



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S/M₃
79/2
3^{er}

THESE

présentée

A L'U.E.R. " SCIENCES EXACTES ET NATURELLES "
DE L'UNIVERSITE DE METZ

par

Saâd MAHMOUDI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19790025
Cote	S/M ₃ 79/2
Doc	Magasin

NOUVELLES METHODES DE CALCUL, DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE,
DES CONSTANTES DE FORCE ET DES AMPLITUDES CARREES MOYENNES DE VIBRATION

SYSTEMATISATION DE LA DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE

APPLICATION A DES MOLECULES XY_n ($4 \leq n \leq 9$)



Soutenue le 6 Juillet 1979 devant la commission d'examen

Président :	M. Le Doyen Jean-Michel BLOCH	Professeur
Examineurs	M. Constantin CARABATOS	Maître de conférences
	M. Claude CERF	Docteur, Maître-Assistant
	M. Pierre FALLER	Maître de conférences
	M. Jean-François MULLER	Docteur, Maître-Assistant
	M. Edgar WENDLING	Professeur

Président : M. P. FERRARI
Vice-Présidente : Mme D. CAGNIANT
Secrétaire Général : M. J. DIEBOLT

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS DES U.E.R.
SCIENTIFIQUES RESPONSABLES DES DOCTORATS ES SCIENCES.

Directeurs d'U.E.R. : MM. R. BARO, J.C. PIHAN, G. RHIN

Professeurs :

R. BARO.....P	<i>Phys. Solid. cris.</i>
B. BAUDET.....PSC	<i>Phys. Solid. Cris.</i>
J.M. BLOCH.....P	<i>Chimie minérale</i>
D. CAGNIANT.....PTATP	<i>Chimie Organique</i>
M. CERTIER.....PSC	<i>Optique Phys. Atom.</i>
A. CHARLIER.....PSC	<i>Phys. Solid. Cris.</i>
J.M. JOUANY.....PSC	<i>Toxicologie</i>
R. KLEIM.....PSC	<i>Phys. Solid. Cris.</i>
J. LERAY.....PSC	<i>Optique Phys. Atom.</i>
J.P. LONCHAMP.....PTATP	<i>Physique nucl. Corps.</i>
J.M. PELT.....P	<i>Biologie végétale</i>
C. TAVARD.....PSC	<i>Optique Phys. Atom.</i>
E. WENDLING.....PSC	<i>Chimie minérale</i>

Maîtres de Conférences :

C. CARABATOS.....MC	<i>Optique Phys. Atom.</i>
A. CHAUVIN.....MC	<i>Géométr. Topolog.</i>
J.P. DAX.....MC	<i>Géométr. Topolog.</i>
D. DURAND.....MC	<i>Phys. Solid. Cris.</i>
P. FALLER.....MC	<i>Chimie organique</i>
G. FISCHER.....MC	<i>Psycho-sociologie</i>
S. HASHIMOTO.....MC ass.	<i>Physique</i>
M. NOURISSON.....MC	<i>Biologie animale</i>
J.C. PIHAN.....MC	<i>Biologie animale</i>
G. PLUVINAGE.....MC	<i>Chim. Appli. Matériaux</i>
G. RHIN.....MC	<i>Alg. Log. Géo. Alg.</i>
A. ROUX.....MC	<i>Géométr. Topolog.</i>
B. SCHMITT.....MC	<i>Analyse Numer.</i>
A. SEC.....MC	<i>Géométr. Topolog.</i>
J.D. WEBER.....MC	<i>Mécanique</i>

A mon Maître

Monsieur EDGAR WENDLING

Professeur à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles

de l'Université de METZ

En témoignage de ma profonde

reconnaissance

A mes Parents

*Aux miens, qui me sont très chers, et qui m'ont soutenu durant
toute la période de préparation de cette Thèse*

A ma femme

A mes filles, Leila et Safia

Ce travail a été préparé sous la haute direction de Monsieur le Professeur Edgar WENDLING, entre les mois de Janvier 1970 et décembre 1978, à la Faculté des Sciences d'Alger, puis à celle d'Oran, enfin à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Metz.

Je suis heureux de lui témoigner ici ma profonde reconnaissance pour ses conseils judicieux et le grand intérêt qu'il a porté à mon travail. Je tiens aussi à le remercier vivement pour la confiance qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer tant en recherches qu'en enseignement, et qui m'a valu l'honneur d'être coauteur de son important polycopié du Problèmes de Chimie Minérale Physique "édité" à Metz en 1977.

Ma gratitude va également à Monsieur le Doyen Jean-Michel BLOCH, Professeur à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Metz qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je ne saurais oublier, l'excellent accueil que Monsieur le Doyen BLOCH m'a réservé lors de mon premier séjour à Metz en 1972.

Messieurs Pierre FALLER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, Directeur-Adjoint de l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles et Constantin CARABATOS, Maître de Conférences à l'Université de Metz m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux, qu'il me soit permis de leur exprimer ma respectueuse admiration et ma profonde gratitude.

Il m'est agréable de remercier Monsieur Jean-François MULLER, Maître-Assistant, Docteur à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Metz, qui a bien voulu juger ce travail, et dont les conseils m'ont été d'une aide précieuse.

Je remercie très vivement Monsieur Claude CERF, Maître-Assistant, Docteur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, qui a accepté de juger ce travail à la lumière de sa haute connaissance de la théorie des vibrations moléculaires.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Makhlouf TAHLAÏTI, Recteur de l'Université d'Oran pour sa grande bienveillance et son extrême compréhension.

Je remercie également l'Association des Amis des Universités de Lorraine pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jean-Marie PROTH, qui m'a facilité l'accès à l'ordinateur.

Merci à mes amis du Laboratoire de Chimie Minérale Physique, Messieurs Michel SCHNEIDER et Jean-Luc RICHERT pour leur sympathie et leur franche camaraderie.

J'exprime mon entière satisfaction à Madame Christiane CHOLLET pour le soin qu'elle a apporté à la frappe, oh ! combien fastidieuse, des tableaux, ainsi qu'à Monsieur François LAVIGNE et Mademoiselle Jeanne PETERSHEIM pour la qualité de la reproduction de ce texte.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	p. 1
-----------------------------	------

Ière PARTIE

CHAPITRE I-1 : NOUVELLE METHODE DE RESOLUTION DE L'EQUATION SEULAIRE DE WILSON DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE : METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES ET "DEBLOCAGE". APPLICATION A DES HALOGENOCOMPLEXES DE SYMETRIE T_d	p. 7
CHAPITRE I-2 : AMPLITUDES MOYENNES DE VIBRATION : AMELIORATION DES METHODES DE MORINO ET DE CYVIN DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE GRACE A LA METHODE DES PAS. APPLICATION A DES CHLOROCOMPLEXES DE SYMETRIE T_d	p. 15

IIème PARTIE

CHAPITRE II-1 : MATRICES G, F ET Σ RELATIVES AUX MOLECULES XY_3Z_2 DE SYMÉTRIE D_{3h}	p. 31
CHAPITRE II-2 : GENERALIZED VALENCE FORCE FIELD FORCE CONSTANTS AND MEAN-SQUARE AMPLITUDES OF VIBRATION OF SOME TRIGONAL BIPYRAMIDAL XY_5 MOLECULES CALCULATED BY THE LOGARITHMIC STEPS METHOD	p. 37
CHAPITRE II-3 : SOLUTION OF THE SECULAR EQUATIONS OF WILSON AND CYVIN BY THE METHOD OF LOGARITHMIC STEPS. APPLICATION TO XY_6 HALOGEN COMPLEXES WITH O_h SYMMETRY	p. 47
CHAPITRE II-4 : CONSTANTES DE FORCE DE MOLECULES OCTAEDRIQUES CALCULEES GRACE A LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES (M.P.L.)	p. 53
CHAPITRE II-5 : G-, F-, AND Σ -MATRICES FOR XY_5Z_2 MOLECULES OF D_{5h} SYMMETRY	p. 57
CHAPITRE II-6 : CONSTANTES DE FORCE ET AMPLITUDES MOYENNES DE VIBRATION DE L'HEPTAFLUORURE D'IODE CALCULEES GRACE A LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE	p. 65
CHAPITRE II-7 : ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DE L'HEPTAFLUORURE DE RHENIUM. APPLICATION DE LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES	p. 73

CHAPITRE II-8	: ETUDE DES SPECTRES IR ET RAMAN DU DIOXOPENTAFLUOROURANATE (IV) DE POTASSIUM. ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DE L'ION $UO_2F_5^{3-}$ BIPYRAMIDAL PENTAGONAL	p. 93
CHAPITRE II-9	: G-, F-, AND Σ -MATRICES FOR XY_4Z MOLECULES OF C_{4v} SYMMETRY	p. 101
CHAPITRE II-10	: CONSTANTES DE FORCES ET AMPLITUDES CARREES MOYENNES DE VIBRATION DE 24 GROUPEMENTS XY_4Z DE SYMETRIE C_{4v} , CALCULEES GRACE A LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCE DE VALENCE GENERALISE	p. 113

IIIème PARTIE

CHAPITRE III-1	: MATRICES G, F ET Σ POUR DES MOLECULES XY_8 DE SYMETRIE D_{2d}	p. 129
CHAPITRE III-2	: DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE POUR UN GROUPEMENT XY_n . MATRICES U, G, F ET Σ POUR LES MOLECULES XY_6 DE SYMETRIE D_{3h}	p. 143
CHAPITRE III-3	: DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE U ET DES MATRICES G, F ET Σ POUR LES MOLECULES XY_3Z_3W DE SYMETRIE C_{3v}	p. 161
CHAPITRE III-4	: BESTIMMUNG DER SYMMETRIEKOORDINATENMATRIX SOWIE DER G-, F- UND -MATRIZEN FÜR EIN KEILARTIGES MOLEKÜL XY_4Z_2W (C_{2v})	p. 175
CHAPITRE III-5	: ERMITTLUNG DER U-, G-, F- UND Σ -MATRIXELEMENTE FÜR ACHTFACH KOORDINIERT VERBINDUNGEN VOM TYP DES ARCHIMEDISCHEN ANTIPRISMAS (D_{4d} -SYMMETRIE)	p. 195
CHAPITRE III-6	: DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE U ET DES MATRICES G, F ET Σ POUR LES MOLECULES XY_9 DE SYMETRIE D_{3h}	p. 209
CONCLUSION GENERALE		p. 223

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des coordonnées internes (déformation des liaisons et angles valenciels) dans l'étude des mouvements de vibration d'une molécule, a pris, ces vingt cinq dernières années, une importance considérable, essentiellement due au développement de la méthode des matrices G et F de E.B. Wilson [25].

A. PRINCIPE DE LA METHODE DES MATRICES G et F

Si l'on néglige les termes ~~quadratiques~~ cubiques et ceux d'ordre supérieur de la fonction énergie potentielle, les fréquences normales de vibrations d'une molécules peuvent être déterminées en résolvant l'équation séculaire de Wilson [25] :

$$|G' F' - E \lambda| = 0 \quad (1)$$

G' : matrice inverse de "la matrice énergie cinétique"

F' : "matrice énergie potentielle" ou matrice des constantes de force

E : matrice unité

λ : valeurs propres de l'équation séculaire. Rappelons qu'elles sont liées au nombre d'onde $\bar{\nu}$ des vibrations normales par la relation

$$\lambda = 4 \pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \quad (2)$$

C : vitesse de la lumière

G' et F' sont des matrices symétriques dont l'ordre est égal au nombre de coordonnées internes définies pour la molécule étudiée. Ce nombre étant au moins égal aux $(3N - 6)$ ou $(3N - 5)$ degré de liberté de la molécule, l'ordre des matrices G' et F' et par suite l'ordre de l'équation séculaire (1) devient rapidement élevé même pour les molécules polyatomiques les plus symétriques.

Si l'on exprime les énergies cinétique et potentielle en termes de coordonnées de symétrie

$$S_i = \sum_j U_{ij} L_j \quad (3)$$

L_j : $j^{\text{ème}}$ coordonnée interne

U_{ij} : élément ij de la matrice des coordonnées de symétrie U ,

nous pourrions définir, par application des relations fondamentales $G^* = \tilde{U} G' U$ et $F^* = \tilde{U} F' U$, des matrices G^* et F^* "diagonales par blocs" dont l'ordre est égal à celui de G' et F' . Le produit $G^*.F^*$ est une matrice "diagonale par bloc" ayant les mêmes valeurs propres que $G'.F'$ si, et seulement si, la matrice U est orthogonale. Compte tenu des propriétés des matrices "diagonales par blocs", la résolution de l'équation séculaire (1) d'ordre élevé se ramène alors à la résolution d'une équation séculaire d'ordre beaucoup plus faible $|G^v F^v - E \lambda^v| = 0$, pour chaque bloc de la matrice produit $G^*.F^*$ (ou pour chaque espèce de symétrie v).

La connaissance de la matrice U est donc indispensable pour réduire considérablement l'ordre de l'équation séculaire (1). Malheureusement, il n'existe pas de systématique pour la détermination de la matrice U . Comme le souligne Nakamoto [17], les éléments de la matrice U sont le plus souvent obtenus par intuition et expérience.

Pour une molécule donnée, la matrice G' est unique et ses éléments sont fonction uniquement des masses des atomes et de la géométrie de la molécule. Ils sont obtenus plus ou moins aisément grâce aux formules de Décius [5]. Par contre, il est possible de proposer des expressions variées pour les éléments de la matrice F' , chacune de ces matrices F' utilisables caractérise un champ de force. A titre d'exemple, on n'en a pas publié moins d'une douzaine pour les molécules tétraédriques (voir notre mise au point dans la référence [23]). Les champs de forces proposés dans la littérature se classent en deux types :

1er type : les champs de forces de valence (C.F.V.)

Tous les champs de force de valence font intervenir :

- une constante de force de rappel s'opposant à toute modification de longueur de liaison de valence ;
- et une constante de force de rappel s'opposant à tout changement d'angle entre deux liaisons de valence.

Il en existe 3 grandes variantes :

a) C.F. de valence généralisés (C.F.V.G.)

Un C.F.V. est dit généralisé s'il fait intervenir des constantes de force d'interaction entre les différentes coordonnées internes.

α - cas général : C.F.V.G.

Ce champ fait intervenir l'ensemble des constantes de force d'interaction.

β - cas général simplifié.

Certaines constantes de force d'interaction sont, soit négligées, soit fixées arbitrairement.

b) Champs de force de valence simples (C.F.V.S.)

Un C.F.V. est dit simple lorsqu'il ne fait plus intervenir aucune constante de force d'interaction.

α - cas général : C.F.V.S.

Ce champ ne comporte plus que les constantes de force de rappel.

β - C.F.V.S. modifiés.

Ces champs de forces font intervenir, en plus des constantes de force de rappel, des constantes de force de répulsion.

c) Champs de forces de valence orbitales (C.F.V.O.)

Ces C.F. sont des C.F.V.S.. Ils sont dits orbitales car, dans l'expression de l'énergie potentielle, on tient compte de la contribution de la distorsion de la liaison X - Y par rapport à l'axe de révolution de l'orbitale hybride (de l'atome X) assurant la liaison entre X et Y. On peut concevoir une "variante orbitale" pour chaque C.F.V.S..

2ème type : Champ de forces centrales (C.F.C.)

L'hypothèse de F.C. consiste à admettre que la force agissant sur un atome donné dans une molécule est la résultante des forces d'attraction et de répulsion exercées sur lui par les autres atomes de la molécule.

Dans la pratique, il ne s'agit pas de déterminer les valeurs propres λ puisque les $\bar{\nu}$ peuvent être obtenues expérimentalement à partir des spectres I.R. et Raman. Par ailleurs G se calcule à condition de connaître la géométrie de la molécule. Tout le problème consiste donc à déterminer l'ensemble des éléments de la matrice F : il s'agit en quelque sorte de "l'inverse d'un problème de valeurs propres".

Il est important de noter que, pour la plupart des molécules, le nombre des fréquences normales est insuffisant pour déterminer l'ensemble des éléments de la matrice F du champ de force le plus complet, le champ de force de valence généralisé (C.F.V.G.). On se heurte en effet à une difficulté fondamentale : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faudrait déterminer $[n(n+1)] / 2$ éléments de la matrice F. C'est cette difficulté fondamentale qui est à l'origine de la prolifération des champs de forces. L'application de ces différents champs de forces est liée à la définition même de ces champs et donne malheureusement des résultats plus ou moins bons et plus ou moins comparables suivant le type de molécule étudiée (voir notre étude synoptique dans la référence [24]).

Il est évident que pour calculer les constantes de force d'une molécule, seul le C.F.V.G. devrait être utilisé parce qu'il tient compte de toutes les interactions, bien qu'il ait été systématiquement évité en raison de la difficulté fondamentale citée plus haut.

B. RESOLUTION DU PROBLEME INVERSE DES VALEURS PROPRES

Dans le cadre du C.F.V.G., il existe différentes méthodes de résolution du problème inverse des valeurs propres, que nous classerons de la manière suivante :

a) Résolution à partir de la seule connaissance de la matrice G et des valeurs propres λ_i

1 - Méthodes non itératives

Ces méthodes découlent de propriétés particulières imposées par des conditions soit mathématiques soit physiques. On se propose donc de résoudre le problème en imposant (plus ou moins arbitrairement) les $[n(n-1)/2]$ conditions supplémentaires qui permettent de déterminer une matrice unique de constantes de force. Il s'en suit que les matrices F obtenues, pour la même molécule, par ces différentes méthodes ne sont pas comparables entre elles.

2 - Méthodes itératives

Ces méthodes ont été proposées dans l'ordre chronologique suivant :

- la méthode de "la plus proche solution" : A. FADINI [7, 8, 13, 14]
- les méthodes de couplage pas à pas : A. FADINI [6, 7, 9, 10, 11, 12, 14], SAWODY et coll. [18].
- la méthode des vecteurs propres : H.J. BECHER et R. MATTES [2], O. CHACON et P. MATZKE [3], R.L. HILDERBRANDT [15], H. JOHANSEN [16], B. VAN der VEKEN et coll. [19 - 22], A. ALIX et L. BERNARD [1].
- la méthode des pas logarithmiques que nous développons dans le présent travail
- la méthode d'expansion en polynôme de matrices : A. ALIX et L. BERNARD [1]. Nous reviendrons sur cette méthode en conclusion.

b) Résolution à partir de la connaissance de la matrice G, des valeurs propres λ_i et de données expérimentales complémentaires.

En disposant de données expérimentales additionnelles sur la molécule il est possible par diverses méthodes de raffinement (jacobiens, moindre carrés, ...) d'obtenir les constantes de force exactes de la molécule.

