalfrequenz dieser Moleküle ab. *Heath* und *Linnett*²⁵ berechneten die Kraftkonstanten für die Hexafluoride des Schwefels, Selen und Tellurs sowohl unter Verwendung eines Orbital-Valenzkraftfeldes als auch mit Hilfe eines einfachen Valenzkraftfeldes. Für die Schwingungen des F_{2u} -Typs, die in Wirklichkeit sowohl im Raman- als auch im *IR*-Absorptionsspektrum inaktiv sind, waren ihre Ergebnisse jedoch nur wenig befriedigend. *Venkateswarlu* und *Sundaram*⁴³ bestimmten die Kraftkonstanten für zehn Hexafluoride mit Hilfe eines einfachen Valenzkraftfeldes; ihre Ergebnisse basierten jedoch auf falschen Werten für die G-Matrixelemente. Ähnliche Rechnungen, denen alte Zuordnungen der Grundfrequenzen zugrunde lagen, waren für viele Metallhexafluoride und Ionen von *Pistorius*⁴⁴ und *Haassen*⁴⁵ durchgeführt worden. Hier wurde ein allgemeines harmonisches Valenz-

kraftfeld verwendet, auf dessen Basis die folgenden F-Matrix-Elemente erhalten wurden:

$$F_{11}(A_{1g}) = f_r + 4 f_{rr} + f'_{rr}$$

$$F_{22}(E_g) = f_r - 2 f_{rr} + f'_{rr}$$

$$F_{33}(F_{1u}) = f_r - f'_{rr}$$

$$F_{44}(F_{1u}) = f_{\theta} + 2 f_{\theta\theta} - 2 f''_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta}$$

$$F_{34}(F_{1u}) = F_{43}(F_{1u}) = -2 (f_{r\theta} - f''_{r\theta})$$

$$F_{55}(F_{2g}) = f_{\theta} - 2 f'_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta}$$

$$F_{66}(F_{2u}) = f_{\theta} - 2 f_{\theta\theta} + 2 f''_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta}$$

Hierbei ist:

f_r die Kraftkonstante für die Streckschwingung der X — Y -Bindung,

f_{rr} die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen benachbarten Bindungen,

f'_{rr} die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen einander gegenüberliegenden Bindungen,

f_{θ} die Kraftkonstante für die Y — \widehat{X} — Y -Knickschwingung,

$f_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der Y_1 — \widehat{X} — Y_5 - und der Y_2 — \widehat{X} — Y_5 -Knickschwingung,

$f'_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der Y_1 — \widehat{X} — Y_6 - und der Y_2 — \widehat{X} — Y_6 -Knickschwingung,

$f''_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der Y_1 — \widehat{X} — Y_5 - und der Y_2 — \widehat{X} — Y_6 -Knickschwingung,

$f'''_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der Y_1 — \widehat{X} — Y_5 - und der Y_3 — \widehat{X} — Y_6 -Knickschwingung,

$f_{r\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der X — Y_1 -Bindung und der Y_1 — \widehat{X} — Y_2 -Knickschwingung,

$f'_{r\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der X — Y_1 -Bindung und der Y_2 — \widehat{X} — Y_5 -Knickschwingung und

$f''_{r\theta}$ die Kraftkonstante für die Wechselwirkung zwischen der X — Y_1 -Bindung und der Y_2 — \widehat{X} — Y_3 -Knickschwingung.

Es ist hier zu erwähnen, daß die Kraftkonstante $f'_{r\theta}$ auf Grund der Symmetrie des Molekülsystems verschwindet.

Basierend auf den früher erwähnten Elektronenbeugungs-, Mikrowellen- und anderen Untersuchungen über die Molekülstruktur all dieser 15 Hexafluoride wurden den hier vorgenommenen Berechnungen die folgenden Werte für die interatomaren Abstände zugrunde gelegt: S — $F = 1,58 \text{ \AA}$, Se — $F = 1,70 \text{ \AA}$, Te — $F = 1,84 \text{ \AA}$, Mo — $F = 1,83 \text{ \AA}$,

Tc—F = 1,8512 Å, Ru—F = 1,8775 Å, Rh—F = 1,8738 Å, W—F = 1,83 Å, Re—F = 1,92 Å, Os—F = 1,831 Å, Ir—F = 1,833 Å, Pt—F = 1,829 Å, U—F = 1,994 Å, Np—F = 1,98 Å und Pu—F = 1,972 Å. Die von *Wilson*⁴⁰ angegebene Grundgleichung $|FG - E\lambda| = 0$ wurde hier zum Aufbau der Säkulargleichung für die durch die Valenz-Kraftkonstanten dargestellten Normalfrequenz verwendet. (F und G stellen die Matrizen für die potentielle bzw. die kinetische Energie dar, E ist die Einheitsmatrix; λ ist mit der Normalfrequenz ν durch die Beziehung $\lambda = 4\pi^2c^2\nu^2$ verknüpft, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vak. bedeutet.) Für die Symmetrierasse F_{1u} stehen zur Beschreibung der drei Unbekannten nur zwei Säkulargleichungen zur Verfügung. Es ist daher nicht möglich, die Gleichung in eindeutiger Weise zu lösen, sofern keine einschränkenden Näherungsannahmen getroffen werden. Die Gleichungen führten ferner zu imaginären Werten für die Diagonalelemente, wenn die übrigen (außerhalb der Diagonalen) liegenden Elemente vernachlässigt wurden. Aus diesem Grunde wurden auch die außerhalb der Diagonalen liegenden Elemente mitberücksichtigt und alle drei Elemente nach der elliptischen Methode von *Torkington* und anderen⁴⁶⁻⁵² ermittelt. Die symmetrisierten Kraftkonstanten anderer Rassen wurden direkt berechnet, da die Säkulargleichungen eindimensional waren. Die berechneten Werte der symmetrisierten und der Valenz-Kraftkonstanten in 10^5 dyn cm^{-1} sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Da die Zahl der Valenz-Kraftkonstanten in einem allgemeinen harmonischen Kraftfeld größer ist als die Zahl der Grundfrequenzen, ist es nicht möglich, alle Kraftkonstanten unabhängig voneinander zu ermitteln. Die Kraftkonstanten f_r , f_{rr} und f'_{rr} ließen sich direkt berechnen, während die anderen Kraftkonstanten nur in Form von Kombinationen, nämlich $(f_{r\theta} - f''_{r\theta})$, $(f_\theta - f'''_{\theta\theta})$, $(f_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta})$ bzw. $(f'_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta})$ anfallen. Diese Kombinationen von Kraftkonstanten sind bisweilen in der älteren Literatur, wo sie mit Hilfe eines einfachen oder eines eingeschränkten Valenz-Kraftfeldes erhalten wurden, als unabhängige Kraftkonstanten $f_{r\theta}$, f_θ , $f_{\theta\theta}$ bzw. $f'_{\theta\theta}$ angegeben. Trotz dieser Schwierigkeiten werden wir unsere Aufmerksamkeit auf diese Kombinationen von Valenz-Kraftkonstanten richten.

Bei der Betrachtung der Werte der symmetrisierten Kraftkonstanten (s. Tab. 2) oder der Valenz-Kraftkonstanten (s. Tab. 3) von SF_6 , SeF_6 und TeF_6 können wir sehen, daß eine leichte Abnahme ihrer Werte vom SF_6 zum TeF_6 hin erfolgt. Ebenso fallen die Grundfrequenzen (in cm^{-1}), wenn man von ein oder zwei Ausnahmen absieht, vom SF_6 zum TeF_6 hin ab (s. Tab. 1). Das zeigt klar, daß der Ersatz von peripheren oder zentralen Atomen im Molekülsystem durch Atome höheren Atomgewichts zu niedrigeren Grundfrequenzen und entsprechend

Tabelle 2. Symmetrisierte Kraftkonstanten in $\text{mdyn/\text{Å}}$ für einige Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie

Molekül	$F_{11} (A_{1g})$	$F_{22} (E_g)$	$F_{33} (F_{1u})$	$F_{44} (F_{1u})$	$F_{34} (F_{1u})$	$F_{55} (F_{2g})$	$F_{66} (F_{2u})$
Schwefelhexafluorid	6,704	4,614	5,368	1,022	— 0,954	0,772	0,675
Selenhexafluorid	5,599	4,862	5,134	0,665	— 0,659	0,460	0,391
Tellurhexafluorid	5,445	4,862	5,268	0,419	— 0,562	0,276	0,217
Molybdänhexafluorid	6,161	4,758	5,042	0,465	— 1,115	0,283	0,075
Technetiumhexafluorid	5,695	4,575	4,123	0,292	— 0,215	0,247	0,118
Rutheniumhexafluorid	5,105	4,363	4,149	0,291	0,112	0,224	0,194
Rhodiumhexafluorid	4,504	3,967	4,146	0,304	0,053	0,203	0,207
Wolframhexafluorid	6,661	5,139	4,955	0,348	— 0,702	0,287	0,091
Rheniumhexafluorid	6,365	5,045	4,958	0,351	— 0,652	0,244	0,121
Osmiumhexafluorid	5,983	5,000	5,011	0,309	— 0,295	0,213	0,235
Iridiumhexafluorid	5,517	4,662	4,913	0,322	— 0,174	0,200	0,238
Platinhexafluorid	4,828	4,047	4,302	0,369	— 0,343	0,164	0,249
Uranhexafluorid	4,987	3,177	3,821	0,154	— 0,138	0,114	0,113
Neptuniumhexafluorid	4,793	3,207	3,646	0,187	0,174	0,121	0,151
Plutoniumhexafluorid	4,419	3,065	3,752	0,193	0,188	0,125	0,168