Malheureusement, on ne parvient à lever l'indétermination dans le cadre du C.F.V.G. que pour quelques rares molécules en tirant parti, en plus des fréquences normales, de données expérimentales complémentaires telles que :

- les fréquences normales de molécules substituées isotopiques
- les amplitudes moyennes de vibrations déterminées par diffraction des électrons
- les intensités des raies Raman
- les constantes de coriolis déduites des forces de coriolis

C. ORIENTATION DU PRESENT TRAVAIL

Notre travail se décompose en trois parties complémentaires :

Dans la première partie nous nous proposons :

- *de trouver une nouvelle méthode de résolution de l'équation séculaire de Wilson*
- *d'améliorer les méthodes de calcul des amplitudes carrées moyennes de vibration (A.C.M.V.) proposées par Morino et Cyvin [4].*

Dans la deuxième partie nous nous proposons d'utiliser les méthodes mises au point dans la première partie de ce travail, pour calculer, le jeu complet des constantes de force et A.C.M.V. dans le cadre du C.F.V.G. pour des molécules mononucléaires XY_n ($4 \leq n \leq 7$) très courantes, mais exclusivement étudiées jusqu'à présent dans le cadre d'un champ de forces de valence simplifié, du champ de forces de valence orbitalaire ou du champ de forces centrales.

Enfin dans la troisième partie nous nous proposons de trouver une systématique pour la détermination de la matrice des coordonnées de symétrie U, déterminée jusqu'à présent " by intuition and experience " c-à-d par intuition et tâtonnements, et de l'appliquer à des molécules encore peu étudiées telles que: $XY_6(D_{3h})$, $XY_3Z_3W(C_{3v})$, $XY_4Z_2W(C_{2v})$, $XY_8(D_{2d})$, $XY_8(D_{4d})$ et $XY_9(D_{3h})$.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I-1

NOUVELLE METHODE DE RESOLUTION DE L'EQUATION SEULAIRE DE WILSON

DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE :

METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES ET "DEBLOCAGE".

APPLICATION A DES HALOGENOCOMPLEXES DE SYMETRIE T_d

*Ce chapitre a été publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France,
t. 12, p. 4248, (1970)*

Le nombre de fréquences normales expérimentales d'une molécule a toujours été considéré comme insuffisant pour déterminer la matrice « énergie potentielle » F complète du champ de forces de valence généralisé : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faut en effet déterminer $n(n+1)/2$ éléments de matrice F . La méthode des pas logarithmiques que nous proposons, permet de calculer le jeu complet des constantes de force de déformation et d'interaction du champ de force de valence généralisé sans recourir à d'autres données expérimentales que les fréquences normales. La méthode a été appliquée à 41 halogénocomplexes tétraédriques.

1. — Introduction.

Nous avons vu ailleurs (31) que toute utilisation d'un champ de forces (C.F.) de valence simple, orbitale ou du C.F. centrales pour calculer les constantes de force relatives à des groupements de symétrie T_d , comporte une très grosse part d'aléa, sans compter qu'en fait, les constantes de force les plus intéressantes sont celles du C.F. de valence généralisé [C.F.V.G. XII, tableau II de la référence (32)]. Or nous avons montré (32) que dans le cadre du C.F.V.G., le nombre de fréquences normales expérimentales est, en général, insuffisant pour déterminer la matrice F complète : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faudrait en effet déterminer $n(n+1)/2$ éléments de matrice F . C'est cette difficulté fondamentale rencontrée lors de la résolution de « l'inverse du problème de valeurs propres » (32) qui a, de tout temps, incité les auteurs à éviter le C.F.V.G. XII pour se contenter, faute de mieux, des C.F. de valence simples, orbitales ou de forces centrales.

Pourtant, LARNAUDIE (13) proposait dès 1954 sa méthode de rigidité progressive qui permet de lever l'indétermination dans le cadre du C.F.V.G. Cette méthode, très rare-

ment utilisée, a été appliquée à des halogénocomplexes par ALEXANDROVSKAIA, GODNIEV et ORLOVA (23, 9, 1). Mais elle ne semble pas très satisfaisante : c'est ainsi que pour InCl_4^- , elle conduit à une variance s optimale (31) de $78 \text{ (cm}^{-1})^2$ alors que la méthode que nous exposerons par la suite, conduit, pour le même ion, à un s_{opt} de $0,46 \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^{-1})^2$.

En 1964, FADINI (5, 6, 7, 8) puis SAWODNY, FADINI et BALLEIN (26) ont proposé une méthode bien plus satisfaisante permettant d'isoler parmi l'infinité de solutions mathématiques, l'unique matrice F à signification physique plausible ou au moins une matrice complète et symétrique qui s'en rapproche : pour appliquer cette méthode, il suffit de connaître, en plus de la géométrie moléculaire, les fréquences expérimentales et il est inutile de faire appel à des données complémentaires (fréquences de molécules isotopiques, amplitudes moyennes de vibration, intensités de raies Raman ou constantes de Coriolis) (32).

La méthode de Fadini, comme celle de LARNAUDIE, reste sous-utilisée (11, 20, 27, 28, 15, 21), peut-être en raison de la nécessité de déterminer les n^4 coefficients de la matrice R (voir plus loin) qui constitue selon FADINI le problème le plus difficile.

Nous nous sommes proposés de simplifier la méthode de FADINI tout en conservant l'esprit. Nous désignons cette méthode simplifiée sous le nom de *méthode des pas logarithmiques* (M.P.L.) et nous l'appliquons aux 41 halogéno-complexes déjà étudiés ailleurs (31) dans le cadre de 8 C.F. de valence simples, orbitales et de forces centrales. Nous comparerons aussi les résultats de la M.P.L. à ceux obtenus dans le cadre des 3 C.F.V.G. plus ou moins arbitrairement simplifiés (32) :

- IX. C.F.V.G.U. : C.F.V.G. simplifié par UHLIG (29);
- X. C.F.V.G.M.C. : C.F.V.G. simplifié par MEISTER et CLEVELAND (17) (30);
- XI. C.F.V.G.P. : C.F.V.G. simplifié par PISTORIUS (24, 25).

II. — Résolution de l'équation séculaire de Wilson dans le cadre du C.F.V.G. par la M.P.L.

Dans le cas particulier d'un groupement de symétrie T_d , les éléments de matrice F_{11} et F_{22} (32) se calculent directement. Par contre, l'équation séculaire de Wilson (32) conduit à une infinité de solutions pour les éléments F_{33} , F_{34} et F_{44} de la matrice F relative à l'espèce de symétrie T_2 . La méthode de FADINI n'est autre qu'un procédé de calcul permettant d'isoler parmi cette affinité de solutions, la solution notée F_{min} , qui est la plus proche [on comprend ainsi le nom que FADINI et coll. (26) ont donné à leur méthode : *méthode de la plus proche solution* (« Verfahren der nächsten Lösung »)] de la solution de non-couplage (« Entkopplungslösung ») F_N définie par :

$$F_N = F_D = G_D^{-1} \cdot A \quad [1]$$

N : signifie « *approché* » [de l'allemand « *Näherung* » pour respecter les notations originales de la référence (26)];
 D : indique qu'il s'agit de matrices *diagonales*;
 A : matrice diagonale dont les éléments sont les λ_i (32) ou *matrice spectrale*.

On constate donc que par non-couplage, FADINI entend que l'on néglige à la fois les éléments extradiagonaux des matrices F et G .

FADINI estime que la matrice F_{min} constitue une bonne approximation de l'unique matrice F exacte qui ait un sens physique (nous y reviendrons dans la conclusion).

La M.P.L. est une variante de celle de FADINI : l'hypothèse de base que nous venons de rappeler, est la même pour les deux méthodes qui ne diffèrent que par les procédés de calcul. La M.P.L. nous semble supérieure à celle de FADINI en 3 points. Précisons-les de manière générale (on particularisera aisément à la symétrie T_d).

1^{er} POINT.

Reprenons l'équation [6] de SAWODNY, FADINI et BALLEIN (26) (nous en conservons les notations originales) :

$$\sum_{v=0}^n C_v [G(F_N + F_K)]^v = O \quad [2]$$

avec $C_n = 1$ et $[G(F_N + F_K)]^0 = E$

- C_v : $v^{\text{ième}}$ coefficient de l'équation caractéristique;
- F_N : matrice F approchée;
- F_K : matrice de correction de F_N (K : de l'allemand « *Korrektur* » = correction);
- n : nombre de vibrations normales de même espèce de symétrie ($n \geq 2$);
- O : matrice carrée nulle d'ordre n .

Rappelons que $F = F_N + F_K$.
 Si la matrice F_N est inversible, [2] s'écrit :

$$\sum_{v=0}^n C_v [G \cdot F_N (E + F_N^{-1} \cdot F_K)]^v = O. \quad [3]$$

Posons $G \cdot F_N = A$ et $F_N^{-1} \cdot F_K = B$.

Si B est négligeable devant E , autrement dit si $|E_{ij}| - |B_{ij}| \approx |E_{ij}|$ ($|E_{ij}|$: élément ij de la matrice E) quel que soit le couple (i, j) considéré, l'équation [3] s'écrit en 1^{re} approximation sous la forme :

$$\sum_{v=0}^n C_v A^v (E + F_N^{-1} \cdot F_K)^v \approx O \quad [4]$$

et la formule du binôme peut être appliquée à $(E + F_N^{-1} \cdot F_K)^v$.

En négligeant les termes carrés, cubiques et ceux d'ordre supérieur de F_K , il vient :

$$(E + F_N^{-1} \cdot F_K)^v \approx E + v F_N^{-1} \cdot F_K$$

et par suite, [4] s'écrit :

$$\sum_{v=0}^n C_v A^v (E + v F_N^{-1} \cdot F_K) \approx O \quad [5]$$

soit encore :

$$\sum_{v=0}^n C_v A^v + \sum_{v=1}^n v C_v A^{v-1} G F_K \approx O. \quad [6]$$

Posons :

$$J_N = - \sum_{v=0}^n C_v A^v \quad [7]$$

et

$$R_N = \sum_{v=1}^n v C_v A^{v-1} G \quad [8]$$

[6] s'écrit alors :

$$J_N \approx R_N F_K \quad [9]$$

R_N et J_N : matrices carrées d'ordre n .

Si la matrice R_N est inversible, on peut déterminer approximativement la matrice de correction F_K par la relation :

$$F_K \approx R_N^{-1} J_N. \quad [10]$$

La M.P. présente donc l'avantage de conduire à la matrice de correction F_K par l'intermédiaire d'une matrice R_N d'ordre n alors que la méthode de FADINI fait intervenir une matrice R_N d'ordre n^2 : il s'agit là d'un avantage appréciable.

2^e POINT.

La M.P. a l'avantage d'être générale pour $n \geq 2$ alors que celle de FADINI ne s'applique pas directement si $n = 2$. Dans ce cas, FADINI doit en effet recourir à un artifice de calcul (« *Kunstgriff* ») consistant à augmenter n jusqu'à la valeur 3 ou 4.

3^e POINT.

Reprenons la relation [11b] de SAWODNY, FADINI et BALLEIN (26), tout en conservant leurs notations :

$$G_{\mu} = G_D + \frac{\mu}{m} (G - G_D) \quad [11]$$

d'où $G_m = G$

G_{μ} : matrice inverse de la « matrice énergie cinétique » permettant de calculer la « matrice énergie potentielle »
 F_{μ} : grâce au $\mu^{\text{ième}}$ cycle itératif ou pas,
 m : nombre de pas;
 et $\mu = 1, 2 \dots m$.

On a donc : $F_0 = F_D$ et $F_m \simeq F$ où F désigne l'unique « matrice énergie potentielle » qui ait un sens physique.

G_D : matrice diagonale ne comportant que les éléments diagonaux de la matrice G .

D'après [11], FADINI fait varier les éléments non diagonaux de la matrice G par fractions égales (pas égaux) [cette technique justifie le second nom que FADINI (28) a proposé pour sa méthode : *méthode de couplage progressif* (« Kopplungsstufenverfahren »)].

Il nous a semblé intéressant de faire varier les éléments extradiagonaux de G par fractions variables afin de vérifier si cela n'active pas la convergence. Nous remplaçons donc [11] par la relation plus générale :

$$G_{\mu} = G_D + \eta(G - G_D). \quad [12]$$

Pour η , nous avons adopté les diverses expressions suivantes :

$$\eta = \left(\frac{\mu}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{pas en racine carrée}) \quad [13]$$

$$\eta = \left(\frac{\mu}{m} \right)^2 \quad (\text{pas paraboliques}) \quad [14]$$

$$\eta = \frac{\text{Log}(\mu + 1)}{\text{Log}(m + 1)} \quad (\text{pas logarithmiques}) \quad [15]$$

$$\eta = \frac{e^{\mu} - 1}{e^m - 1} \quad (\text{pas exponentiels}). \quad [16]$$

Nous avons fait varier m entre 1 et 100 et nous avons calculé à chaque fois la variance s [définie ailleurs (31)] au bout du $m^{\text{ième}}$ pas suivant que l'on adopte l'un des types de pas [11] à [16]. En portant $\log s$ en fonction de m , on obtient pour l'ensemble des groupements tétraédriques des courbes comparables à celles relatives à SiCl_4 (voir fig.).

Les pas exponentiels n'assurent pas de convergence. Pour tous les autres types de pas, il y a convergence et elle est la plus rapide avec les pas logarithmiques : pour SiCl_4 par exemple, 17 pas logarithmiques seulement conduisent à la même variance que 26 pas en racine carrée, 50 pas égaux ou 100 pas paraboliques. Pour tous nos calculs, nous avons donc utilisé la M.P.L. avec $m = 100$.

Après le $m^{\text{ième}}$ pas, FADINI et coll. (26) effectuent aussi quelques *post-itérations* (« Nachiterationen ») ce qui peut encore réduire s d'une ou de deux puissances de 10. Nous avons effectué de ces post-itérations et le programme s'arrêtait lorsque 8 post-itérations consécutives n'apportaient plus aucune amélioration. Mais ces post-itérations sont pratiquement superflues si $m = 100$: en effet, elles ne font plus varier les constantes de force que de quelques millièmes de mdyn/Å. Par contre, nous avons pu constater que si m est trop petit, les post-itérations, tout en réduisant s , peuvent conduire à une matrice $F_{\min}$ fort éloignée de celle obtenue en effectuant un grand nombre de pas, seuls ou suivis de post-itérations. C'est ce qui nous a incité à augmenter considérablement le nombre de pas par rapport à celui (5 à 10 pas égaux) préconisé par FADINI (5, 26).

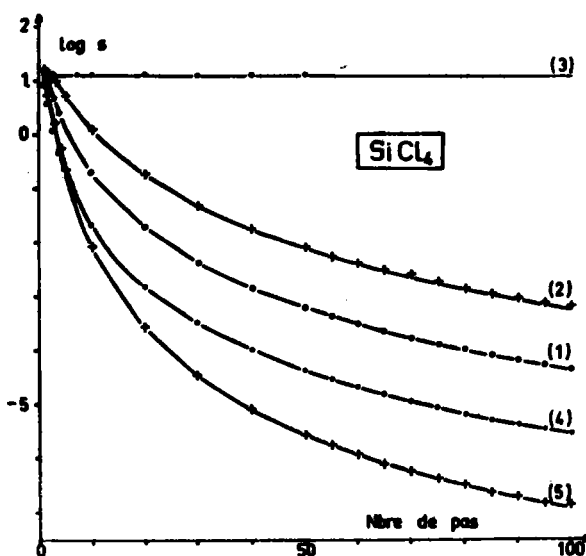


Fig. — $\log s$ en fonction du nombre m de pas

- (1) égaux,
- (2) paraboliques,
- (3) exponentiels,
- (4) en racine carrée,
- (5) logarithmiques,

pour le groupement SiCl_4 (post-itérations non incluses).

Les variances s calculées pour les 41 halogénocomplexes en adoptant 100 P. L. suivis de post-itérations sont comprises entre

$$0,08 \cdot 10^{-8} \quad \text{et} \quad 6,8 \cdot 10^{-8}$$

alors que les variances s_{opt} (31) étaient comprises entre

$$0,0002 \quad \text{et} \quad 77 \, 700$$

pour les 8 C.F. simplifiés étudiés précédemment (31). Il ne faudrait pas conclure comme certains auteurs (14, 16), que c'est le C.F.V.G. qui conduit au meilleur accord entre fréquences observées et fréquences calculées dans le cadre de la méthode de FADINI (ou de celle des P.L.) : cet excellent accord n'est nullement surprenant puisque la méthode de FADINI (ou celle des P.L.) n'est qu'un *procédé de calcul* permettant d'« isoler » l'unique solution physiquement plausible d'un système surdéterminé.