Tabelle 3. Valenz-Kraftkonstanten in m dyn/Å für einige Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie

Molekül	f_r	f_{rr}	f'_{rr}	$f_{r\theta} - f'_{r\theta}$	$f_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta}$	$f_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta}$	$f_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta}$
Schwefelhexafluorid	5,339	0,348	— 0,029	0,477	0,848	0,087	0,038
Selenhexafluorid	5,114	0,116	— 0,019	0,329	0,528	0,068	0,034
Tellurhexafluorid	5,162	0,097	— 0,106	0,281	0,318	0,505	0,021
Molybdänhexafluorid	5,134	0,234	0,092	0,558	0,319	0,122	0,018
Technetiumhexafluorid	4,536	0,187	0,413	— 0,108	0,205	0,044	— 0,021
Rutheniumhexafluorid	4,379	0,124	0,231	— 0,056	0,242	0,024	0,009
Rhodiumhexafluorid	4,146	0,089	0,000	— 0,026	0,256	0,024	0,026
Wolframhexafluorid	5,301	0,254	0,346	0,351	0,219	0,064	— 0,034
Rheniumhexafluorid	5,222	0,220	0,263	0,326	0,236	0,058	— 0,004
Osmiumhexafluorid	5,169	0,164	0,158	0,148	0,272	0,019	0,030
Iridiumhexafluorid	4,930	0,142	0,017	0,087	0,280	0,021	0,040
Platinhexafluorid	4,305	0,130	0,003	0,172	0,304	0,030	0,072
Uranhexafluorid	3,801	0,302	— 0,203	0,069	0,134	0,010	0,010
Neptuniumhexafluorid	3,691	0,264	0,045	— 0,087	0,169	0,009	0,024
Plutoniumhexafluorid	3,634	0,226	— 0,118	— 0,094	0,180	0,006	0,028

kleineren Kraftkonstanten führt. Diese Situation läßt sich auch in einigen Fällen bei den Metallfluoriden beobachten.

In nahezu allen Molekülsystemen sind die Werte der Kraftkonstanten für die Wechselwirkung der Streckschwingungen ihrem Betrag nach (sie können sowohl positiv als auch negativ sein) beträchtlich größer als diejenigen der Konstanten für die Wechselwirkung der Knickschwingungen. Wenn andererseits die Werte der Kraftkonstanten für die Wechselwirkung der Streckschwingungen kleiner als jene für die Wechselwirkung der Knickschwingungen wären, so würde das bedeuten, daß eine starke Vermischung der Bewegungen vorliegt, die durch die jeweiligen internuklearen Abstände bei solchen Wechselwirkungen bedingt ist. Die Tatsache, daß die Kraftkonstanten für die Wechselwirkungen der Knickschwingungen, auf vergleichbare Größen gebracht, beträchtlich kleiner sind als die Werte der Kraftkonstanten für die Wechselwirkung der Knickschwingungen, führt somit zu dem Schluß, daß bei allen 15 Hexafluoriden praktisch keine Vermischung der Bewegungen, bedingt durch die jeweiligen internuklearen Abstände, vorliegt.

Der Ursprung und die Natur der Wechselwirkungs-Kraftkonstanten in mehratomigen Molekülen ist schon von vielen Seiten erklärt worden⁴⁶⁻⁵². Gemäß früherer Arbeiten von *Coulson*, *Duchesne* und *Manneback*⁵³ sollte der Beitrag der Hybridisierung zwischen den *s*- und *p*-Orbitalen der Wechselwirkungs-Kraftkonstanten ein positives Vorzeichen verleihen. *Orville Thomas*⁵⁴ wies auf die Notwendigkeit hin, im Zusammenhang mit Problemen der Molekülschwingungen auch die einsamen Elektronenpaare zu berücksichtigen. In Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von *Burnelle* und *Duchesne*⁵⁵ entsprechen bei Vorliegen einer Konfigurationswechselwirkung die daran teilnehmenden angeregten Zustände gleichzeitig einer Kontraktion oder Aufweitung beider Bindungen. Andererseits resultiert tatsächlich ein positives Vorzeichen, wenn die Dinge so liegen, daß sich eine Bindung kontrahiert, während die andere gedehnt wird. Demzufolge ist das positive Vorzeichen für die Wechselwirkungskraftkonstanten, wie es hier erhalten wurde, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen⁵³⁻⁵⁵.

Kürzlich wurden von *Abramowitz* und *Levin*⁵⁶ die symmetrisierten Kraftkonstanten von SF_6 bestimmt; die erhaltenen Werte (in Einheiten von 10^5 dyn cm^{-1}) waren $F_{11} = 6,72$, $F_{22} = 4,64$, $F_{33} = 4,75$, $F_{44} = 1,10$, $F_{34} = -0,74$, $F_{55} = 0,77$ bzw. $F_{66} = 0,66$. Für sich allein betrachtet, befinden sich die Werte für F_{11} , F_{22} , F_{55} und F_{66} in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, während die anderen Werte beträchtliche Abweichungen voneinander zeigen. Dieselben Autoren⁵⁶ ermittelten auch die symmetrisierten Kraftkonstanten

für TeF_6 ; ihre Werte (in 10^5 dyn cm^{-1}) betragen $F_{11} = 5,50$, $F_{22} = 5,08$, $F_{33} = 4,98$, $F_{44} = 0,40$, $F_{34} = -0,24$, $F_{55} = 0,27$ bzw. $F_{66} = 0,22$. Mit Ausnahme der Werte für F_{55} und F_{66} zeigen alle diese symmetrisierten Kraftkonstanten beträchtliche Abweichungen von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit; die Ursache hierfür könnte in den etwas voneinander verschiedenen Werten für die Grundfrequenzen zu suchen sein. Es ist hier zu vermerken, daß F_{34} für die Hexafluoride des Schwefels, Selen und Tellurs recht große, negative Werte annimmt, die (ihrem Betrag nach) vom SF_6 zum TeF_6 hin abnehmen (s. Tab. 2). Das gleiche Bild läßt sich bei den Hexafluoriden des Molybdäns, Wolframs und Rheniums beobachten. Im Gegensatz dazu sind die Werte von F_{34} in allen anderen Hexafluoriden deutlich recht klein und können sowohl positiv als auch negativ sein (s. Tab. 2). Obwohl diese Werte in signifikanter Weise von geringerer Größe sind, sprechen sie sehr auf die größeren Streck- und Knickschwingungskraftkonstanten an; sie stellen in Wirklichkeit die entscheidenden Faktoren bei der Lösung der Säkulargleichungen dar.

Die Kraftkonstanten für die Hexafluoride des Urans, Neptuniums und Plutoniums sind alle mehr oder weniger von ähnlicher Größe (s. Tab. 3). Dies ist dadurch bedingt, daß sich die Molekulargewichte der drei Hexafluoride nur geringfügig voneinander unterscheiden; ihre Grundfrequenzen liegen daher ebenfalls im gleichen Bereich (s. Tab. 1). Da das Atomgewicht des Zentralatoms vom MoF_6 zum RhF_6 hin ständig wächst, nehmen die Grundfrequenzen entsprechend ab; als Folge davon nehmen die Kraftkonstanten, besonders diejenigen der Streckschwingungen, in steigendem Maße kleinere Werte an. Dieselbe Tendenz läßt sich auch an Hand der Hexafluoride des Wolframs, Rheniums, Osmiums, Iridiums und Platins beobachten. Obwohl die Werte der Wechselwirkungskraftkonstanten f''_{rr} ($f''_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta}$) und ($f'_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta}$) mit Sicherheit klein sind, sind sie real und in den meisten Fällen von großer Hilfe für die Lösung der Säkulargleichungen. Die in Tab. 3 angegebenen Werte für die Valenzkraftkonstanten sind äußerst verläßlich (sie vermochten die Grundfrequenzen innerhalb eines Fehlerbereichs von 2 cm^{-1} zu reproduzieren) und von großem Nutzen für die Ermittlung der Normalfrequenzen in anderen verwandten Molekülen mit ähnlichen chemischen Bindungen. Die hier angegebenen Werte könnten auch zur Abschätzung der internuklearen Abstände verwandter Moleküle in der Gleichgewichts-konfiguration einen nützlichen Beitrag leisten.