Bien que la méthode de FADINI et la M.P.L. conduisent à une matrice F complète, il est important de noter que pour la majorité des géométries moléculaires, le calcul du jeu complet des constantes de force reste impossible à partir des valeurs numériques des éléments de matrice F . Seuls, quelques types de molécules très simples [ex : XY_2 angulaires (C_{2v}) ou XY_3 pyramidales (C_{3v})] font exception. Dans le cas particulier des groupements XY_4 (T_d), on calcule *traditionnellement* les 2 constantes de force f_r et f_{rr} ainsi que les 3 différences de constantes de force :

$$f_{\alpha} - f'_{\alpha}, \quad f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha} \quad \text{et} \quad f_{r\alpha} - f'_{r\alpha} \quad (32).$$

Dans le tableau I, figurent les valeurs de f_r , $f_{\alpha} - f'_{\alpha}$, f_{rr} , $f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$ et $f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$ calculées pour les 41 halogénocomplexes dans le cadre des :

C.F.V.G.U.	IX,
C.F.V.G.M.C.	X,
C.F.V.G.P.	XI,
V.G.	XII (par la M.P.L.).

et

TABLEAU I

	1	2	3	4	5
	f_r	$f_a - f'_{aa}$	f_{rr}	$f_{aa} - f'_{aa}$	$f_{ra} - f'_{ra}$
CF ₄	IX				
	X	9,240	1,023	0,0000	0,1587
	XI				
	XII	6,916	1,024	0,7778	0,1590
BF ₄ ⁻	IX				0,5762
	X	6,619	0,7340	0,0000	0,1345
	XI				1,092
	XII	4,723	0,6697	0,6323	0,1124
BeF ₄ ⁻	IX				0,4157
	X	3,510	0,3935	0,0000	0,1322
	XI				0,6045
	XII	2,460	0,3646	0,3501	0,1178
CCl ₄	IX				0,2440
	X	4,400	0,4215	0,0000	0,0468
	XI				0,6213
	XII	3,347	0,4212	0,3512	0,0467
CBr ₄	IX				0,3197
	X	3,381	0,3825	0,0000	0,0127
	XI				0,4201
	XII	2,845	0,3653	0,1787	0,0141
Cl ₄	IX				0,2816
	X	2,369	0,1994	0,0000	-0,0018
	XI				0,2905
	XII	2,083	0,2000	0,0953	-0,0009
SiF ₄	IX	6,115	0,4726	0,3486	0,1023
	X	7,164	0,4488	0,0000	0,0904
	XI	5,654	0,5395	0,5022	0,1353
	XII	6,243	0,4516	0,2737	0,0918
PCl ₄ ⁺	IX	3,351	0,3655	0,3768	0,0810
	X	4,381	0,3082	0,0000	0,0523
	XI	3,087	0,3084	0,3214	0,0964
	XII	2,677	0,3122	0,2349	0,0548
BCl ₄	IX	3,709	0,2758	0,3486	0,0596
	X	3,755	0,2438	0,0000	0,0436
	XI	2,565	0,3012	0,3967	0,0723
	XII	3,057	0,2369	0,2326	0,0401
AlCl ₄ ⁻	IX	1,762	0,1745	0,3754	0,0150
	X	2,588	0,1711	0,0000	0,0108
	XI	1,688	0,1872	0,3000	0,0184
	XII	1,991	0,1489	0,1989	-0,0008
PF ₄ ⁺	IX	1,835	0,3568	0,1868	0,0877
	X	3,426	0,1687	0,0000	0,0537
	XI	1,911	0,2480	0,1718	0,0823
	XII	2,455	0,1872	-0,0009	0,0529
BBr ₄	IX	1,965	0,3419	0,3175	0,0574
	X	2,919	0,1723	0,0000	0,0236
	XI	2,012	0,2231	0,2022	0,0530
	XII	2,550	0,1764	0,1228	0,0246
BiI ₄	IX	1,397	0,1832	0,2276	0,0421
	X	2,110	0,1216	0,0000	0,0114
	XI	1,482	0,1670	0,2093	0,0341
	XII	1,945	0,1241	0,0550	0,0126
GeF ₄	IX	6,460	0,3539	0,3155	0,0481
	X				
	XI	4,943	0,3236	0,3249	0,0894
	XII	5,461	0,2522	0,2117	0,0477
AsCl ₄ ⁺	IX	3,217	0,2161	0,1674	0,0233
	X	3,720	0,2363	0,0000	0,0335
	XI	3,004	0,2447	0,2386	0,0377
	XII	3,267	0,2120	0,1510	0,0212
GeCl ₄	IX	2,666	0,1821	0,3033	0,0304
	X	3,275	0,2865	0,0000	0,0826
	XI	2,308	0,2240	0,2922	0,0514
	XII	3,711	0,1781	0,1882	0,0284
GeCl ₄ ⁻	IX	1,862	0,1360	0,1676	0,0228
	X				
	XI	1,709	0,1749	0,2839	0,0422
	XII	1,978	0,1226	0,1751	0,0210
ZnCl ₄ ⁻	IX	1,508	0,0643	0,1240	0,0104
	X				
	XI	1,062	0,0855	0,1795	0,0210
	XII	1,226	0,0621	0,1180	0,0098

TABLEAU I (suite)

GeBr ₄	IX	1,991	0,1538	0,2028	0,0279
	X	2,600	0,1488	0,0000	0,0254
	XI	1,868	0,1707	0,2440	0,0364
	XII	2,145	0,1403	0,1517	0,0212
GaBr ₄ ⁻	IX	1,427	0,1318	0,3164	0,0264
	X	2,076	0,1447	0,0000	0,0328
	XI	1,317	0,1513	0,2551	0,0361
	XII	1,574	0,1161	0,1674	0,0185
ZnBr ₄ ⁻	IX	0,8107	0,0905	0,1940	0,0160
	X	1,393	0,1490	0,0000	0,0453
	XI	0,7343	0,1089	0,2196	0,0253
	XII	0,9282	0,0744	0,1548	0,0080
GeI ₄	IX	1,448	0,1200	0,1475	0,0151
	X	1,890	0,1012	0,0000	0,0057
	XI	1,414	0,1243	0,1688	0,0173
	XII	1,645	0,1033	0,0818	0,0068
GaI ₄ ⁻	IX	1,012	0,1075	0,1867	0,0201
	X	1,572	0,0962	0,0000	0,0144
	XI	0,9831	0,1128	0,1982	0,0227
	XII	1,204	0,0859	0,1226	0,0092
ZnI ₄ ⁻	IX				
	X	1,113	0,0923	0,0000	0,0220
	XI	0,5673	0,0953	0,1851	0,0235
	XII	0,7368	0,0618	0,1247	0,0068
SbCl ₄ ⁺	IX	2,403	0,1608	0,0667	0,0092
	X	2,603	0,1703	0,0000	0,0140
	XI	2,204	0,1756	0,1029	0,0166
	XII	2,414	0,1598	0,0629	0,0087
SbCl ₄	IX	2,486	0,1217	0,1041	0,0232
	X				
	XI	2,264	0,1573	0,1212	0,0410
	XII	2,494	0,1212	0,1015	0,0057
InCl ₄ ⁻	IX	1,774	0,0844	0,1261	0,0146
	X				
	XI	1,556	0,1225	0,1988	0,0337
	XII	1,780	0,0840	0,1241	0,0144
SbBr ₄	IX	1,960	0,0987	0,1132	0,0131
	X	2,209	0,1069	0,0000	0,0172
	XI	1,840	0,1105	0,1520	0,0190
	XII	2,000	0,0962	0,0998	0,0118
InBr ₄ ⁻	IX	1,440	0,0796	0,1289	0,0161
	X	1,827	0,1128	0,0000	0,0227
	XI	1,300	0,0971	0,1756	0,0248
	XII	1,476	0,0771	0,1169	0,0148
CdBr ₄ ⁻	IX	0,8618	0,0461	0,1352	0,0025
	X				
	XI	0,7745	0,0666	0,1742	0,0113
	XII	0,9152	0,0473	0,1274	0,0016
SnI ₄	IX	1,408	0,0740	0,0836	0,0085
	X	1,860	0,0705	0,0000	0,0077
	XI	1,350	0,0792	0,1621	0,0121
	XII	1,478	0,0708	0,0629	0,0076
InI ₄ ⁻	IX	1,061	0,0636	0,1279	0,0098
	X	1,445	0,0797	0,0000	0,0179
	XI	0,9819	0,0729	0,1648	0,0145
	XII	1,121	0,0594	0,1078	0,0077
CdI ₄ ⁻	IX	0,8869	0,0381	0,1122	0,0020
	X	1,023	0,0770	0,0000	0,0214
	XI	0,8246	0,0457	0,1222	0,0058
	XII	0,7236	0,0355	0,1000	0,0007
PbCl ₄	IX	2,086	0,0620	0,0457	0,0028
	X				
	XI	2,016	0,0718	0,0724	0,0077
	XII	2,097	0,0819	0,0455	0,0028
TlCl ₄	IX	1,618	0,0464	0,1385	0,0107
	X				
	XI	1,328	0,1267	0,2257	0,0508
	XII	1,618	0,0464	0,1385	0,0107
HgCl ₄ ⁻	IX	1,270	0,2996	0,0751	0,0572
	X				
	XI	1,142	0,3531	0,1168	0,0627
	XII	1,297	0,2915	0,0641	0,0330

TABEAU I (fin)

PbBr ₄	IX	1,719	0,0765	0,0994	0,0109	0,0000
X						
XI		1,568	0,0959	0,1498	0,0207	-0,0779
XII		1,728	0,0760	0,0963	0,0107	0,0057
TlBr ₄	IX	1,416	0,0585	0,0946	0,0089	0,0000
X						
XI		1,276	0,0789	0,1411	0,0180	-0,0706
XII		1,423	0,0581	0,0922	0,0087	0,0044
PbI ₄	IX	1,101	0,0470	0,0708	0,0065	0,0000
X		1,403	0,0604	0,0000	0,0131	0,1266
XI		1,112	0,0541	0,0972	0,0100	-0,0334
XII		1,208	0,0463	0,0658	0,0061	0,0071
TlI ₄	IX	1,011	0,0658	0,1058	0,0149	0,0000
X		1,323	0,1232	0,0000	0,0436	0,2273
XI		0,8887	0,0849	0,1446	0,0245	-0,0419
XII		1,037	0,0636	0,0952	0,0138	0,0110
HgI ₄	IX	0,6951	0,0340	0,1656	0,0022	0,0000
X						
XI		0,4854	0,0902	0,2228	0,0298	-0,0457
XII		0,7088	0,0338	0,1594	0,0017	0,0059

Pour les trois premiers C.F., on arrive à des systèmes comportant autant d'inconnues que d'équations. Il est en général possible de les résoudre mais on aboutit toujours à deux solutions, le point épineux (24, 25) consistant à rayer la moins plausible physiquement. Cependant, certains groupements conduisent à des systèmes impossibles (points de suspension dans le tableau I). Pour les C.F. IX et XI, il ne s'agit que des groupements (6 en tout) dont l'élément central appartient à la seconde période. L'hypothèse de MEISTER et CLEVELAND, par contre, conduit jusqu'à 12 systèmes impossibles, différents des précédents.

Pour le C.F. IX, il est possible de rejeter, comme pour les C.F. VII et VIII (31), la moins plausible des deux solutions en se basant sur l'ordre de la liaison X—Y selon SIEBERT (27) [ce procédé est expliqué ailleurs (33)] Mais pour les C.F. X et XI, les deux solutions conduisent à la même valeur de f_r , donc au même ordre de liaison ce qui rend le critère utilisable pour les C.F. VII, VIII et IX inopérant. On constate que le choix de la moins mauvaise des deux solutions, choix que PISTORIUS (24, 25) considèrerait simplement comme délicat, est à vrai dire impossible si l'on ne dispose pas, à titre comparatif, des résultats de la M.P.L.: les approximations X et XI ne présentent donc que peu d'intérêt pratique. Cependant, l'une des deux solutions conduit à des valeurs anormalement grandes pour $f_a - f'_{ra}$, $f_{aa} - f'_{aa}$ et $f_{ra} - f'_{ra}$: il s'agit donc certainement de la plus mauvaise.

Dans le tableau I, nous ne faisons figurer que la moins mauvaise des deux solutions pour les C.F., IX, X et XI. Ces C.F. sont basés sur les simplifications suivantes (32):

$$\begin{aligned} f_{ra} - f'_{ra} &= 0 && \text{pour celui d'UHLIG,} \\ f_{rr} &= 0 && \text{pour celui de MEISTER et CLEVELAND,} \\ f_{rr} &= \frac{4}{3} F && \text{pour celui de PISTORIUS,} \end{aligned}$$

[les valeurs numériques de F, constante de force du C.F.U.B.S. IV figurent dans le tableau II de la référence (31)]. Ces valeurs arbitraires de $f_{ra} - f'_{ra}$ ou de f_{rr} sont marquées en italique dans le tableau I.

On constate que $f_{ra} - f'_{ra} = 0$ est une mauvaise approximation pour la plupart des molécules. SIEBERT (27) avance que $f_{ra} - f'_{ra}$ est négligeable si le rapport des masses Y/X est petit. En fait, ce n'est pas le cas et la valeur numérique de $f_{ra} - f'_{ra}$ ne dépend pas de façon évidente de ce rapport:

Ex.:	Molécules	Y/X	$f_{ra} - f'_{ra}$
	BF ₄ ⁻	1,76	0,42
	GeI ₄	1,76	0,05
	PCl ₄ ⁺	1,14	0,12
	GaBr ₄ ⁻	1,14	0,04
	CdI ₄ ⁻	1,13	0,01

Néanmoins, pour le C.F., IX, f_r , f_{rr} , $f_a - f'_{ra}$ et $f_{aa} - f'_{aa}$ restent en accord relativement satisfaisant avec les valeurs correspondantes du C.F., XII.

Pour le C.F. X, on constate qu'en posant $f_{rr} = 0$, on sous-estime considérablement cette constante. Ceci entraîne des valeurs anormalement élevées pour f_r et $f_{ra} - f'_{ra}$ tandis que $f_a - f'_{ra}$ et $f_{aa} - f'_{aa}$ restent généralement en accord relativement satisfaisant avec le C.F., XII.

En posant $f_{rr} = \frac{4}{3} F$, PISTORIUS surestime cette constante. Il en résulte des valeurs anormalement basses pour f_r et $f_{ra} - f'_{ra}$ (les $f_{ra} - f'_{ra}$ sont généralement négatifs pour le C.F. XI alors qu'ils devraient être positifs) et des valeurs un peu trop grandes pour $f_a - f'_{ra}$ et $f_{aa} - f'_{aa}$. Ainsi, c'est l'hypothèse de PISTORIUS qui est manifestement la plus mauvaise des trois (IX, X et XI), contrairement à ce qu'en pensait cet auteur.

Remarque. — En comparant les résultats de la méthode de rigidité progressive (1) à ceux de la M.P.L., on constate que la première surestime considérablement $f_{ra} - f'_{ra}$.

III. — Détermination du jeu complet des constantes de force du C.F.V.G. par « déblocage ».

WILSON, DECIUS et CROSS (34) partent des 2 matrices G' et U:

- on sait que les éléments de la matrice G', carrée et symétrique, sont obtenus grâce aux formules de Decius;
- les éléments convenablement normalisés de la matrice orthogonale U sont généralement obtenus par intuition et tâtonnements (22).

L'ordre des matrices G' et U est égal au nombre de coordonnées internes considérées ou ce qui revient au même, au nombre de vibrations normales attendues [(3p—6) pour une molécule non linéaire p-atomique] augmenté du nombre des coordonnées de symétrie redondantes.

Si, pour disposer les éléments de la matrice G' dans le cas particulier d'une molécule XY₄ (T_d), on considère les coordonnées internes Δr et Δα dans l'ordre: Δr₁, Δr₂, Δr₃, Δr₄, Δα₁₂, Δα₁₃, Δα₁₄, Δα₂₃, Δα₂₄, Δα₃₄ [pour les notations, cf. (22)], la relation fondamentale:

$$UG'\tilde{U} = G^* \quad (\tilde{U}: \text{transposée de } U) \quad [17]$$

conduit à une matrice G* « diagonale par blocs » dont la matrice G, déjà définie ailleurs (32), constitue une des sous-matrices.

Si l'on adopte pour U la matrice suivante:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{20}} & \frac{1}{\sqrt{20}} & \frac{1}{\sqrt{20}} & -\frac{1}{\sqrt{20}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [18]$$

en plus des fréquences normales. Dans le tableau III, nous effectuons la comparaison entre $F_{\min}$ et F pour les quelques rares molécules tétraédriques pour lesquelles elle peut se faire : les résultats de la M.P.L. sont indiqués en italique.

TABLEAU III

Gpt	f_e	$f_a - f_{aa}$	f_{ee}	$f_{aa} - f_{aa}$	$f_{ra} - f_{ra}$	Rét.
CF ₄	6,92	1,02	0,78	0,16	0,58	
Isotopes.....	6,27	1,12	0,99	0,21	0,45	(10)
Coriolis.....	6,97	1,01	0,75	0,15	0,59	(4)
BF ₃	4,72	0,69	0,63	0,11	0,42	
Isotopes.....	5,19	0,69	0,51	0,11	0,51	(27)
CCl ₄	3,36	0,42	0,36	0,05	0,32	
Amplitudes.....	3,59	0,38	0,24	0,03	0,36	(18)
Intensités Raman.....	3,12	0,44	0,42	0,05	0,29	(2)
SiF ₄	6,34	0,45	0,27	0,09	0,09	
Isotopes.....	6,57	0,46	0,21	0,09	0,19	(12)
Coriolis.....	6,16	0,47	0,33	0,10	0,03	(4)
SiCl ₄	3,06	0,24	0,23	0,04	0,10	
Amplitudes.....	2,97	0,26	0,26	0,05	0,05	(19)
GeCl ₄	2,71	0,18	0,19	0,03	0,02	
Amplitudes.....	2,89	0,17	0,13	0,03	0,13	(3)

Contrairement à toute attente, on constate que, suivant les données complémentaires utilisées, on n'arrive pas rigoureusement à la même matrice F : le fait de négliger l'anharmonicité y est certainement pour une bonne part. Le tableau III montre que les matrices $F_{\min}$ obtenues par la M.P.L. ne diffèrent pas davantage des matrices F que ces dernières ne diffèrent entre elles. La M.P.L. peut donc être considérée comme d'autant plus satisfaisante que seules, les fréquences expérimentales sont requises pour pouvoir l'appliquer. Elle présente de plus un autre avantage : elle conduit toujours à des valeurs réelles de constantes de force alors que d'après HERZBERG [discussion faisant suite à l'article indiqué en réf. (18 bis)], on arrive fréquemment à des valeurs imaginaires si l'on utilise conjointement les fréquences et les amplitudes moyennes de vibration expérimentales.

Par le procédé de « déblocage », nous sommes passés des différences de constantes $f_a - f'_{aa}$, $f_{aa} - f'_{aa}$ et $f_{ra} - f'_{ra}$ aux constantes f_a , f_{aa} , f_{ra} et f'_{ra} elles-mêmes.

La M.P.L. suivie du « déblocage » permet ainsi de déterminer le jeu complet des constantes de force du C.F.V.G. pour toute symétrie moléculaire.

Remerciements.

Nous remercions vivement Monsieur D. ALLAB, Directeur de l'Institut d'Études Nucléaires d'Alger ainsi que Monsieur J. POUGET, Directeur du Centre de calcul, de nous avoir facilité l'accès à l'ordinateur.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. M. ALEXANDROVSKAIA et I. N. GODNIEV, *Zh. fiz. Khim.*, 1963, **37**, 1113.
- (2) G. W. CHANTRY et L. A. WOODWARD, *Trans. Faraday Soc.*, 1960, **56**, 1110.
- (3) S. J. CYVIN, *Acta Polytechn. Scand.*, 1960, **279**, 1.
- (4) J. L. DUNCAN et I. M. MILLS, *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 523 et 1089.
- (5) A. FADINI, *Z. angew. Math. Mechan.*, 1964, **44**, 506 et 1965, **45**, T, 29.
- (6) A. FADINI, Programm d. wissenschaftl. Jahrestagung der Gesellschaft für angewandte Mathematik u. Mechanik in Wien, April 1965, p. 48.
- (7) A. FADINI, Abstracts of Papers presented to the 8 th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen, August 1965, p. 337.
- (8) A. FADINI, *Z. Naturforsch.*, 1966, **21a**, 426.
- (9) I. N. GODNIEV et A. M. ALEXANDROVSKAIA, *Optika i spektroskopia*, 1961, **10**, 27.
- (10) J. GOUBEAU, W. BUES et F. W. KAMPMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **283**, 123.
- (11) J. GOUBEAU, *Angew. Chem.*, 1966, **78**, 665.
- (12) J. HEICKLEN et V. KNIGHT, *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 295.
- (13) M. LARNAUDIE, *J. Phys et Radium*, 1954, **15**, 365.
- (14) M. J. F. LEROY et G. KAUFMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3090.
- (15) M. J. F. LEROY, *Thèse d'Etat*, Strasbourg, 1968.
- (16) M. J. F. LEROY, G. KAUFMANN, A. MÜLLER et H. W. ROESKY, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **267**, 563.
- (17) A. G. MEISTER et F. F. CLEVELAND, *Amer. J. Phys.*, 1946, **14**, 13.
- (18) Y. MORINO, Y. NAKAMURA et T. IJIMA, *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 643.
- (18 bis) Y. MORINO, Y. MURATA, T. ITO et J. NAKAMURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**, supplément B, 11, 37.
- (19) Y. MORINO et Y. MURATA, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1965, **38**, 104.
- (20) A. MÜLLER et A. FADINI, *Z. Naturforsch.*, 1966, **21b**, 585.
- (21) M. MÜLLER, *Thèse d'Etat*, Strasbourg, 1970.
- (22) K. NAKAMOTO, *Infra Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York, 1963.
- (23) I. V. ORLOVA et I. N. GODNIEV, *Optika i spektroskopia*, 1959, **6**, 447.
- (24) C. W. F. T. PISTORIUS, *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 965.
- (25) C. W. F. T. PISTORIUS, *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, 514.
- (26) W. SAWODNY, A. FADINI et K. BALLEIN, *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 995.
- (27) H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen*, Band VII, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- (28) E. STEGER, I. C. CIUREA et A. FADINI, *Z. anorg. allg. Chemie*, 1967, **350**, 225.
- (29) J. UHLIG, *Z. angew. Math. Mechan.*, 1960, **40**, 123.
- (30) K. VENKATESWARLU et S. SUNDARAM, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 2365.
- (31) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim.*, 1970, **p. 3**.
- (32) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim.* 1970, Min., **17**, 1970, p. 1135.
- (33) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **270c**, p. 2089 et 271c, p. 5.
- (34) E. B. WILSON, J. C. DECUS et P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1955.

CHAPITRE I-2

AMPLITUDES MOYENNES DE VIBRATION :

AMELIORATION DES METHODES DE MORINO ET DE CYVIN

DANS LE CADRE DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE

GENERALISE GRACE A LA METHODE DES PAS

APPLICATION A DES CHLOROCOMPLEXES DE SYMETRIE T_d

I. Introduction.

En donnant les distances interatomiques et les angles d'une molécule polyatomique, on l'assimile à un *modèle rigide*. Il serait plus juste de proposer un *modèle dynamique*, davantage conforme à la réalité physique : les *amplitudes moyennes de vibration* (A. M. V.) constituent des paramètres de choix pour préciser ce modèle dynamique.

Rappelons la définition d'une A. M. V. Soit R la distance intramoléculaire instantanée entre une paire quelconque d'atomes (« liés » ou non). Soit R_e la distance d'équilibre. L'A. M. V. u est définie [3] comme la racine carrée de la moyenne du carré de la déviation :

$$u = [(\overline{R - R_e})^2]^{\frac{1}{2}} = [\overline{\Delta R^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Cette définition est aisément généralisable à condition de considérer que $(R - R_e)$ peut représenter une coordonnée arbitraire de déplacement (p. ex. :

une déformation angulaire). u^2 est appelé l'*amplitude carrée moyenne* (A. C. M.) de vibration.

Il n'existe à l'heure actuelle que deux techniques [3], encore très sous-utilisées [18], permettant d'atteindre *indirectement* les A. M. V. par l'intermédiaire de calculs assez longs :

— la *diffraction des électrons* par les gaz [3] ou les cristaux ioniques [20] [19] (notons que la diffraction par les gaz est plus utilisée que celle par les cristaux ioniques [18]);

— la *spectroscopie moléculaire* I. R. et Raman. On appelle couramment [3] les A. M. V. obtenues par diffraction, des A. M. V. « *observées* » et celles déduites des données spectrales, des A. M. V. « *calculées* ». Rien ne justifie cependant ces appellations traditionnelles.

Nous nous intéressons spécialement ici à la seconde technique. On ne dispose encore actuellement que de deux méthodes de calcul pour atteindre les A. M. V. à partir des fréquences de vibration :

— la *méthode de Morino* et coll. [9] [10] [3] de la *matrice L* (M. M. L.) qui constitue une amélioration de celle de Karle et Karle [6];

— l'*élégante méthode de l'équation séculaire de Cyvin* [3] qui est physiquement équivalente à la M. M. L. et n'en diffère que par les techniques mathématiques.

Nous nous proposons de montrer, en prenant comme exemples particuliers ceux de quatre chlorures tétraédriques, comment il est possible d'améliorer ces deux méthodes dans le cadre du *champ de forces de valence généralisé* (C. F. V. G.) compte tenu de la *méthode des pas logarithmiques* (M. P. L.) [22].

Il eût, certes, été souhaitable que notre étude englobât le plus grand nombre possible de groupements tétraédriques : cependant, nous nous sommes contentés de quatre d'entre eux (CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 et GeCl_4) car ce sont les seuls pour lesquels on dispose d'A. M. V. « *observées* » calculées de manière très précise par Morino et coll. (cf. tableau VI) et pour lesquels, de ce fait, la comparaison entre A. M. V. « *observées* » et « *calculées* » soit possible.

II. Amélioration de la méthode de Morino de la matrice L (M. M. L.) :

La M. M. L. [3] est basée sur la relation :

$$\mathbf{L} \Delta \tilde{\mathbf{L}} = \Sigma \quad (2)$$

→ L est la matrice de transformation [21] reliant les coordonnées de symétrie S_i aux coordonnées normales Q_i :

$$S = LQ \quad (3)$$

(S et Q , matrices colonne dont les composantes sont respectivement les coordonnées de symétrie et les coordonnées normales);

→ $\tilde{L}$: transposée de L ;

→ Δ matrice diagonale dont les éléments sont donnés par :

$$\Delta_i = \overline{Q_i^2} = (h/8\pi^2 \nu_i) \coth (h\beta \nu_i/2) \quad (4)$$

avec $\beta = 1/kT$;

h : constante de Planck;

T : température absolue;

k : constante de Boltzmann;

ν_i : fréquence (vraie) de la vibration normale i associée à Q_i .

Remarque : La relation (4) ne s'applique en fait qu'à des vibrations *harmoniques* [3]. Les fréquences expérimentales devraient donc être corrigées pour anharmonicité mais, dans la pratique, on n'effectue jamais cette correction car on n'est pas en mesure de la faire [3] [12] [22].

→ Σ : *matrice d'amplitude carrée moyenne*; c'est une matrice carrée et symétrique dont l'ordre est égal au nombre i de vibrations normales de la molécule (les vibrations dégénérées n'étant comptées qu'une fois).

Dans le cas particulier de molécules XY_4 de symétrie T_d , les éléments de la matrice Σ , « diagonale par blocs », se disposent [3] comme ceux (cf. (3) de la réf. [23]) des matrices G et F déjà définies ailleurs [23].

Dans le cadre du C. F. V. G., ces éléments Σ_{11} , Σ_{22} , Σ_{33} et Σ_{34} s'expriment en fonction de sept A. C. M. σ

— *deux A. C. M. de vibration* :

σ_r : A. C. M. de vibration de déformation de valence $X - Y$;

σ_α : A. C. M. de vibration de déformation angulaire $Y \begin{array}{c} \nearrow X \searrow \end{array} Y$;

— *cinq A. C. M. d'interaction* :

σ_{rr} : A. C. M. d'interaction liaison-liaison;

$\sigma_{\alpha\alpha}$: A. C. M. d'interaction angle-angle, les angles ayant un côté commun;

$\sigma'_{\alpha\alpha}$: A. C. M. d'interaction angle-angle, les angles n'ayant que leur sommet commun;

$\sigma_{r\alpha}$: A. C. M. d'interaction liaison-angle, la liaison constituant un côté de l'angle;

$\sigma'_{r\alpha}$: A. C. M. d'interaction liaison-angle, la liaison ne constituant pas un côté de l'angle.

On a [3] :

$$\begin{aligned}\Sigma_{11} &= \sigma_r + 3 \sigma_{rr} \\ r_e^2 \Sigma_{22} &= \sigma_\alpha - 2 \sigma_{\alpha\alpha} + \sigma'_{\alpha\alpha} \\ \Sigma_{33} &= \sigma_r - \sigma_{rr} \\ r_e^2 \Sigma_{44} &= \sigma_\alpha - \sigma'_{\alpha\alpha} \\ r_e \Sigma_{34} &= \sqrt{2}(\sigma_{r\alpha} - \sigma'_{r\alpha})\end{aligned}$$

avec r_e : distance X — Y internucléaire d'équilibre.

La matrice de transformation $\mathbf{L}$ s'obtient [24] en résolvant l'équation :

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LA} \quad (5)$$

$\mathbf{A}$: matrice spectrale [21] [22]

et la condition de *normalisation* :

$$\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{FL} = \mathbf{A} \quad (6)$$

ou la condition équivalente :

$$\mathbf{L}\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G} \quad (7)$$

Il est donc manifeste que la matrice Σ dépend de la matrice $\mathbf{F}$, donc du C. F. adopté, par l'intermédiaire de la matrice $\mathbf{L}$. Nous avons montré ailleurs [23] combien et pourquoi les C. F. étaient prolifiques pour les molécules tétraédriques. Il résulte aussi d'études antérieures [21] [22] que seules, les *méthodes de Fadini ou des pas logarithmiques* (M. P. L.) appliquées dans le cadre du C. F. V. G. conduisent à une matrice $\mathbf{F}$ très proche de celle, unique, qui ait un sens physique. En calculant $\mathbf{L}$ à partir de la matrice $\mathbf{F}$ obtenue par la M. P. L. [22], on est donc assuré d'arriver à une matrice Σ très proches de celle, unique, qui corresponde à la réalité physique : il s'agit là d'une amélioration certaine apportée à la M. M. $\mathbf{L}$ puisque, jusqu'à présent, on s'est toujours contenté [10] [3] [11] [13] [2], à de très rares exceptions près [7], de matrices Σ approchées obtenues dans le cadre de C. F. plus ou moins arbitrairement simplifiés [22] [23], celui d'Urey-Bradley en particulier.

Nos calculs ont été effectués compte tenu des fréquences mêmes sélectionnées par Morino et coll. Il s'agit généralement de fréquences relatives à l'état gazeux : les A. M. V. « calculées » correspondantes se prêteront

donc particulièrement bien à être comparées aux A. M. V. « observées » par diffraction électronique par les gaz. Ces fréquences (cm^{-1}) sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3(\text{T}_2)$	$\nu_4(\text{T}_2)$	Références
CCl_4 (g)	455,7	213,5	790,6	309,7	[8]
SiCl_4 (g)	425	149	621	220	[12]
TiCl_4 (g)	388	118	497	139	[14]
GeCl_4 (l)	396	132	453	172	[4]

Nous avons calculé :

- les matrices **F** dans le cadre du C. F. V.6 (C. F. XII [23]) par la M. P. L. telle qu'elle a été décrite ailleurs [22];
- les matrices **L** compte tenu de (5) et (6) ou (7);
- les matrices **Σ** d'après (2);
- les A. C. M. en utilisant le procédé de « déblocage » sur lequel nous reviendrons plus en détail par la suite;
- les A. M. V. grâce aux formules proposées par Cyvin (p. 127 de la réf. [3]).

Les calculs ont été faits aux deux températures 0 et 298° K comme il est de tradition [3] [16] [17] [7] (on admet donc implicitement que le spectre de vibration est indépendant de la température : cela mériterait confirmation expérimentale).

Les σ calculés (en $\text{\AA}^2$) sont indiqués en colonnes « M. M. L XII » des tableaux II, III, IV et V pour 0° K et des tableaux II bis, III bis, IV bis et V bis pour 298° K. Il y figure aussi les A. M. V. (en $\text{\AA}$) des atomes liés (u_{x-y}) et non liés ($u_{y\dots y}$) calculées d'après les formules proposées par Cyvin (p. 127) de la réf. [3]).

TABLEAU II

	M. M. L.				M. P. L.	
	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
CCl_4						
σ_r		0,0025212		0,0025214	0,0026572	0,0031369
σ'_α		0,010758		0,0092834	0,0085303	0,0079903
σ_{rr}		-0,00049248		-0,00049257	0,00053782	-0,00069771
$\sigma_{\alpha\alpha}$		-0,0011139		-0,0011139	-0,0011139	-0,00111390
$\sigma_{r\alpha} = -\sigma'_{r\alpha}$		-0,0018624		-0,0015357	-0,0014408	-0,0015094
$\sigma'_{\alpha\alpha}$		-0,0063023		-0,0048279	-0,0040747	-0,0032347
u_{x-y}		0,0502		0,0502	0,0515	0,0560
$u_{y\dots y}$		0,0527		0,0539	0,0543	0,0545

TABLEAU II bis

		M. M. L			M. P. L.	
CCl ₄	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r		0,0027170		0,0027175	0,0028223	0,0039296
σ_α		0,016410		0,013577	0,012818	0,010495
σ_{rr}		-0,00047107		-0,00047122	-0,00050617	-0,00087528
$\sigma_{\alpha\alpha}$		-0,0023492		-0,0023492	-0,0023492	-0,0023492
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$		-0,0021110		-0,0014833	-0,0013708	-0,0014440
$\sigma'_{\alpha\alpha}$		-0,0070129		-0,0041803	-0,0034213	-0,0010979
u_{X-Y}		0,0521		0,0521	0,0531	0,0627
u'_{X-Y}		0,0510		0,0510		
$u_{Y...Y}$		0,0670		0,0687	0,0691	0,0696
$u'_{Y...Y}$		0,0659		0,0676		

TABLEAU III

		M. M. L			M. P. L.	
SiCl ₄	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0019010	0,0018401	0,0019430	0,0018391	0,0019733	0,0028297
σ_α	0,0086634	0,010184	0,0084324	0,0091938	0,0082925	0,0066891
σ_{rr}	-0,00026064	-0,00024032	-0,00027463	-0,00023997	-0,00028473	-0,00057020
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0015961	-0,0015961	-0,0015961	-0,0015961	-0,0015961	-0,0015961
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	-0,00067298	-0,0010642	-0,00063353	-0,00078454	-0,00061263	-0,00068442
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	-0,0022791	-0,0037994	-0,0020481	-0,0028094	-0,0019081	-0,00030475
u_{X-Y}	0,0436	0,0429	0,0440	0,0429	0,0444	0,0532
$u_{Y...Y}$	0,0617	0,0593	0,0620	0,0610	0,0621	0,0629

TABLEAU III bis

		M. M. L			M. P. L.	
SiCl ₄	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0022718	0,0021147	0,0023801	0,0021120	0,0021763	0,0039590
σ_α	0,018435	0,022356	0,017839	0,019803	0,019127	0,014028
σ_{rr}	-0,00027425	-0,00022186	-0,00031033	-0,00024097	-0,00024240	-0,00083664
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0046269	-0,0046269	-0,0046269	-0,0046269	-0,0046269	-0,0046269
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	-0,00039225	-0,0014010	-0,00029054	-0,00067993	-0,00052871	-0,00018176
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	0,000072672	-0,0038479	0,00066844	-0,0012949	-0,00061887	-0,0044802
u_{X-Y}	0,0477	0,0460	0,0488	0,0460	0,0467	0,0629
u'_{X-Y}	0,0464	0,0447	0,0475	0,0447		
$u_{Y...Y}$	0,0898	0,0856	0,0903	0,0885	0,0892	0,0922
$u'_{Y...Y}$	0,0889	0,0847	0,0894	0,0876		

TABLEAU IV

TiCl ₄	M. M. L				M. P. L.	
	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0017468	0,0018068	0,0017747	0,0017396	0,0018441	
σ_α	0,011351	0,012709	0,011028	0,011484	0,010532	
σ_{rr}	-0,00017366	-0,00019364	-0,00018293	-0,00017124	-0,00020608	
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0020154	-0,0020154	-0,0020154	-0,0020154	-0,0020154	
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	-0,00052186	-0,0010477	-0,00042642	-0,00056387	-0,00029916	
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	-0,0032898	-0,0046477	-0,0029661	-0,0034223	-0,0024700	
u_{X-Y}	0,0418	0,0425	0,0421	0,0417	0,0429	
$u_{Y...Y}$	0,0700	0,0664	0,0707	0,0697	0,0716	

TABLEAU IV bis

TiCl ₄	M. M. L				M. P. L.	
	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0021831	0,0024124	0,0022896	0,0021554	0,0021822	0,010044
σ_α	0,035062	0,040257	0,033824	0,035569	0,035077	0,018284
σ_{rr}	-0,00017076	-0,00024720	-0,00020625	-0,00016152	-0,00017045	-0,0027910
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0072652	-0,0072652	-0,0072652	-0,0072652	-0,0072652	-0,0072652
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	-0,00024278	-0,0022544	-0,00012233	-0,00040348	-0,00024731	0,00014563
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	-0,0060015	-0,011196	-0,0047632	-0,0065084	-0,0060161	0,010777
u_{X-Y}	0,0467	0,0491	0,0478	0,0464	0,0467	0,1002
u'_{X-Y}	0,0455	0,0479	0,0466	0,0452		
$u_{Y...Y}$	0,1180	0,1098	0,1195	0,1173	0,1179	0,1267
$u'_{Y...Y}$	0,1172	0,1091	0,1188	0,1166		

TABLEAU V

GeCl ₄	M. M. L				M. P. L.	
	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0016200	0,0018364	0,0017068	0,0016117	0,0017100	0,0017367
σ_α	0,0087561	0,0098793	0,0082627	0,0088394	0,0082495	0,0081478
σ_{rr}	-0,00013962	-0,00021175	-0,00016858	-0,00013688	-0,00016963	-0,00017853
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0018016	-0,0018016	-0,0018016	-0,0018016	-0,0018016	-0,0018016
$\sigma_{rx} = -\sigma'_{rx}$	-0,00035042	-0,0010342	-0,00020165	-0,00038090	-0,00019834	-0,00017513
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	-0,0015496	-0,0026727	-0,0010562	-0,0016328	-0,0010429	-0,00094126
u_{X-Y}	0,0402	0,0429	0,0413	0,0401	0,0414	0,0668
$u_{Y...Y}$	0,0651	0,0592	0,0665	0,0648	0,0666	0,0417

TABLEAU V bis

	M. M. L				M. P. L.	
GeCl ₄	IX	X	XI	XII	CYVIN m.	CYVIN
σ_r	0,0020982	0,0028201	0,0023880	0,0020708	0,0021005	0,0021084
σ_α	0,023842	0,027589	0,022196	0,024120	0,023822	0,023781
σ_{rr}	-0,00016018	-0,00040083	-0,00025678	-0,00015445	-0,00016093	-0,00016359
$\sigma_{\alpha\alpha}$	-0,0058438	-0,0058438	-0,0058438	-0,0058438	-0,0058438	-0,0058438
$\sigma_{r\alpha} = -\sigma'_{r\alpha}$	-0,00016183	-0,0024430	0,00033451	-0,00026351	-0,00015472	-0,00014099
$\sigma'_{\alpha\alpha}$	-0,00046685	-0,0042139	0,0011792	-0,00074467	-0,00044683	-0,00040581
u_{X-Y}	0,0458	0,0531	0,0489	0,0455	0,0458	0,0459
u'_{X-Y}	0,0447	0,0521	0,0478	0,0444		
$u_{Y...Y}$	0,1011	0,0884	0,1043	0,1005	0,1012	0,1013
$u'_{Y...Y}$	0,1003	0,0875	0,1034	0,0997		

Quelle que soit la température et la molécule considérées, on a toujours : $u_{X-Y} < u_{Y...Y}$. Cette observation est conforme à la règle générale [3] [16] [18] d'après laquelle les A. M. V. des paires d'atomes liés sont toujours inférieures à celles des paires d'atomes non liés. On constate aussi qu'au zéro absolu, les A. M. V. sont loin d'être nulles ce qui confirme l'existence d'une énergie au point zéro. On note enfin que les $u_{Y...Y}$ des atomes non liés sont beaucoup plus sensibles à l'augmentation de la température que les u_{X-Y} des atomes liés : ainsi, l'augmentation de $u_{Y...Y}$ se situe entre 27,5 (CCl₄) et 68,3 % (TiCl₄) lorsque T passe de 0 à 298° K alors que celle de u_{X-Y} n'est comprise qu'entre 3,8 (CCl₄) et 13,5 % (GeCl₄).