Abgesehen von der grundlegenden Formel $|\text{GF} - E\lambda| = 0$, die schon oben in dieser Arbeit verwendet wurde, existiert eine weitere Grundgleichung, die in Standard-Matrix-Notation lautet

$$\text{GFL} = \text{L}\Lambda,$$

wobei G und F die symmetrischen Matrizen und Λ eine die charakteristischen Elemente der G - F -Matrizen enthaltende Diagonalmatrix darstellen. In Matrix-Schreibweise lassen sich G und F wie folgt ausdrücken

$$G = LL'$$

und

$$F = (L')^{-1} \Lambda L^{-1}.$$

Die L -Matrix ist eine Transformationsmatrix, die bestimmte innere Koordinaten S , die den G - und F -Matrizen entsprechen, mit den Normalkoordinaten Q verknüpft. In Matrix-Schreibweise lautet dieser Zusammenhang

$$S = LQ;$$

S und Q sind dabei die Spaltenmatrizen, die die zu untersuchenden Koordinaten enthalten. Für den Fall, daß wir es nur mit einer einzigen Koordinate zu tun haben (Symmetrierassen mit nur einer Koordinate), werden die entsprechenden G - und F -Matrizen zu reinen Zahlen. Die L -Matrix reduziert sich dann ebenfalls zu einer einzigen Zahl, die durch die Beziehung

$$L = G^{1/2}$$

gegeben ist. Für die betrachteten Moleküle vom Typus XY_6 mit oktaedrischer Symmetrie gelten die folgenden Beziehungen zwischen den L - und G -Matrizen:

$$\begin{aligned} L_{11} &= (G_{11})^{1/2} \\ L_{22} &= (G_{22})^{1/2} \\ L_{33}^2 + L_{34}^2 &= G_{33} \\ L_{43}^2 + L_{44}^2 &= G_{44} \\ L_{33}L_{43} + L_{34}L_{44} &= G_{34} \\ L_{55} &= (G_{55})^{1/2} \\ L_{66} &= (G_{66})^{1/2} \end{aligned}$$

Die berechneten Werte der L -Matrixelemente in $\text{amu}^{-1/2}$ sind für alle fünfzehn im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hexafluoride in Tab. 4 angegeben. Diese Werte können für die Berechnung der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat für jede beliebige Temperatur sowie andere damit im Zusammenhang stehende Molekülkonstanten von großem Wert sein.

Coriolis-Kopplungskoeffizienten

Die wesentlichen Arbeiten zur Theorie der Schwingungs—Rotations-Wechselwirkung stammen von *Dennison*⁵⁷. Ganz allgemein wurden die Beziehungen zwischen den Coriolis-Kopplungskonstanten untereinander

und ihre Abhängigkeit von den Konstanten der potentiellen Energie für spezifische Molekülmodelle im Rahmen bestimmter Koordinatensysteme entwickelt. Erst kürzlich wurde in einigen Arbeiten⁵⁸⁻⁶⁰ die ρ -Summenregel für die entarteten Schwingungen von Molekülen vom Typus des symmetrischen Kreisels mit allgemeiner Gültigkeit aufgestellt. *Meal* und *Polo*⁶¹ untersuchten einige Eigenschaften der Zeta-Matrizen, die die analytische Behandlung der Vibrations-Rotationswechselwirkung in mehratomigen Molekülen vereinfachen, und erhielten die Beziehungen zwischen den Zeta-Elementen untereinander, die nur von der Atommasse und der Molekülgeometrie abhängen, gelangten über die Normalkoordinatenrechnung schließlich zu den Ausdrücken für die Coriolis-Kopplungskoeffizienten, ausgedrückt durch einen beliebig gewählten Satz innerer Koordinaten, und wandten sie auf den symmetrischen Kreisel an. Solche Beziehungen zwischen den Coriolis-Kopplungskoeffizienten und den Konstanten der potentiellen Energie sind von allgemeiner und leicht zu handhabender Form. Die Coriolis-Kopplungskoeffizienten (ρ -Werte) der Schwingungs-Rotationswechselwirkung für ein oktaedrisches XY_6 -Molekülmodell der Symmetriepunktgruppe O_h wurde von *Meisingseth*, *Brunvoll* und *Cyvin*⁶² untersucht und die Beziehungen zwischen den ρ -Werten und den symmetrisierten Kraftkonstanten angegeben. Ihnen zufolge sind die drei Coriolis-Kopplungskoeffizienten für das betrachtete XY_6 -Molekülsystem vom Typ $F_{1u} \times F_{1u}$; sie lassen sich leicht mit Hilfe der folgenden Beziehungen ermitteln:

$$\begin{aligned} \rho_{33} + \rho_{44} &= \sqrt{2/4} \\ \rho_{33} \rho_{44} - \rho_{34}^2 &= -1/4 \\ \rho_{33} &= \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{\lambda_3 - \lambda_4} [2\rho_3 + \rho_4 - 2\mu_y (F_{33} + F_{44} - 2F_{34})] \\ \rho_{44} &= \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{1}{\lambda_3 - \lambda_4} [-\rho_3 - 2\rho_4 + 2\mu_y (F_{33} + F_{44} - 2F_{34})] \end{aligned}$$