Le tableau VI résume les A. M. V. « observées » (en Å) ainsi que les intervalles de confiance correspondants (pour P = 0,01) [12] [13] [14].

TABLEAU VI

	u_{X-Y}	$u_{Y...Y}$	Références
CCl ₄	0,041 ± 0,005	0,054 ± 0,005	[5]
	0,058 ± 0,005	0,068 ± 0,003	[1] [11]
	0,0505 ± 0,002	0,0696 ± 0,001	[11]
SiCl ₄	0,0471 ± 0,0025	0,0856 ± 0,0025	[12]
	0,0470 ± 0,0016	0,0892 ± 0,0024	[13]
TiCl ₄	0,049 ± 0,003	0,116 ± 0,004	[14]
GeCl ₄	0,0474 ± 0,0030	0,0979 ± 0,0032	[11]

Lors d'expériences par diffraction électronique, il n'est pas possible de préciser très exactement la température [3] : on admet généralement qu'elle est voisine de 298° K. Les A. M. V. « observées » ne sont donc comparables

qu'aux A. M. V. « calculées » à 298° K : pour TiCl_4 et GeCl_4 , l'accord est parfait compte tenu des intervalles de confiance.

On sait actuellement [3] qu'il est possible de déterminer avec plus de précision les A. M. V. « calculées » que les A. M. V. « observées » : nos calculs doivent donc permettre de préciser les meilleures A. M. V. « observées » dans le cas des molécules CCl_4 et SiCl_4 pour lesquelles on a proposé des valeurs divergentes. Pour CCl_4 , Morino et coll. [11] ont déjà montré que les A. M. V. « observées » de Karle et Karle [5] sont incorrectes parce qu'il n'a pas été tenu compte de toutes les corrections qui s'imposent. Par contre, on note aussi que les $u_{\text{C-Cl}}$ « observés » par Morino et coll. [11] et par Bartell et coll. [1] diffèrent de manière significative (0,0505 et 0,058 Å) bien que toutes les corrections aient été faites. Morino et coll. [11] n'expliquent pas cette divergence. En fait, le résultat de la M. M. L (0,0521 Å) se situe entre les $u_{\text{C-Cl}}$ « observés » par les deux groupes d'auteurs. Pour SiCl_4 , Morino et coll. [12] [13] ont proposé, à quelques années d'intervalle, des $u_{\text{Cl...Cl}}$ dans SiCl_4 assez différents (0,0856 Å et 0,0892 Å) : le résultat de la M. M. L (0,0885 Å) est en faveur de la valeur de Morino la plus récente.

Morino et coll. [11] estiment qu'un C. F. simplifié est plausible du point de vue physique si les A. M. V. « calculées » sont voisines des A. M. V. « observées ». Montrons que ce test peut ne pas être significatif.

Dans les tableaux II à V et II bis à V bis, nous indiquons les σ et les u calculés dans le cadre de trois C. F. V. G. *arbitrairement* simplifiés, décrits ailleurs [23] : il s'agit des C. F. IX, X et XI qui sont du type « autant d'inconnues que d'équations ». Nous rappelons qu'aucun des trois n'est satisfaisant puisqu'ils conduisent à des valeurs anormales pour certaines *constantes de force* [22], qu'ils ne rendent pas compte du *couplage* réel existant dans les molécules tétraédriques XY_4 [21] et que les C. F. X et XI surestiment et sous-estiment respectivement les *ordres de liaison* [21]. Pour ce qui est des A. M. V., le C. F. X conduit à 298° K à des valeurs $u_{\text{Cl...Cl}}$ trop faibles pour toutes les molécules étudiées, excepté CCl_4 et à un $u_{\text{Ge-Cl}}$ trop élevé. Pour les deux autres C. F. IX et XI, les u « calculés » sont en accord avec les u « observés ». On note cependant qu'à 298° K, certaines A. C. M. σ_{Jx} et $\sigma'_{\alpha\alpha}$ calculées dans le cadre des C. F. IX et XI sont positives alors qu'elles devraient être négatives.

Remarque : CCl_4 n'a pu être traité par la M. M. L dans le cadre des C. F. IX et XI puisqu'il est impossible [22] de calculer F.

Quant aux autres σ , ils sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour le C. F. V. G. XII.

Il nous semble donc assez délicat de juger si un C. F. simplifié est plausible par simple comparaison des A. M. V. « calculées » aux A. M. V. « observées ».

III. Nouvelle méthode de résolution de l'équation séculaire de Cyvin : *méthode des pas logarithmiques.*

L'inconvénient majeur de la M. M. L. provient de ce qu'elle nécessite le calcul, souvent long et fastidieux, de la matrice L [10] [3]. Morino et coll. [10] ont montré qu'on peut éviter ce calcul en remplaçant $\coth x$ par la fonction *approchée* $1/x + x/4$. Les A. M. V. sont alors obtenues grâce à deux relations assez simples (p. 183 de la réf. [3]) :

$$u'_{x-y} = f(\mu_x, \mu_y, T, F_{11}, F_{33}, F_{44}, F_{34}) \quad (8)$$

et

$$u'_{x\dots y} = f(\mu_y, \bar{T}, F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{44}, F_{34}) \quad (9)$$

Ces formules ne sont valables qu'au voisinage de 298° K et si les fréquences sont inférieures à 1 200 cm⁻¹. C'est le cas pour les quatre chlorures étudiés. Les u'_{x-y} et $u'_{x\dots y}$ calculés à 298° K dans le cadre des C. F. IX, X, XI et XII figurent dans les tableaux II *bis* à V *bis*. On note que la méthode de Morino *approchée* conduit à des A. M. V. u'_{x-y} et $u'_{x\dots y}$ respectivement inférieures de 2 à 3 % et de 0,5 à 2 % à celles, u_{x-y} et $u_{x\dots y}$ calculées par la M. M. L.

Cette méthode *approchée* n'est donc pas idéale puisqu'elle risque de conduire à des A. M. V., u'_{x-y} en particulier, trop faibles par rapport aux A. M. V. « observées » alors qu'avec le même C. F., la M. M. L. eût conduit à des A. M. V. « calculées » compatibles avec les « observées » : c'est ce qui se produit pour SiCl₄ (C. F. X et XII) et pour TiCl₄ (C. F. IX et XII). De plus, cette méthode *approchée* ne permet plus de calculer les A. C. M. σ .

En 1959, Cyvin [3] a proposé son *équation séculaire* :

$$|\sum G^{-1} - \Delta_i E| = 0 \quad (10)$$

E : matrice unitaire.

Cette équation *cumule*, en principe tout au moins, tous les avantages : elle permet de calculer à la fois les A. C. M. σ et les A. M. V. u , tout en évitant le calcul de la matrice L et donc celui de F . A vrai dire, elle présente les mêmes inconvénients que celle de Wilson [22] [23]. Dans la pratique en effet, il ne s'agit pas de déterminer les valeurs propres Δ_i puisqu'elles peuvent être calculées à partir des fréquences expérimentales. Tout le problème consiste à déterminer l'ensemble des éléments de la matrice Σ : il s'agit donc

en quelque sorte, là aussi, de l' « inverse d'un problème de valeurs propres » [23]. Or, pour la plupart des molécules, le nombre de fréquences normales est insuffisant pour déterminer l'ensemble des éléments de la matrice Σ du C. F. V. G. :

n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faudrait en effet déterminer $n(n + 1)/2$ éléments de matrice Σ .

Les « expédients » proposés par Cyvin [3] pour résoudre l'« inverse du problème de valeurs propres » sont similaires à ceux qui ont été préconisés [23] pour résoudre l'équation de Wilson. Ainsi, pour les molécules tétraédriques, Cyvin propose les approximations d'A. C. M. de forces de valence simple, de forces centrales... (« simple valence or simple central force mean-square amplitudes approximations »). D'autres auteurs [3] [16] [15] préfèrent une approximation similaire à celle d'Uhlig [23] : ils négligent tous les éléments extra-diagonaux de la matrice Σ dans le cadre du C. F. V. G. Cette dernière approximation, tout en facilitant considérablement la résolution de (10), reste arbitraire et injustifiable : on peut d'ailleurs vérifier en se reportant aux tableaux II à V et II bis à V bis que, dans le cas particulier de molécules tétraédriques, cette approximation est mauvaise puisqu'aussi bien à 0 qu'à 298° K, la valeur absolue de l'élément extra-diagonal ($r_e \Sigma_{34}$) est du même ordre de grandeur que celles des éléments diagonaux Σ_{11} et Σ_{33} .

Il nous a semblé intéressant de tenter d'appliquer la méthode des pas logarithmiques (M. P. L.) [22] pour éviter ces « expédients ». Par analogie avec la méthode de Fadini [22], nous sommes partis de la solution de non-couplage :

$$\Sigma_N = \Sigma_D = (G^{-1})_D^{-1} \Delta = G_D \Delta \quad (11)$$

N. B. : Les notations sont identiques à celles utilisées en [22].

Puis, nous avons fait varier les éléments extradiagonaux de la matrice G^{-1} par pas logarithmiques pour corriger au fur et à mesure la matrice Σ .

Les valeurs calculées pour σ et u après cent pas logarithmiques figurent dans les colonnes « M. P. L. Cyvin » des tableaux II à V et II bis à V bis. Seuls, les résultats obtenus pour GeCl_4 sont satisfaisants aussi bien à 0 qu'à 298° K. Pour CCl_4 à 0° K, $u_{\text{C-Cl}}$ est trop grand. Pour SiCl_4 à 0° K, σ_r et $u_{\text{Si-Cl}}$ sont trop grands tandis que σ_α et $\sigma'_{\alpha\alpha}$ sont trop petits. Pour CCl_4 à 298° K, σ_r et $u_{\text{C-Cl}}$ sont trop grands. Pour SiCl_4 à 298° K, σ_r , $u_{\text{Si-Cl}}$ et $u_{\text{C-Cl}}$ sont trop grands. Pour TiCl_4 à 0° K, on trouve des éléments Σ infiniment grands et donc aberrants. A 298° K, on arrive à des σ dont l'ordre

de grandeur est plus raisonnable. Cependant, σ_r et σ_α sont trop petits et σ_{rr} est beaucoup trop grand en valeur absolue. De plus, $\sigma_{r\alpha}$ et $\sigma'_{\alpha\alpha}$ sont positifs alors qu'ils devraient être négatifs. u_{Ti-Cl} et $\mu_{Cl...Cl}$, enfin, sont anormalement élevés.

Ces résultats, caractérisés par leur *incohérence* en comparaison de ceux obtenus par « M. M. L XII », semblaient devoir condamner l'emploi de la M. P. L. Or, il suffit de réécrire (10) sous la *forme modifiée* mais équivalente :

$$| G\Sigma^{-1} - \Delta_r^{-1}E | = 0 \quad (12)$$

pour que la M. P. L. s'applique de façon cohérente. Notons que l'équation modifiée (12) ressemble davantage à l'équation de Wilson [23] que l'équation de Cyvin originale (10) puisqu'il y apparaît la matrice G et non la G^{-1} . Nous remplaçons donc (11) par la relation équivalente :

$$\Sigma_N^{-1} = \Sigma_D^{-1} = G_D^{-1}\Delta^{-1} \quad (13)$$

et nous faisons varier les éléments extradiagonaux de la matrice G par pas logarithmiques (ainsi, l'analogie avec la M. P. L. appliquée dans le cadre de l'équation de Wilson devient totale) ce qui nous permet de corriger au fur et à mesure la matrice Σ^{-1} . Nous inversons la matrice Σ^{-1} obtenue après le dernier pas : la matrice Σ résultante doit être voisine de l'unique matrice Σ correspondant à la réalité physique.

Les valeurs calculées dans ces conditions pour σ et u après cent pas logarithmiques figurent dans les colonnes « M. P. L. Cyvin m. (modifiée) » des tableaux II à V et II *bis* à V *bis*. On constate qu'il y a bon accord entre les A. C. M. σ ainsi obtenues et celles calculées par la « M. M. L XII », aussi bien à 0 qu'à 298° K. De même, les A. M. V. « calculées » sont voisines des A. M. V. « observées ».

Remarque : On peut se demander pourquoi la M. P. L. échoue lorsqu'on fait varier par pas les éléments extra-diagonaux de la matrice G^{-1} . Ce point mérite une étude approfondie qui est actuellement en cours. Nous pensons cependant que c'est dû, en partie tout au moins, à ce que les éléments extra-diagonaux de G^{-1} sont *beaucoup plus grands* que ceux de G . Il se pourrait donc qu'il faille utiliser un nombre de pas très supérieur à cent.

IV. Déblocage.

La M. M. L XII ou la M. P. L. Cyvin m. conduisent aux éléments de la matrice Σ dans le cadre du C. F. V. G. Nous en avons déduit les A.C.M. σ en généralisant le procédé de « déblocage » [22].

D'après Cyvin [3], on a :

$$U\Sigma'\hat{U} = \Sigma \neq \quad (14)$$

La matrice $\mathbf{U}$ a déjà été précisée ailleurs (cf. (18) de la réf. [22]). Les éléments de Σ' se déduisant de ceux de $\mathbf{F}'$ (cf. (20) de la réf. [22]) en remplaçant les f par σ , les produits $(r_e f)$ par $\left(\frac{1}{r_e} \sigma\right)$ et les produits $(r_e^2 f)$ par $\left(\frac{1}{r_e^2} \sigma\right)$, tout en conservant les mêmes indices ($r, rr, \alpha, \alpha\alpha, ' \alpha\alpha, r\alpha$ et $' r \alpha$). $\Sigma^{\neq}$ est une matrice « diagonales par blocs » dont la matrice Σ définie au § II constitue une des sous-matrices.

Les éléments de $\Sigma^{\neq}$ se disposent comme ceux des matrices $\mathbf{G}^{\neq}$ et $\mathbf{F}^{\neq}$ (cf. (19) de la réf. [22]). A partir des éléments de Σ , on reconstitue aisément $\Sigma^{\neq}$ et il est ainsi possible de calculer le jeu complet des A. C. M. σ du C.F.V.G. grâce à :

$$\Sigma' = \tilde{\mathbf{U}} \Sigma^{\neq} \mathbf{U} \quad (15)$$

V. Conclusion.

En conclusion, on ne calcule une matrice d'amplitude carrée moyenne complète et voisine de celle unique, Σ correspondant à la réalité physique que si l'on applique la M. M. L en adoptant comme matrice $\mathbf{F}$ celle obtenue par la M. P. L. dans le cadre du C. F. V. G. A ce point de vue également, la M. P. L. appliquée à la résolution de l'équation séculaire de Wilson présente donc un intérêt indéniable.

Par ailleurs, nous avons adapté la M. P. L. suivie d'un « déblocage » de manière à permettre la résolution de l'équation séculaire de Cyvin dans le cadre du C. F. V. G. sans faire aucune approximation injustifiable : il est ainsi possible de calculer la matrice Σ ainsi que l'ensemble des A.C.M. σ . Notre méthode présente le grand avantage d'éviter le calcul des matrices $\mathbf{F}$ aussi bien que $\mathbf{L}$. Elle a été appliquée au cas particulier de molécules tétraédriques mais sa généralisation est aisée.

Enfin, nous avons montré que la comparaison entre A. M. V. « calculées » et « observées » constitue un test moins sûr que l'étude du couplage ou celui des ordres de liaison [21] lorsqu'il s'agit de décider si un C. F. simplifié est acceptable ou non du point de vue physique.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement M. D. ALLAB, Directeur de l'Institut d'Études Nucléaires d'Alger ainsi que M. J. POUGET, Directeur du Centre de Calcul, de nous avoir facilité l'accès à l'ordinateur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. S. BARTLELL, L. O. BROCKWAY et R. H. SCHWENDEMAN, *J. Chem. Phys.*, t. 23, 1955, p. 1854.
- [2] M. BURGARD, D. E. S., Strasbourg, 1967.
- [3] S. J. CYVIN, *Acta polytechn. Scand.*, t. 279, 1960, p. 1.
- [4] M. L. DELWAULLE, F. FRANÇOIS, M. B. DELHAYE-BUISSET et M. DELHAYE, *J. Phys. Radium*, t. 15, 1954, p. 206.
- [5] I. L. KARLE et J. KARLE, *J. Chem. Phys.*, t. 17, 1949, p. 1052.
- [6] J. KARLE et I. L. KARLE, *J. Chem. Phys.*, t. 18, 1950, p. 957.
- [7] M. J. F. LEROY, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1968.
- [8] Y. MORINO, WATANABE et MIZUSHIMA, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, t. 39, 1942, p. 348.
- [9] Y. MORINO, K. KUCHITSU et T. SHIMANOUCI, *J. Chem. Phys.*, t. 20, 1952, p. 726.
- [10] Y. MORINO, K. KUCHITSU, A. TAKAHASHI et K. MAEDA, *J. Chem. Phys.*, t. 21, 1953, p. 1927.
- [11] Y. MORINO, Y. NAKAMURA et T. IJIMA, *J. Chem. Phys.*, t. 32, 1960, p. 643.
- [12] Y. MORINO, Y. MURATA, T. ITO et J. NAKAMURA, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 17, suppl. B-II, 1962, p. 37.
- [13] Y. MORINO et Y. MURATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, t. 38, 1965, p. 104.
- [14] Y. MORINO et H. UEHARA, *J. Chem. Phys.*, t. 45, 1966, p. 4543.
- [15] A. MÜLLER et G. NAGARAJAN, *Z. Chem.*, t. 7, 1967, p. 35.
- [16] G. NAGARAJAN, *Indian J. Physics*, t. 38, 1964, p. 289.
- [17] G. NAGARAJAN, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 73, 1964, p. 799.
- [18] G. NAGARAJAN, *Acta Phys. Austriaca*, t. 21, 1966, p. 20.
- [19] G. NAGARAJAN et T. A. HARIHARAN, *Acta Phys. Austriaca*, t. 21, 1966, p. 366.
- [20] S. SUNDARAM, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, t. 32, 1962, p. 219.
- [21] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *C. R. Acad. Sci.*, t. 270 C, 1970, p. 2081 et t. 271 p. 5.
- [22] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, p. 4248.
- [23] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Min.*, t. 7, 1970, p. 1135.
- [24] E. B. WILSON, Jr., *J. Chem. Phys.*, t. 7, 1939, p. 1047 et t. 9, 1941, p. 76.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II-1

MATRICES G, F ET Σ RELATIVES AUX MOLECULES XY_3Z_2

DE SYMETRIE D_{3h}

Ce chapitre a été publié dans les Comptes Rendus, C, t. 271, p. 1010, (1971)

Les matrices $\mathbf{G}$, $\mathbf{F}$ et Σ nécessaires au calcul des constantes de force f et des amplitudes moyennes de vibration u dans le cadre de la méthode des pas logarithmiques sont indiquées pour des molécules XY_3Z_2 de symétrie D_{3h} .

Pour les molécules XY_3Z_2 trigonales bipyramidales de symétrie D_{3h} , il se trouve de nombreuses erreurs (*) dans les matrices *énergie cinétique* $\mathbf{G}$ publiées et les approximations concernant les matrices *énergie potentielle* $\mathbf{F}$ et *amplitude carrée moyenne* Σ sont contradictoires (*). Nous avons donc

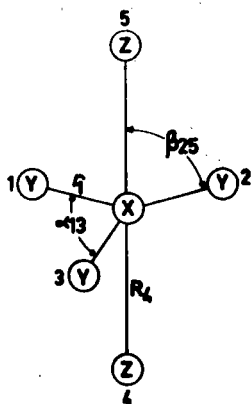


Figure.

repris la détermination de ces matrices en vue de les utiliser dans le cadre de la méthode des pas logarithmiques [(*) à (*)].

Nous n'indiquons que les résultats en faisant ressortir les analogies formelles existant entre les matrices $\mathbf{G}'$, $\mathbf{F}'$ et Σ' , $\mathbf{G}^*$, $\mathbf{F}^*$ et Σ^* et enfin entre $\mathbf{G}$, $\mathbf{F}$ et Σ [notations habituelles, cf. (*) à (*)].

Les éléments des matrices $\mathbf{G}'$, $\mathbf{F}'$ et Σ' symétriques 14×14 se disposent comme l'indique le « tableau » 1. Pour le numérotage des coordonats et les notations des coordonnées internes, on se reportera à la figure.

Les expressions des éléments de $\mathbf{G}'$ et $\mathbf{F}'$ figurent dans le tableau 2 :

- μ_X, μ_Y, μ_Z : inverses des masses des atomes X, Y et Z respectivement;
- r_e : distance internucléaire d'équilibre X — Y;
- $\rho = r_e/R_e$ avec R_e , distance internucléaire d'équilibre X — Z.

Remarque. — Les expressions des éléments de Σ' se déduisent de celles de $\mathbf{F}'$ en remplaçant les f par des σ , $(r_e f)$ par $((1/r_e)\sigma)$ et $(r_e^2 f)$ par $((1/r_e^2)\sigma)$, les indices restant inchangés.

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \beta_{14}$	$\Delta \beta_{15}$	$\Delta \beta_{24}$	$\Delta \beta_{25}$	$\Delta \beta_{34}$	$\Delta \beta_{35}$
Δr_1	A	C	C	E	E	F	F	J	H	H	K	K	K	K
Δr_2		A	C	E	E	F	J	F	K	K	H	H	K	K
Δr_3			A	E	E	J	F	F	K	K	K	K	H	H
Δr_4				B	D	G	G	G	I	L	I	L	I	L
Δr_5					B	G	G	G	L	I	L	I	L	I
$\Delta \alpha_{12}$						H	O	O	S	S	S	S	T	T
$\Delta \alpha_{13}$							H	O	S	S	T	T	S	S
$\Delta \alpha_{23}$								H	T	T	S	S	S	S
$\Delta \beta_{14}$									N	R	P	Q	P	Q
$\Delta \beta_{15}$										N	Q	P	Q	P
$\Delta \beta_{24}$											N	R	P	Q
$\Delta \beta_{25}$												N	Q	P
$\Delta \beta_{34}$													N	R
$\Delta \beta_{35}$														N

SYM.

« TABLEAU » 1.

	G'	F'
A	$G_r = u_X + u_Y$	f_r
B	$G_R = u_X + u_Z$	f_R
C	$G_{rr} = -u_X/2$	f_{rr}
D	$G_{RR} = -u_X$	f_{RR}
E	$G_{rR} = 0$	f_{rR}
F	$G_{ra} = -(1/r_e)(\sqrt{3}u_X/2)$	$r_e f_{ra}$
G	$G_{Ra} = 0$	$r_e f_{Ra}$
H	$G_{rB} = -(1/r_e)(\rho u_X)$	$r_e f_{rB}$
I	$G_{RB} = -(1/r_e)(u_X)$	$r_e f_{RB}$
J	$G'_{ra} = (1/r_e)(\sqrt{3}u_X)$	$r_e f'_{ra}$
K	$G'_{rB} = (1/r_e)(\rho u_X/2)$	$r_e f'_{rB}$
L	$G'_{RB} = (1/r_e)(u_X)$	$r_e f'_{RB}$
M	$G_a = (1/r_e^2)(3u_X + 2u_Y)$	$r_e^2 f_a$
N	$G_B = (1/r_e^2)((1 + \rho^2)u_X + u_Y + \rho^2 u_Z)$	$r_e^2 f_B$
O	$G_{aa} = -(1/r_e^2)((3u_X/2) + u_Y)$	$r_e^2 f_{aa}$
P	$G_{BB} = (1/r_e^2)((1 - (\rho^2/2))u_X - (\rho^2 u_Z/2))$	$r_e^2 f_{BB}$
Q	$G'_{BB} = -(1/r_e^2)((1 + (\rho^2/2))u_X)$	$r_e^2 f'_{BB}$
R	$G''_{BB} = -(1/r_e^2)((1 - \rho^2)u_X + u_Y)$	$r_e^2 f''_{BB}$
S	$G_{aB} = (1/r_e^2)(\rho \sqrt{3}u_X/2)$	$r_e^2 f_{aB}$
T	$G'_{aB} = -(1/r_e^2)(\rho \sqrt{3}u_X)$	$r_e^2 f'_{aB}$

TABLEAU 2.

Ainsi le champ de forces de valence généralisé (C. F. V. G.) conduit à 20 constantes de force f et à 20 amplitudes carrées moyennes σ : leurs définitions se déduisent des tableaux 1 et 2.

A	A	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	B	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	B	-B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	C	-C	C	-C	C	-C
2C	-C	-C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	-C	-C	2C	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	2D	2D	-D	-D	-D	-D
0	0	0	0	0	0	0	0	2D	-2D	-D	D	-D	D
0	0	0	0	0	A	A	A	0	0	0	0	0	0
0	B	-B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	-B	B	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E	E	-E	-E
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E	-E	-E	E
0	0	0	0	0	0	0	0	C	C	C	C	C	C

« TABLEAU » 3.

11 12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33 34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
55 56 57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66 67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0†	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SYM.													
55 56 57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66 67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0†	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

« TABLEAU » 4.

La matrice orthogonale U s'écrit comme l'indique le « tableau » 3 avec $A = 1/\sqrt{3}$, $B = 1/\sqrt{2}$, $C = 1/\sqrt{6}$, $D = 1/\sqrt{12}$ et $E = 1/2$.

Les éléments des matrices 14×14 G^* , F^* et Σ^* diagonales par blocs se disposent comme indiqué dans le « tableau » 4. Les éléments 11, 12 et 22 se rapportent aux vibrations normales $\nu_1(A'_1)$ et $\nu_2(A'_1)$, les éléments 33, 34 et 44 à $\nu_3(A'_1)$ et $\nu_4(A'_1)$, les éléments 55, 56, 57, 66, 67 et 77 à $\nu_5(E')$, $\nu_6(E')$ et $\nu_7(E')$, enfin, l'élément 88 à $\nu_8(E'')$. Les deux « 0† » sont des éléments

nuls dus à l'existence de deux conditions de redondance liant les coordonnées internes d'angle. Les expressions des éléments des matrices G^* et F^* figurent dans le tableau 5.

	G	F
11	$G_r + 2G_{rr}$	$f_r + 2f_{rr}$
12	$\sqrt{6}G_{rR}$	$\sqrt{6}f_{rR}$
22	$G_R + G_{RR}$	$f_R + f_{RR}$
33	$G_R - G_{RR}$	$f_R - f_{RR}$
34	$\sqrt{3}(G_{RB} - G'_{RB})$	$r_e[\sqrt{3}(f_{RB} - f'_{RB})]$
44	$G_\beta + 2G_{\beta\beta} - 2G'_{\beta\beta} - G''_{\beta\beta}$	$r_e^2[f_\beta + 2f_{\beta\beta} - 2f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta}]$
55	$G_r - G_{rr}$	$f_r - f_{rr}$
56	$-(G_{ra} - G'_{ra})$	$-r_e(f_{ra} - f'_{ra})$
57	$\sqrt{2}(G_{r\beta} - G'_{r\beta})$	$r_e[\sqrt{2}(f_{r\beta} - f'_{r\beta})]$
66	$G_\alpha - G_{\alpha\alpha}$	$r_e^2(f_\alpha - f_{\alpha\alpha})$
67	$-\sqrt{2}(G_{\alpha\beta} - G'_{\alpha\beta})$	$-r_e^2[\sqrt{2}(f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta})]$
77	$G_\beta - G_{\beta\beta} - G'_{\beta\beta} + G''_{\beta\beta}$	$r_e^2(f_\beta - f_{\beta\beta} - f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta})$
88	$G_\beta - G_{\beta\beta} + G'_{\beta\beta} - G''_{\beta\beta}$	$r_e^2(f_\beta - f_{\beta\beta} + f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$

TABLEAU 5.

Remarques :

— Les éléments de Σ^* se déduisent de ceux de F^* comme les éléments de Σ' se déduisent de ceux de F' .

— La sous-matrice 8×8 dans le coin supérieur gauche du «tableau» 4 indique la manière dont se disposent les éléments des matrices G , F et Σ .

(¹) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4248.

(²) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1007.

(³) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopiya* (U. R. S. S.), t 32, 1970, p. 492.

(⁴) E. J. L. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MACCORDICK, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, p. 1747.

CHAPITRE II-2

GENERALIZED VALENCE FORCE FIELD FORCE CONSTANTS AND MEAN-SQUARE
AMPLITUDES OF VIBRATION OF SOME TRIGONAL BIPYRAMIDAL XY_5 MOLECULES
CALCULATED BY THE LOGARITHMIC STEPS METHOD

Ce chapitre a été publié dans le Journal of Chemical Society (A), p. 1747, (1971)

Normal-co-ordinate analysis has been carried out for some reputedly trigonal bipyramidal XY_5 molecules such as PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , VF_5 , MoF_5 , PCl_5 , and $SbCl_5$. Complete sets of stretching, bending, and interaction force constants and mean-square amplitudes have been calculated from the generalized valence force field using the logarithmic steps method followed by blocking off. For SbF_5 and MoF_5 , it is found that previous band assignments, and even the molecular symmetry should be revised. Examination of the stretching force constants and mean amplitudes of vibration shows that in the molecules of D_{3h} symmetry the axial bonds are longer than the equatorial and that the relative deviation between axial and equatorial bond lengths increases when for a given halide, the size of the central atom decreases, and when for a given central atom X, the size of the ligand atoms increases. The values for bond lengths derived from the stretching force constants using Badger's rule are in good agreement with those obtained by electron diffraction methods. The equatorial bond orders (according to Siebert) are significantly greater than the axial ones. Since, for symmetry reasons, axial π -bonding is necessarily stronger than equatorial π -bonding, a large difference will result in the nature of the respective σ -bonding. This π -bonding, which arises from the nephelauxetic effect and back-donation, is more pronounced in the fluorides than in the chlorides.

The structure of XY_5 molecules having D_{3h} symmetry has been described by Pauling¹ in terms of a resonant hybrid model which suggests equal equatorial and axial bond lengths. However, theoretical valence-bond considerations² imply that the axial bonds should be the shorter. This view is further supported by other workers,³⁻⁵ who emphasized that the axial bonds have more pronounced π character.

On the other hand, it has been pointed out^{6,7} that a measure of bond strength is given more accurately by the magnitude of the overlap integral which is found by calculation to be greater for the equatorial bonds. This implies, on the contrary, that the axial bonds are longer than their equatorial counterparts. Evidence for the latter interpretation is provided both by a consideration of bond strengths in terms of Mulliken's overlap populations⁸ and Gillespie's theory of repulsion between electron pairs in the valence shell of the central atom.⁵

Further, Garrick's electrostatic theory,⁹ although old, can lead to predictions of a fine degree of accuracy. Let us consider that (i) r_X and r_Y are the respective ionic radii of X^{5+} and Y^- in a molecule XY_5 assumed to be purely ionic and (ii) r_e and R_e are the respective equilibrium bond lengths of the equatorial and axial bonds. Two cases* may then be considered:

$$(A) \text{ If } r_X + r_Y > \sqrt{2}r_Y, r_e = R_e = r_X + r_Y \quad (1)$$

$$(B) \text{ If } (2/\sqrt{3})r_Y < r_X + r_Y < \sqrt{2}r_Y, r_e = r_X + r_Y \quad (2)$$

$$\text{and } R_e = (4r_Y^2 - r_e^2)^{1/2} \quad (3)$$

* Case (C) where $r_X + r_Y \leq (2/\sqrt{3})r_Y$, is not of interest in the present discussion.

¹ L. Pauling, 'The Nature of the Chemical Bond,' 3rd edn., Cornell University Press, Ithaca, 1961.

² G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 196.

³ G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 188.

⁴ R. R. Holmes, R. P. Carter, jun., and G. E. Peterson, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1748.

If the central ion X^{5+} is very large [case (A)], $r_e = R_e$, as in equation (1). However, case (B) is more common and from equations (2) and (3) it can be inferred that the axial bonds are generally the longer ones. Further, if for decreasing size of the central ion the ligands Y- remain unchanged, or, conversely, if for a given central ion the size of the ligand atoms increases, then the relative deviation of length $\Delta r/r = (R_e - r_e)/r_e$ between the axial and equatorial bonds increases.

It is interesting to test such contradictory theoretical predictions in the light of experimental electron diffraction data obtained for XY_5 molecules in the vapour phase. The presence of D_{3h} symmetry can be clearly confirmed by X-ray diffraction techniques. Moreover, the mean X-Y bond length and the mean amplitude of vibration can easily be calculated, but it is difficult to detect variations in their values arising from differences in bond type.¹⁰⁻¹³ From data given in the literature,⁵ values of $\rho = (r_e/R_e)$ generally lie between 0.89 and 0.95. Thus, axial bonds are again found to be longer than equatorial bonds.

We think, it is useful to base calculations largely on the stretching force constants and, to a lesser extent, on the mean amplitude of vibration (MAV) of the axial and equatorial bonds. Although there is at present no rigorously valid law which relates bond length to force constant, it is certain that Badger's rule¹⁴ serves as a

⁵ R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.*, 1963, 4672.

⁶ D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1954, 332.

⁷ F. A. Cotton, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 228.

⁸ P. C. Van der Voorn, K. F. Purcell, and R. S. Drago, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3457.

⁹ F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, 1932, **14**, 914.

¹⁰ K. W. Hansen and L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1775.

¹¹ G. V. Romanov and V. P. Spiridonov, *Zhur. struct. Khim.*, 1967, **8**, 159.

¹² V. P. Spiridonov and G. V. Romanov, *Vestnik. Moskov. Univ.*, 1968, **23**, 10.

¹³ G. V. Romanov and V. P. Spiridonov, *Izvest. sibirsk. Otdel. Akad. Nauk, Ser. khim. Nauk*, 1968, **1**, 126.

¹⁴ R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 128.

good approximation. The latter relationship implies that the axial bond length will be greater than the equatorial if the force constant f_R of the axial bond is smaller than the constant f_r of the equatorial bond and *vice versa*. Moreover, Badger's rule leads to the expressions.

$$\Delta f/f = -3\Delta r/(r - d_{ij}) \quad (4)$$

and $(f_R - f_r)/f_r = -3(R_e - r_e)/(r_e - d_{ij}) \quad (5)$

where d_{ij} is a constant which appears in Badger's equation. Since d_{ij} is always smaller than r_e it is generally true that

$$|\Delta r/(r_e - d_{ij})| \gg |\Delta r/r_e| \quad (6)$$

It follows that the absolute value of the relative deviation between the axial stretching force constant f_R and the equatorial force constant f_r is significantly greater than the three-fold relative deviation between the axial and equatorial bond lengths. A particularly interesting consequence of this fact is that even a small difference between the respective bond lengths will lead to an appreciably greater difference between the stretching force constants.

Similarly, if we combine Badger's rule with the expression for the MAV of a diatomic molecule, we obtain a different empirical rule¹⁰ from which it can be inferred that the axial bond is longer than the equatorial one when the MAV u_R of the axial bond is greater than that of the equatorial bond and the converse. Moreover, at 0 K it can be stated that

$$\Delta u/u = (\frac{1}{3})\Delta r/(r - d_{ij}) = -(\frac{1}{3})\Delta f/f \quad (7)$$

It might appear at first from this equation that it would be more interesting to consider f than u , since the absolute value of a relative change in u represents only one quarter of that of a corresponding change in f at 0 K. Nevertheless, $(\Delta u/u)_{0\text{ K}}$ and, *a fortiori*, $(\Delta u/u)_{298\text{ K}}$ (the ratio $\Delta u/u$ increases with temperature), will always remain of the same order of magnitude as $\Delta r/r$ or will even be somewhat greater.

Although a large number of calculations of force constants^{8,15-26} and MAV²⁶⁻³³ for XY_5 molecules of D_{3h} symmetry have been published, it is necessary to reconsider these computations here for the following reasons.