Die zwei anderen Coriolis-Kopplungskoeffizienten sind für das betrachtete XY_6 -Molekülsystem vom Typ $F_{1u} \times F_{2u}$; sie sind über die folgenden Beziehungen zugänglich:

$$\begin{aligned} \rho_{36}^2 + \rho_{46}^2 &= 3/8 \\ \rho_{36}^2 &= \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda_3 - \lambda_4} \left[-\frac{3}{4} \lambda_4 + \frac{1}{2} \mu_y (F_{33} + F_{44} - 2F_{34}) \right] \\ \rho_{46}^2 &= \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda_3 - \lambda_4} \left[\frac{3}{4} \lambda_3 - \frac{1}{2} \mu_y (F_{33} + F_{44} - 2F_{34}) \right] \end{aligned}$$

Es existieren somit fünf nichttriviale (kraftkonstantenabhängige)

Tabelle 4. Koeffizienten der Normalkoordinatentransformation (L-Matrixelemente) in $\text{amu}^{-1/2}$ für einige Hexafluoride oktaedrischer Symmetrie

Molekül	L ₁₁	L ₂₂	L ₃₃	L ₃₄	L ₄₃	L ₄₄	L ₅₅	L ₆₆
SF ₆	0,22942	0,22942	0,33813	0,02824	0,40728	0,43518	0,45884	0,32444
SeF ₆	0,22942	0,22942	0,27763	0,02971	0,13529	0,43425	0,45884	0,32444
TeF ₆	0,22942	0,22942	0,25571	0,05405	0,06455	0,40472	0,45884	0,32444
MoF ₆	0,22942	0,22942	0,25349	0,09602	0,00215	0,43439	0,45884	0,32444
TaF ₆	0,22942	0,22942	0,26694	— 0,03969	0,20694	0,37848	0,45884	0,32444
RuF ₆	0,22942	0,22942	0,26763	— 0,02822	0,19024	0,38501	0,45884	0,32444
RhF ₆	0,22942	0,22942	0,26739	— 0,02385	0,18199	0,38714	0,45884	0,32444
WF ₆	0,22942	0,22942	0,24598	0,05484	0,01131	0,38555	0,45884	0,32444
ReF ₆	0,22942	0,22942	0,24954	0,03419	0,00936	0,38490	0,45884	0,32444
OsF ₆	0,22942	0,22942	0,25063	0,01825	0,05835	0,37937	0,45884	0,32444
IrF ₆	0,22942	0,22942	0,25101	0,00581	0,07382	0,37608	0,45884	0,32444
PtF ₆	0,22942	0,22942	0,24959	0,02426	0,03863	0,38052	0,45884	0,32444
UF ₆	0,22942	0,22942	0,24681	0,01107	0,05288	0,36889	0,45884	0,32444
NpF ₆	0,22942	0,22942	0,24598	— 0,02379	0,10522	0,35769	0,45884	0,32444
PuF ₆	0,22942	0,22942	0,24601	— 0,01939	0,11180	0,35483	0,45884	0,32444

Coriolis-Kopplungskoeffizienten für das betrachtete Molekülsystem, nämlich

$$\rho_{33} = \rho_{3a\ 3b}^x, \rho_{44} = \rho_{4a\ 4b}^x, \rho_{34} = \rho_{3a\ 4b}^x, \rho_{36} = \rho_{3a\ 6a}^x, \text{ and } \rho_{46} = \rho_{4a\ 6a}^x$$

Die Coriolis-Kopplungskoeffizienten wurden mit Hilfe der oben angegebenen Beziehungen unter Verwendung der Grundfrequenzen in cm^{-1} , wie sie in Tab. 1 angeführt sind, der symmetrisierten Kraftkonstanten (in 10^5 dyn cm^{-1}) aus Tab. 2 und der Matrizen der kinetischen Energie ermittelt. Die so berechneten Werte der Coriolis-Kopplungskoeffizienten

Tabelle 5. Coriolis-Kopplungskoeffizienten in einigen Hexafluoriden oktaedrischer Symmetrie