(i) The number of published articles (using the usual notations³⁴⁻³⁶) based on erroneous G -matrices^{18,20-22,27-29,37,38} is almost as great as that based on the exact G -matrix.^{8,15-17,19,23-26,30-33}

(ii) In principle, the number of experimental normal frequencies of a molecule is insufficient to permit determination of the complete potential energy F -matrix (usual notations³⁴⁻³⁶) of the generalized valence force field (GVFF). Various simplifications, mostly arbitrary in nature, have been suggested. Some authors calculate an F -matrix which is incomplete because some^{8,18,20,25,32,39,40} or all^{22,32,33} of the off-diagonal elements are neglected; others introduce arbitrary relationships between the diagonal elements in an attempt to determine certain off-diagonal elements.²² Various workers calculate directly a limited number of force constants of the GVFF, *e.g.*, 4—6 constants^{15-17,19} (f_r , f_R , f_a , f_b and often f_{rr} and f_{RR}). However, this method ignores entirely the remaining 14—16 interaction force constants. Others^{21,23,24} adopt a Urey-Bradley force field (UBFF) which incorporates only 4—6 constants and is based on the assumption that $F' = -0.1 F$ (usual notations). The limitations imposed by this latter relationship have been pointed out elsewhere.³⁵ In some instances, where calculation yields only unrealistic force constants, some authors use 'chemical intuition' in transferring force constants for associated structural types (*e.g.* tetrahedral $X'Y_4$ and octahedral $X''Y_6$ molecules^{41,42}) to the case of the XY_5 trigonal bipyramidal structure.

(iii) The remarks made concerning the F -matrix apply also for the mean-square amplitude Σ -matrix (using the usual notations³⁴⁻³⁶) and the methods used to compute Σ are also arbitrary. Some workers^{32,33} start with the previously calculated incomplete F -matrices and apply Morino's L -matrix method.³⁴ Others employ Cyvin's method³⁴ and neglect part^{27-29,31} or all³⁰ of the off-diagonal elements of the Σ -matrix. A further

¹⁵ A. Maccoll, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, 1946, **60**, 133.

¹⁶ H. Siebert, *Z. anorg. Chem.*, 1951, **265**, 303.

¹⁷ J. K. Wilmshurst and H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 661.

¹⁸ P. C. Haarhoff and C. W. F. T. Pistorius, *Z. Naturforsch.*, 1959, **14a**, 972.

¹⁹ J. K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectroscopy*, 1960, **5**, 343.

²⁰ G. Nagarajan, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1963, **72**, 563.

²¹ M. Radhakrishnan, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1963, **1**, 437.

²² G. N. Krynanuw, C. W. F. T. Pistorius, and M. C. Pistorius, *Z. phys. Chem.*, N.F., 1964, **43**, 213.

²³ R. A. Condrate and K. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, **39**, 1108.

²⁴ H. H. Claassen and H. Selig, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 4039.

²⁵ L. C. Hoskins and R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 2402.

²⁶ B. Vizi, J. Brunvoll, and A. Müller, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 1279.

²⁷ G. Nagarajan, *Indian J. Phys.*, 1964, **38**, 289.

²⁸ G. Nagarajan, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1964, **2**, 278.

²⁹ G. Nagarajan, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1966, **4**, 151.

³⁰ A. Müller and G. Nagarajan, *Z. Chem.*, 1967, **7**, 35.

³¹ G. Nagarajan and J. R. Durig, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, 1967, **36**, 334.

³² J. Brunvoll, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 473.

³³ S. J. Cyvin and J. Brunvoll, *J. Mol. Structure*, 1969, **3**, 151.

³⁴ E. Wendling and S. Mahmoudi, *Rev. Chim. minérale*, 1970, **7**, 1007, 1135.

³⁵ E. Wendling and S. Mahmoudi, *Bull. Soc. chim. France*, 1970, **4248**, *ibid.*, 1971, **3**.

³⁶ E. Wendling and S. Mahmoudi, *Optics and Spectroscopy*, *t 32*, 1972, *p. 492*.

³⁷ J. S. Ziomek and C. B. Mast, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 862.

³⁸ J. S. Ziomek, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1001.

³⁹ R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 3724.

⁴⁰ R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 3730.

⁴¹ I. R. Beattie, T. Gilson, K. Livingston, and (in part), V. Fawcett, and G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 712.

⁴² I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, and D. J. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 4269.

possibility consists in neglecting the off-diagonal elements as long as real values can be obtained for the diagonal elements.³¹ When imaginary values are found, the off-diagonal elements can be calculated using the Torkington-Larnaudie method.³⁶

(iv) As Condrate and Nakamoto have shown²³ for PF_5 , SbF_5 , PCl_5 , and SbCl_5 , numerous normal-co-ordinate analyses are based on erroneous band assignments. Using the available data and normal-co-ordinate analysis with the help of a Urey-Bradley force field, these authors have worked out a set of the most plausible assignments.

In view of these reasons, it is not surprising that published data for force constants and MAV are frequently incoherent. For example, the following values have been suggested for the constant f_r in PCl_5 : 2.05,¹⁶ 2.892,¹⁷ 2.564,¹⁸ 4.963,²² 2.307,⁸ 2.10,²³ 2.714,⁴¹ and 2.806 mdyne $\text{\AA}^{-1}$ (this work). For u_r and u_R in AsF_5 , the values 0.0438 and 0.0459 $\text{\AA}^{31}$ and later 0.0386 and 0.0410 $\text{\AA}^{33}$ have been suggested. For VF_5 , one finds 0.0482 and 0.0429 $\text{\AA}^{30}$ as well as 0.0405 and 0.0431 $\text{\AA}^{26}$. Although the literature values for f_r are generally higher than for f_R it has been suggested that $u_r < u_R$ for some molecules but that $u_r > u_R$ for others.

It would therefore appear worthwhile to recalculate the GVFF force constants and the mean-square amplitudes of vibration, especially when the logarithmic steps method (LSM) is used followed by 'blocking off'. This new method recalls Fadini's progressive coupling procedure ('Kopplungsstufenverfahren') and its usefulness has been demonstrated elsewhere.³⁴⁻³⁶ In this way, it is possible to calculate a complete set of force constants and mean-square amplitudes (including interaction constants) using only normal frequencies and without having to rely on arbitrary assumptions.

In the present work, we shall consider the seven classical XY_5 trigonal bipyramidal molecules PF_5 (g, liq), SbF_5 (liq), PCl_5 (g) (dissolved in CS_2 or C_6H_6), SbCl_5 (g, liq), AsF_5 (g, liq), VF_5 (g, liq) and MoF_5 (liq). For the first four compounds, the band assignments made by Condrate and Nakamoto²³ are employed. For AsF_5 , VF_5 , and MoF_5 , we have used the assignments given in refs. 25, 24, and 43.

Procedure of Calculation of the GVFF Force Constants and Mean-square Amplitudes of Vibration.—The notations used in this context are similar to those employed in previous papers³⁴⁻³⁶ and will not be defined here.

Owing to errors in many of the G -matrices published and the occurrence of contradictory approximations in the F - and Σ -matrices, we have undertaken a complete recalculation of the elements involved. The results will be given elsewhere.* The numbering of the ligands and the notation for the internal co-ordinates can be seen from the figure.†

The elements of the 14×14 blocked out diagonal

* See E. Wendling and S. Mahmoudi, *Compt. rend., C*, t. 272, p. 1010, (1971)

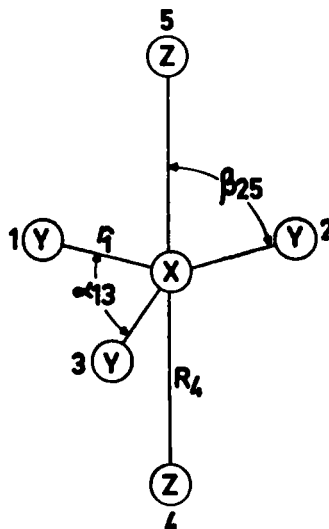
† μ_X , μ_Y , and μ_Z denote respectively the reciprocal masses of the atoms X, Y, and Z.

G^* -, F^* -, and Σ^* -matrices³⁴⁻³⁶ take the form shown in (8).

The various elements are assigned as follows: 11, 12 and 22 refer to the normal vibrations $\nu_1(A'_1)$ and $\nu_2(A'_1)$; 33, 34, and 44 to $\nu_3(A''_2)$ and $\nu_4(A''_2)$; 55, 56, 57, 66, 67, and 77 to $\nu_5(E')$, $\nu_6(E')$, and $\nu_7(E')$; and 88 to $\nu_8(E'')$. The two '0†' terms are zero elements due to the existence of two conditions of redundancy relating the internal angle co-ordinates.

The 8×8 sub-matrix shown in the upper left-hand corner of (8) indicates the distribution of the G -, F -, and Σ -matrix elements.

The elements 88 of the F - and Σ^{-1} -matrices can be calculated directly. Since $G_{12} = 0$, the same holds for elements 11 and 12. However, for elements 33, 34, and 44, and 55, 56, 57, 66, 67, and 77, we have used



Labeling system of internal co-ordinates for XY_5 -molecules

the LSM, choosing 150 logarithmic steps without post-iterations. Further details concerning the LSM and the subsequent blocking-off procedure may be found in refs. 34-36.

At first sight, it may not appear possible to calculate the F - and Σ -matrices and hence derive values (by blocking off) for f_r , f_R , $u_r = \sigma_r^\dagger$ and $u_R = \sigma_R^\dagger$ without knowing the bond lengths r_e and R_e or at least their ratio ρ . However, it can be shown that ρ will be of minimum influence when it is close to or equal to unity. We have accordingly calculated the F -matrix by assigning to ρ values of 0.6-1.4, since this range will certainly contain the experimental value. Under these conditions the following results are found. (i) The elements F_{11} , F_{12} , F_{22} , F_{33} , F_{34} , and F_{44} are rigorously independent of ρ . (ii) F_{55} , F_{56} , and F_{66} vary to the extent of several ten thousandths mdyne $\text{\AA}^{-1}$ at the most.

‡ T. J. Ouellette, C. T. Ratcliffe, and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2351.

equatorial bonds must be decidedly shorter than the axial ones. In Table 4, the relative deviations $\Delta f/f$ and $\Delta u/u$ are given for 0 and 298 K. As predicted by equation (7), $|\Delta u/u|$ is always much smaller than $|\Delta f/f|$. A remarkable consequence of the data given in Table 4, however, is that a decrease in size of the central

equatorial bonds also increases. Our calculation of force constants and MAV therefore fully confirms the predictions of Garrick's electrostatic model.⁹ In Table 5, values for r_e and R_e have been calculated from our constants f_r and f_R using Badger's rule.¹⁴ Where possible, the calculated and experimental bond lengths

TABLE 1
Force constants (in mdyne Å⁻¹) and equatorial and axial bond orders in XY₅ molecules

	PF ₅	AsF ₅	SbF ₅	SbF ₅ ¹	SbF ₅ ²	VF ₅	MoF ₅	PCl ₅	PCl ₅ ¹	PCl ₅ ²	SbCl ₅	NbCl ₅
f_r	6.3219	5.4727	5.3786	4.6464	4.7145	4.9898	5.1106	2.8063	2.8302	2.7548	2.3826	3.2221
f_R	4.4680	4.5066	4.7482	.7390	1.6982	3.9706	4.5255	1.5292	2.3047	2.1898	1.9291	1.9146
f_{rr}	.5748	.2707	.1960	.1667	.1327	.3984	.5677	.2181	.2061	.2520	.1323	.1617
f_{RR}	.1169	.1070	.3066	.0411	1.0003	.1673	1.0064	-.0735	.9377	.6696	.0394	.7176
f_{ra}	.0596	.0057	.0008	.0098	.0008	.0030	-.0002	.0518	.0969	.0574	.0028	.0949
f_{rB}	.0476	.0018	.0004	.0005	.0004	.0088	.0030	.0158	.0165	.0160	.0016	.0165
f_{RB}	.1583	.0208	.0015	.0059	.0059	.0201	.0554	.1216	.0295	.1292	.0054	.0696
f'_{ra}	-.1192	-.0114	-.0016	-.0196	-.0016	-.0060	.0005	-.1036	-.1938	-.1148	-.0056	-.1897
f'_{rB}	-.0238	-.0009	-.0002	-.0003	-.0002	-.0044	-.0015	-.0079	-.0082	-.0080	-.0008	-.0082
f'_a	.4964	.2644	.1469	.5181	.1459	.1412	.1215	.2235	.3468	.2384	.1061	.5805
f'_B	.6330	.2933	.1024	.1067	.1068	.2734	.4768	.2732	.2148	.2514	.1012	.1821
f''_{aa}	-.2482	-.1322	-.0735	-.2590	-.0730	-.0706	-.0608	-.1118	-.1734	-.1192	-.0531	-.2903
f''_{BB}	-.0370	.0084	-.0045	-.0042	-.0043	-.0396	.0371	-.0111	-.0657	.0012	-.0096	.0262
f''_{rB}	-.1280	-.0378	-.0133	-.0143	-.0143	-.0385	-.1239	-.0202	.0347	-.0325	-.0101	-.1078
f''_{RB}	-.3029	-.2344	-.0668	-.0696	-.0696	-.1172	-.3033	-.2106	-.1527	-.1889	-.0618	-.0189
f'''_{aa}	-.0064	-.0002	-.0001	.0000	-.0001	-.0031	-.0026	-.0016	-.0016	-.0016	-.0002	-.0019
f'''_{rB}	.0127	.0004	.0001	.0001	.0001	.0062	.0052	.0031	.0032	.0031	.0004	.0039
N_r	1.31	1.24	1.48	1.31	1.33	1.27	1.43	1.09	1.10	1.07	1.22	1.60
N_R	.99	1.06	1.33	.33	.60	1.06	1.29	.68	.93	.90	1.03	1.05

TABLE 2
Mean-square amplitudes (Å²) and mean amplitudes of vibration (Å) of equatorial and axial bonds in XY₅ molecules at 0 K

0°K	PF ₅	AsF ₅	SbF ₅	SbF ₅ ¹	SbF ₅ ²	VF ₅	MoF ₅	PCl ₅	PCl ₅ ¹	PCl ₅ ²	SbCl ₅	NbCl ₅
σ_r	.0016448	.0014808	.0013990	.0015297	.0014951	.0016638	.0015010	.0020492	.0020508	.0020954	.0016815	.0014925
σ_R	.0010421	.0016170	.0014867	.0038175	.0030407	.0018091	.0016110	.0024971	.0024504	.0025209	.0018306	.0020722
σ_{rr}	-.0002794	-.0001352	-.0000816	-.0000998	-.0000825	-.0002149	-.0001566	-.0004312	-.0004220	-.0004458	-.0001729	-.0001692
σ_{RR}	-.0004558	-.0002350	-.0001664	-.0004568	-.0012336	-.0003498	-.0003489	-.0008960	-.0012436	-.0012358	-.0002818	-.0007328
σ_{ra}	-.0002940	-.0000536	-.0000109	-.0000537	-.0000127	-.0000760	-.0000070	-.0005902	-.0006631	-.0006174	-.0000740	-.0002752
σ_{rB}	-.0003091	-.0000552	-.0000158	-.0000275	-.0000176	-.0001174	-.0000290	-.0006049	-.0006199	-.0006218	-.0000846	-.0001777
σ_{RB}	-.0004534	-.0001197	-.0000239	-.0002515	-.0002515	-.0001923	-.0001680	-.0010530	-.0008639	-.0011303	-.0001276	-.0005102
σ'_{ra}	.0005879	.0001073	.0000210	.0001074	.0000253	.0001520	.0000140	.0011805	.0013263	.0012349	.0001480	.0005504
σ'_{rB}	.0001546	.0000276	.0000079	.0000138	.0000088	.0000587	.0000145	.0003025	.0003099	.0003109	.0000423	.0000889
σ'_a	.0048656	.0059909	.0079244	.0041087	.0079438	.0085343	.0089149	.0040880	.0053449	.0059962	.0070149	.0033888
σ'_B	.0050875	.0082110	.0121360	.0119227	.0118727	.0071127	.0057046	.0072633	.0077796	.0075028	.0088863	.0084159
σ''_{aa}	-.0024328	-.0029954	-.0039622	-.0020543	-.0039719	-.0042671	-.0044574	-.0030440	-.0026725	-.0029981	-.0035075	-.0016944
σ''_{BB}	-.0009949	-.0025472	-.0033056	-.0032867	-.0032617	-.0014922	-.0016650	-.0011845	-.0007697	-.0012071	-.0021945	-.0024986
σ''_{rB}	-.0010462	-.0019571	-.0023682	-.0023129	-.0022879	-.0012869	-.0008955	-.0024802	-.0029486	-.0024761	-.0018306	.0004557
σ''_{RB}	-.0010053	.0007976	-.0007891	-.0007235	-.0007735	-.0015544	-.0005836	.0000661	-.0003429	-.0001405	-.0008360	-.0043300
σ'''_{aa}	.0002290	.0000382	.0000218	.0000091	.0000222	.0002613	.0002150	.0004428	.0004564	.0004533	.0000719	.0001279
σ'''_{rB}	-.0004579	-.0000763	-.0000436	-.0000182	-.0000443	-.0005226	-.0004300	-.0008856	-.0009129	-.0009066	-.0001438	-.0002557
u_r	.0406	.0385	.0374	.0391	.0387	.0408	.0387	.0455	.0453	.0458	.0410	.0386
u_R	.0429	.0402	.0386	.0418	.0551	.0425	.0401	.0519	.0495	.0502	.0428	.0455

atom, X, in a given halide (e.g., SbF₅ → PF₅ or SbCl₅ → PCl₅) leads to an increase in the absolute values of the relative deviations $|\Delta f/f|$ and $|\Delta u/u|$. The same is true when the size of the ligand Y increases with respect to a given central atom (e.g., PF₅ → PCl₅ or SbF₅ → SbCl₅). It then follows from equations (4), (6), and (7) that the relative deviation $\Delta r/r$ between the axial and

are compared. As in the case of octahedral XY₆ molecules,³⁶ they agree satisfactorily, particularly for VF₅, PCl₅, and SbCl₅. For PF₅ the agreement is fair. In any event, these results confirm both the force constants used and the validity of Badger's rule as applied to polyatomic molecules.