Molekül	ρ_{33}	ρ_{44}	ρ_{34}	ρ_{36}	ρ_{46}
SF ₆	0,462	— 0,108	0,447	0,294	0,537
SeF ₆	0,116	0,237	0,527	0,457	0,408
TeF ₆	0,016	0,337	0,505	0,494	0,362
MoF ₆	— 0,157	0,510	0,412	0,553	0,264
TcF ₆	0,345	0,008	0,503	0,358	0,497
RuF ₆	0,307	0,046	0,514	0,376	0,483
RhF ₆	0,281	0,072	0,520	0,388	0,474
WF ₆	— 0,096	0,450	0,455	0,533	0,302
ReF ₆	— 0,073	0,426	0,468	0,525	0,315
OsF ₆	0,042	0,311	0,513	0,485	0,374
IrF ₆	0,091	0,262	0,523	0,467	0,396
PtF ₆	0,094	0,259	0,524	0,466	0,398
UF ₆	0,054	0,299	0,516	0,480	0,380
NpF ₆	0,198	0,155	0,530	0,424	0,442
PuF ₆	0,172	0,181	0,530	0,435	0,431

sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die ρ_{36} -Werte harmonisieren für alle Hexafluoride mit Ausnahme von PtF₆ mit den von *Meisingseth*, *Brunvoll* und *Cyvin*⁶² angegebenen, während bei den ρ_{33} -Werten diejenigen für ReF₆, PtF₆ und PuF₆ etwas von den in früheren Arbeiten⁶² erhaltenen abweichen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in den geringfügig verschiedenen Werten für die Grundfrequenzen. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Coriolis-Kopplungskonstanten unabhängig von der Temperatur sind, obwohl man solche Ergebnisse aus den symmetrisierten quadratischen Mittelwerten der Amplituden für jede beliebige Temperatur erhalten kann. Auch die von jedem Kraftfeld unabhängigen Coriolis-Kopplungskoeffizienten lassen sich theoretisch berechnen; sie sind vom Typ $E \times E_{2g}$, $F_{2g} \times F_{2g}$ bzw. $F_{2u} \times F_{2u}$. Bezüglich weiterer Einzelheiten über diese Koeffizienten sei auf frühere Arbeiten⁶² verwiesen. Da die Werte dieser Coriolis-Kopplungskoeffizienten auf den verlässlichsten

verfügbaren Daten für die Grundfrequenzen und für die Molekülstrukturgrößen beruhen, sollten die in dieser Arbeit angegebenen Werte in Hinkunft für die Interpretation der Feinstruktur von Rotations-Schwingungsbanden für diese Metall- und Nichtmetallhexafluoride von großem Nutzen sein.

Literatur

- ¹ V. C. Ewing und L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. **59**, 1241 (1963).
- ² H. M. Seip und R. Stolevik, Acta Chem. Scand. **20**, 1535 (1966).
- ³ H. M. Seip und R. Seip, Acta Chem. Scand. **20**, 2698 (1966).
- ⁴ L. O. Brockway und L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. [USA] **19**, 68 (1933).
- ⁵ H. Braune und P. Pinnow, Z. Physik. Chim. **B 35**, 239 (1937).
- ⁶ R. V. G. Evans und M. W. Lister, Trans. Faraday Soc. **34**, 1358 (1938).
- ⁷ P. W. Allen und L. E. Sutton, Acta Cryst. **3**, 46 (1950).
- ⁸ S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **18**, 27, 994 (1950).
- ⁹ H. M. Seip, Acta Chem. Scand. **19**, 1955 (1965).
- ¹⁰ V. Schomaker, M. Kimura und B. Weinstock, Preliminary results quoted in P/942 of the second U. N. International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy, September 1958.
- ¹¹ H. M. Seip, Selected Topics in Structural Chemistry (Ed. P. Anderson, O. Bastiansen und S. Furberg), S. 25. Oslo: Universitetsforlaget. 1967.
- ¹² R. M. Badger, J. Chem. Phys. **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
- ¹³ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Phys. **1**, 232 (1963).
- ¹⁴ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Phys. **2**, 86 (1964).
- ¹⁵ H. H. Claassen, J. Chem. Phys. **30**, 968 (1959).
- ¹⁶ B. Weinstock, H. H. Claassen und J. G. Malm, J. Chem. Phys. **32**, 181 (1960).
- ¹⁷ H. C. Matraw, N. J. Hawkins, D. R. Carpenter und W. W. Sabol, J. Chem. Phys. **23**, 985 (1955).
- ¹⁸ H. H. Claassen, B. Weinstock und J. G. Malm, J. Chem. Phys. **25**, 426 (1956).
- ¹⁹ T. G. Burke, D. F. Smith und A. H. Nielsen, J. Chem. Phys. **20**, 447 (1952).
- ²⁰ J. G. Malm, B. Weinstock und H. H. Claassen, J. Chem. Phys. **23**, 2192 (1955).
- ²¹ J. Gaunt, Trans. Faraday Soc. **49**, 1122 (1953).
- ²² J. Gaunt, Trans. Faraday Soc. **51**, 893 (1955).
- ²³ K. W. F. Kohlrausch, Raman Spektren. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler. 1943.
- ²⁴ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand. 1960.
- ²⁵ D. F. Heath und J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. **45**, 264 (1949).
- ²⁶ D. M. Yost, C. C. Steffens und S. T. Gross, J. Chem. Phys. **2**, 311 (1934).
- ²⁷ C. W. Gulliksen, J. R. Nielsen und A. T. Stair, Jr., J. Mol. Spectr. **1**, 151 (1957).
- ²⁸ H. H. Claassen, G. L. Goodman, J. H. Holloway und H. Selig, J. Chem. Phys. **35**, 341 (1970).

- ²⁹ K. N. Tanner und A. B. I. Duncan, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1164 (1951).
- ³⁰ H. H. Claassen, H. Selig und J. G. Malm, J. Chem. Phys. **36**, 2888 (1962).
- ³¹ H. H. Claassen und H. Selig, Israel J. Chem. **7**, 499 (1969).
- ³² B. Weinstock und G. Goodman, Adv. Chem. Phys. **9**, 169 (1965).
- ³³ B. Weinstock und H. H. Claassen, J. Chem. Phys. **31**, 262 (1959).
- ³⁴ J. Gaunt, Trans. Faraday Soc. **50**, 546 (1954).
- ³⁵ B. Weinstock, H. H. Claassen und C. L. Chernick, J. Chem. Phys. **38**, 1470 (1963).
- ³⁶ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Phys. **2**, 86 (1964).
- ³⁷ J. Bigeleisen, M. G. Mayer, P. C. Stevenson und J. Turkevich, J. Chem. Phys. **16**, 442 (1948).
- ³⁸ B. Frlec und H. H. Claassen, J. Chem. Phys. **46**, 4603 (1967).
- ³⁹ E. L. Gasner und B. Frlec, J. Chem. Phys. **49**, 5135 (1968).
- ⁴⁰ E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).
- ⁴¹ O. Redlich, Kurz und Rosenfeld, Z. Physik. Chim. **B 19**, 231 (1932).
- ⁴² A. Eucken und F. Sauter, Z. Physik. Chim. **B 26**, 463 (1934).
- ⁴³ K. Venkateswarlu und S. Sundaram, Z. Physik. Chem. [N. F.] **9**, 174 (1956).
- ⁴⁴ C. W. F. T. Pistorius, J. Chem. Phys. **29**, 1328 (1958).
- ⁴⁵ H. H. Claassen, J. Chem. Phys. **30**, 968 (1959).
- ⁴⁶ J. Duchesne und W. G. Penney, Bull. soc. roy. sci. Liège **11**, 514 (1939).
- ⁴⁷ J. Duchesne, Mém. soc. roy. sci. Liège **1943**, 429 (1943).
- ⁴⁸ J. Duchesne und A. Monfils, J. Chem. Phys. **17**, 586 (1949).
- ⁴⁹ J. Duchesne, Acad. roy. Belg. classe sci. Mém. **26**, 1 (1952); **28**, 1 (1955).
- ⁵⁰ P. Torkington, J. Chem. Phys. **21**, 83 (1953).
- ⁵¹ C. A. Coulson und J. Duchesne, Bull. classe sci. Acad. roy. Belg. **43**, 522 (1957).
- ⁵² T. Wentink, Jr., Doctoral Thesis, Cornell University, Ithaca, New York (1954).
- ⁵³ C. A. Coulson, J. Duchesne und C. Manneback, V. Henri Mém. Volume, S. 33, Liège: Dosoer. 1948.
- ⁵⁴ W. J. Orville Thomas, Trans. Faraday Soc. **49**, 855 (1953).
- ⁵⁵ L. Burnelle und J. Duchesne, J. Chem. Phys. **28**, 726 (1958).
- ⁵⁶ S. Abramowitz und I. W. Levin, J. Chem. Phys. **44**, 3353 (1966).
- ⁵⁷ D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **12**, 175 (1940).
- ⁵⁸ H. H. Nielsen, Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
- ⁵⁹ R. C. Lord und R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **20**, 1348 (1952).
- ⁶⁰ D. R. J. Boyd und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. **A 231**, 55 (1952).
- ⁶¹ J. H. Meal und S. R. Polo, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 (1956).
- ⁶² E. Meisingseth, J. Brunvoll und S. J. Cyvin, Normal-Coordinate Analysis of Rotation-Vibration of Octahedral XY_6 and Z_6 Molecular Models with Application to 15 XY_6 Molecules. I. Kommission Hos F. Bruns Bokhandel. Trondheim, Norway. 1964.