In addition to expression (15), one can predict two

TABLE 3

Mean-square amplitudes ($\text{\AA}^2$) and mean amplitudes of vibration ($\text{\AA}$) of equatorial and axial bonds in XY_6 molecules at 298 K

298°K	PF ₅	AsF ₅	SbF ₅	SbF ₃	SbF ₂ ⁺	VF ₅	MoF ₅	PCl ₅	PCl ₃	PCl ₂ ⁺	SbCl ₅	NbCl ₅
σ_F^2	.0016325	.0015182	.0014630	.0016212	.0015842	.0016829	.0015582	.0023427	.0023689	.0023895	.0022224	.0018367
σ_R^2	.0019408	.0017083	.0015785	.00664385	.0045439	.0019139	.0017339	.0038763	.0030329	.0033526	.0026233	.0032209
σ_{FF}^2	-.0002618	-.0001177	-.0000738	-.0000901	-.0000717	-.0001849	-.0001521	-.0003563	-.0003692	-.0003629	-.0001517	-.0001594
σ_{RR}^2	-.0004223	-.0001958	-.0001311	-.0004699	-.0023645	-.0002909	-.0003842	-.0004776	-.0014024	-.0013501	-.0001642	-.0012929
σ_{FR}^2	-.0002504	-.0000356	-.0000073	-.0000378	-.0000082	-.0000462	-.0000012	-.0004919	-.0006019	-.0005241	-.0000479	-.0002640
σ_F	.0002591	.0000397	.0000115	.0000208	.0000126	.00000872	.0000232	.0005327	.0005772	.0005559	.0000679	.0001599
σ_R	.0004332	.0000920	.0000162	.0002340	.0002340	.0001483	.0001508	.0011855	.0008330	.0013278	.0001008	.0007073
σ_F^{eq}	.0005008	.0000716	.0000145	.0000756	.0000164	.0000924	.0000024	.0009838	.0012037	.0010483	.0000958	.0005281
σ_F^{ax}	.0001295	.0000199	.0000057	.0000104	.0000063	.0000036	.0000116	.0002664	.0002886	.0002773	.0000339	.0000800
σ_R^{eq}	.0055452	.0005090	.0140410	.0049794	.0141273	.0147074	.0167730	.0096896	.0070954	.0092474	.0181247	.0042882
σ_R^{ax}	.0067587	.0209707	.0393743	.0379849	.0378184	.0126714	.0095910	.0205699	.0231462	.0211753	.0366612	.0286251
σ_{FR}^{eq}	-.0027726	-.0042545	-.0070205	-.0024697	-.0070636	-.0073537	-.0083865	-.0048448	-.0035677	-.0046237	-.0090624	-.0021441
σ_{FR}^{ax}	-.0017025	-.0003803	-.0137862	-.0132734	-.0132302	-.0031974	-.0034119	-.0069568	-.0046459	-.0071206	-.0118097	-.0114883
σ_{RR}^{eq}	-.0019570	-.0075509	-.0123082	-.0117806	-.0117373	-.0030857	-.0022655	-.0080716	-.0105178	-.0079850	-.0116221	.0056417
σ_{RR}^{ax}	-.0002397	.0108916	.0127145	.0122032	.0121167	-.0001051	.0017640	.0094868	.0071811	.0089360	.0102024	-.0169320
σ_{FR}^{eq}	.0001835	.0000319	.0000226	.0000057	.0000293	.0002643	.0003960	.0003890	.0003985	.0001033	.0000959	.0000959
σ_{FR}^{ax}	-.0003671	-.0000638	-.0000452	-.0000114	-.0000458	-.0005985	-.0005287	-.0007920	-.0007780	-.0007969	-.0002066	-.0001917
u_F	.0407	.0390	.0382	.0403	.0398	.0410	.0393	.0484	.0487	.0489	.0471	.0429
u_R	.0441	.0413	.0397	.0402	.0474	.0437	.0416	.0623	.0551	.0579	.0512	.0568

TABLE 4

Relative differences (%) between: stretching force constants of axial and equatorial bonds, mean amplitudes of vibration of axial and equatorial bonds (at 0 and 298 K), axial and equatorial bond orders, and mean amplitudes of vibration at 0 and 298 K

Molecules	$10^3(f_R - f_e)/f_e$	$10^3(u_R - u_e)/u_e$		$10^3(N_R - N_e)/N_e$	$10^3(u_{R00} - u_{e0})/u_{e00}$	
		0 K	298 K		eq. bonds	ax. bonds
PF_6	-29.3	+5.7	+8.4	-24.1	+0.25	+2.7
AsF_6	-17.7	+4.4	+5.9	-14.3	+1.3	+2.7
SbF_6	-11.7	+3.2	+3.9	-9.6	+2.1	+2.8
VF_6	-20.4	+4.2	+6.6	-16.6	+0.49	+2.7
MoF_6	-11.5	+3.6	+5.3	-9.4	+2.0	+3.6
PCl_5	-45.5	+14.1	+28.7	-37.5	+6.0	+16.7
SbCl_5	-19.0	+4.4	+8.7	-15.4	+13.0	+16.4

TABLE 5

Comparison of bending force constants f_β and f_α , of interaction force constants f_{RR} to f_{rr} , and of calculated with experimental bond-lengths using Badger's rule

Molecules	$f_\beta > f_\alpha$	$f_{RR} < f_{rr}$	Calc. r_e and R_e ($\text{\AA}$)	Exptl. mean bond length ($\text{\AA}$)	Exptl. r_e and R_e ($\text{\AA}$)
PF_6	Yes	Yes	{ 1.56 1.64	1.54 ± 0.03 • 1.57 ± 0.02 •	{ 1.534 ± 0.004 • 1.577 ± 0.005 • 1.60 • 1.60 •
				1.551 ± 0.001 •	
				1.55 ± 0.01 •	
AsF_6	Yes	Yes	{ 1.67 1.71	$\approx 1.74 \pm 0.01$ (extr.)	{ 2.31 ± 0.06 • 2.43 ± 0.06 • 2.29 • 2.34 •
SbF_6	No	No	{ 1.78 1.81		
VF_6	Yes	Yes	{ 1.69 1.74	1.71 ± 0.01 •	{ 2.04 ± 0.06 • 2.19 ± 0.06 • 2.02 • 2.14 •
MoF_6	Yes	No	{ 1.79 1.82		
PCl_5	Yes	Yes	{ 2.00 2.17	2.06 ± 0.01 •	{ 2.31 ± 0.06 • 2.43 ± 0.06 • 2.29 • 2.34 •
SbCl_5	Yes	Yes	{ 2.29 2.35		

• Chem. Soc. Special Publ., No 11, 1958. • Ref. 10. • Ref. 11. • Ref. 31. • Ref. 33. • Ref. 25. • Ref. 13. • M. Ronault, Ann. Physique, 1940, 14, 78. • S. M. Ohlberg, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 811.

other inequalities relating the force constants of XY_5 trigonal bipyramidal molecules. According to Gillespie's theory,⁵ an axial electron-pair interacts with three equatorial pairs at angles of 90° , whereas an equatorial pair interacts with only two axial pairs at 90° and two other equatorial pairs at 120° . Since $R_e > r_e$, an axial pair is subject to a greater repulsion than an equatorial pair and this leads to the inequality

$$f_\beta > f_\alpha \quad (17)$$

Moreover, the interaction constants f_{rr} and f_{RR} of the GVFF are equivalent to the repulsive force constants F_{rr} and F_{RR} of the UBFF. The latter constants follow the trends predicted by the 6-12 Lennard-Jones potential;²³ their values increase progressively as the bond lengths decrease. It is reasonable to assume that the same applies for f_{rr} and f_{RR} . From geometric considerations, it can be shown that if $R_e \geq r_e$, the distance $Y_{eq} \cdots Y_{eq}$ is always shorter than $Y_{ax} \cdots Y_{ax}$. It follows, therefore, that

$$f_{rr} > f_{RR} \quad (18)$$

It can be seen from Table 5 that the predicted inequalities (17) and (18) hold conjointly for five of the seven reputedly trigonal bipyramidal molecules, SbF_5 and MoF_5 * constituting an exception. We shall show that expressions (17) and (18) must necessarily be true when the molecule under consideration really possesses D_{3h} symmetry and when the band assignments are correct. Proof of this is furnished by calculating f and σ for two particular cases, of which the first concerns niobium pentachloride. The i.r. and Raman spectra of this pentahalide in the solid state and in solution (carbon disulphide,⁴⁴ carbon tetrachloride, and cyclohexane) were previously always interpreted in terms of 'approximate' D_{3h} symmetry, whereas it is now well established that the compound is dimeric.^{12,45,46} In the second case, calculations are purposely performed for SbF_5 and PCl_5 using published band assignments which have recently been shown²³ to be in error. The erroneous assignments, corresponding to molecules designated as SbF_5' , SbF_5'' , PCl_5' , and PCl_5'' have been taken from refs. 47, 48, 17, and 49.

Such calculations show that for the five molecular models SbF_5' , SbF_5'' , PCl_5' , PCl_5'' , and $NbCl_5$, expressions (17) and (18) are never satisfied conjointly. Further, these computations may lead to bond lengths which are either unrealistic ($R_e = 12.9 \text{ \AA}$ for SbF_5') or incompatible with experimental values ($R_e = 2.05 \text{ \AA}$ and $2.06 \text{ \AA}$ for PCl_5' and PCl_5''). Similarly, unreasonable values are found for the relative deviations $\Delta f/f$ and $\Delta u/u$ for SbF_5' , SbF_5'' , and $NbCl_5$.

* From Table 1, for which $\rho = 1$, $f_\beta < f_\alpha$ for $SbCl_5$ and SbF_5 . In fact, it is sufficient [equation (14)] that $\rho \leq 0.95$ in order that $f_\beta > f_\alpha$ in the case of $SbCl_5$ and that $\rho \leq 0.63$ in order that $f_\beta > f_\alpha$ in the case of SbF_5 . For $SbCl_5$, it is reasonable to assume that ρ is of the order of 0.95 (see introduction). Hence, by assigning the true value to ρ , we have $f_\beta > f_\alpha$ as given in Table 5. On the other hand, if SbF_5 has D_{3h} symmetry, it is not likely that ρ will be ≤ 0.63 . Thus, expression (17) obviously does not hold for SbF_5 .

For SbF_5 , the band assignment in D_{3h} symmetry made by Condrate and Nakamoto²³ was justified by normal-co-ordinate analysis using a UBFF. Besides, this method appears to account for all the observed spectral bands and permits assignment either to overtones or to combination bands as the case may be. Nevertheless, either some of the assignments must be erroneous or else SbF_5 does not possess D_{3h} symmetry. It is noteworthy that Beattie *et al.*⁵⁰ have recently proposed a *cis*-fluorine-bridged tetrameric structure for $SbF_5(\text{liq})$. Similarly, it would appear to us that the band assignment or symmetry designation (D_{3h} ⁴³) for $MoF_5(\text{liq})$ should be revised.

The equatorial and axial bond orders N_r and N_R , calculated from Siebert's most recent formula [expression (3) in ref. 51], are included in Table 1. As shown in Table 4, the relative deviation between axial and equatorial bond order varies with $\Delta f/f$ and is of the same order of magnitude. This is reasonable, because Siebert's more recent formula is equivalent, to a first approximation, to the older formula $N_{r \text{ or } R} = f_{r \text{ or } R}/f_1$, where f_1 is a constant which depends only on the nature of X and Y.

For all molecules of D_{3h} symmetry, it is seen that

$$(N_r = N_{eq.\sigma} + N_{eq.\pi}) > (N_R = N_{ax.\sigma} + N_{ax.\pi}) \quad (19)$$

Consequently, if we admit that in the absence of π -bonding $N_{eq.\sigma} = N_{ax.\sigma} = 1$, then $N_{eq.\pi} > N_{ax.\pi}$ and this is obviously at variance with the conclusions drawn from symmetry considerations³⁻⁵ or ^{19F} n.m.r. data.⁴ According to these results

$$N_{ax.\pi} > N_{eq.\pi} \quad (20)$$

In fact, expressions (19) and (20) are only compatible when it is admitted that

$$N_{ax.\sigma} < N_{eq.\sigma} - (N_r - N_R) \quad (21)$$

It would therefore seem tempting to extend the hypothesis suggested¹⁶ for PCl_5 to other XY_5 molecules of D_{3h} symmetry; the bond order $N_{eq.\sigma}$ would then be 1 while $N_{ax.\sigma}$ would be 0.5 owing to mesomerism of the type $Y-X^+-Y \longleftrightarrow Y-X+Y^-$. The two limiting forms



contain one purely covalent axial σ -bond of order 1 and one purely ionic axial bond of order zero. This results in the value $\frac{1}{2}$ for $N_{ax.\sigma}$ in the axial bonds of the actual molecule, which is reasonable, since, in PCl_5

⁴⁴ J. Gaunt and J. B. Ainscough, *Spectrochim. Acta*, 1957, **10**, 52.

⁴⁵ R. D. Werder, R. A. Frey, and Hs. H. Günthard, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4159.

⁴⁶ R. A. Walton and B. J. Brisdon, *Spectrochim. Acta*, 1967, **23A**, 2489.

⁴⁷ J. Gaunt and J. B. Ainscough, *Spectrochim. Acta*, 1957, **10**, 57.

⁴⁸ K. Dehnicke and J. Weidlein, *Z. anorg. Chem.*, 1963, **323**, 267.

⁴⁹ M. J. Taylor and L. A. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1963, 4670.

⁵⁰ I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, and D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 958.

⁵¹ E. Wendling and S. Mahmoudi, *Compt. rend., C*, 1970, **271**, 5.

for example, $N_{ax.\sigma}$ must be <0.59 [according to expression (21)] if we set $N_{eq.\sigma} = 1$.

Nevertheless, this result may be merely a semblance of reality which serves to account for the large difference in the nature of the equatorial and axial σ -bonding. In terms of a valence-bond description, this implies that the orbital hybridisation in equatorial bonds is fundamentally different from that in axial bonds; for example, the equatorial bonds could be largely sp_xp_y in character, whilst the axial bonds could be principally of the $p_zd_{z^2}$ type.^{5,41,42} In fact, this difference in bond type is shown indirectly in Table 4 by the calculated relative decrease in μ with decreasing temperature (from 298—0 K).^{*} For equatorial bonds the rate of decrease in μ increases significantly with the period to which the central atom belongs (this also occurs for octahedral molecules³⁹), whereas for axial bonds this rate is constant for a given ligand.

If it is assumed, to a first approximation, that $N_{eq.\sigma} = 1$ and $N_{ax.\sigma} = 0.5$, it is found that the increments $N_{eq.\pi}$ and $N_{ax.\pi}$ increase on passing from a phosphorus halide to the corresponding antimony halide. As in the case of tetrahedral⁵¹ XY_4 and octahedral³⁸ XY_6 molecules, this variation can be interpreted both in terms of the nephelauxetic effect and the back-donation $p_\pi \rightarrow d_\pi$, and even $p_\pi \rightarrow 5f_\pi$ in the case of antimony. Similarly, $N_{eq.\pi}$ and $N_{ax.\pi}$ increase from a given chloro-derivative to the corresponding fluoride. In the latter instance however, this increase is due solely to the nephelauxetic effect,⁵¹ and is consistent with ^{35}Cl quadrupole resonance data,⁴ which is said to show $d_\pi-p_\pi$ bonding to be more pronounced in P-F than in P-Cl bonds.

Table 6 shows that the equatorial bond orders of the XY_5 type molecules are closely similar to the tetrahedral $X'F_4$ bond orders,⁵¹ whereas the corresponding

axial bond orders resemble the values found for the octahedral $X''F_6$ molecules.³⁸ From an empirical standpoint, this similarity would seem to justify the 'transfer' of force constants carried out by certain authors.^{41,42} Unfortunately, insufficient data are available for the determination of the existence of the same analogy for the chlorides [$N_{(\text{SiCl}_4)} = 1.23$ and $N_{(\text{PCl}_5)} = 1.09$; $N_{(\text{SnCl}_4)} = 1.29$ and $N_{(\text{SbCl}_5)} = 1.22$].

TABLE 6

Comparison of bond orders in molecules of the type XF_5 , $X'F_4$, and $X''F_6$

SiF_5	PF_5	SF_6
1.39 -----	eq. 1.31	
	ax. 0.99 -----	1.03
GeF_4	AsF_5	SeF_6
1.27 -----	eq. 1.24	
	ax. 1.06 -----	1.08
$\text{SnF}_4?$	$\text{SbF}_5?$	TeF_6
>1.5 -----	eq. 1.48	
	ax. 1.33 -----	1.37

It is interesting to compare the general valence and Urey-Bradley force fields. The simple UBFF does not account sufficiently for the bending modes, and Condrate and Nakamoto,²³ after several trials, introduced a constant $H_{\alpha\beta}$ (similar to the constant $f_{\alpha\beta}$ of the GVFF) which considerably improves the agreement between the observed and calculated frequencies. However, for the molecules PF_5 , SbF_5 , PCl_5 , and SbCl_5 which they studied²³ with the aid of this improved UBFF, the stretching force constants K_r and K_R are always significantly lower than the respective values of f_r and f_R obtained with the GVFF. Thus, increases in bond order due to the nephelauxetic effect and back-donation are masked partially or perhaps even completely. This disadvantage also arises when Urey-Bradley force fields are used in the analysis of tetrahedral XY_4 ⁵¹ and octahedral XY_6 ³⁸ molecules.

* As for the octahedral molecules,³⁸ the rate of decrease is higher for the chlorides than for the fluorides. At the bonding level, it is always higher for axial bonds than for equatorial ones.

CHAPITRE II-3

SOLUTION OF THE SECULAR EQUATIONS OF WILSON AND CYVIN

BY THE METHOD OF LOGARITHMIC STEPS

APPLICATION TO XY_6 HALOGEN COMPLEXES WITH O_h SYMMETRY

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

*Ce chapitre a été publié dans Optica I Spektroskopia, t. 32, p. 492, (1972)
|traduction anglaise : Optics and Spectroscopy, t. 32, p. 257, (1972)|*

A method of logarithmic steps is proposed that permits the calculation of a complete set of force constants and a complete set of mean-square vibrational amplitudes, without using other experimental data than the values of the normal frequencies. This method has been successfully applied to sixteen XY_6 octahedral groups. The force constants of the generalized valency force field considerably exceed the values obtained within the framework of Urey-Bradley force fields.

1. INTRODUCTION

We recently proposed a method for calculating molecular force fields—the method of logarithmic steps (MLS) with deblocking [1, 2], which enables one to eliminate the use of arbitrary hypotheses within the framework of the so-called generalized valency force field [3, 5, 17-22, 25] (GVFF). This method, which is close to Fadini's [4], has three important advantages in comparison with Fadini's method; these have been set forth in [2].

We recall that the MLS enables one (1) to solve the Wilson secular equation

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

(for symbols, see [1]) and to compute a complete $\bar{F}$ matrix that is close to the unique matrix having physical meaning; (2) to solve the modified Cyvin secular equation

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

(for symbols, see [2]) and to calculate a complete Σ matrix that is close to the unique matrix having physical meaning.

Deblocking enables one to determine a complete set of force constants f as well as a complete set of mean-square amplitudes σ of the GVFF.

The MLS requires no arbitrary hypotheses or additional experimental data. The method has proved satisfactory for $n = 2$ (n is the number of normal frequencies of the same symmetry type) in the case of XY_4 tetrahedral groups [1, 2].

The purpose of the present study is to apply the MLS to XY_6 groups with O_h symmetry.

We selected sixteen groups for which six fundamental frequencies were known from the literature. For eleven neutral hexafluorides, the frequencies proposed by Pistorius [5] were used; for PtF_6 , the frequencies chosen by Claassen [6] were employed. For the five anions, we used the frequencies found by Nagarajan [7].

2. CALCULATION OF THE FORCE CONSTANTS IN THE GVFF FRAMEWORK

The symbols that we have employed agree with those used in [1, 2].

The G and $\bar{F}$ matrices are diagonal by blocks, and their elements are arranged like the elements of a six-dimensional (6×6) matrix. These correspond to the frequencies of the $\nu_1(A_g)$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_3(T_{2g})$, $\nu_4(T_{2g})$, $\nu_5(T_{1g})$, and $\nu_6(T_{1g})$ vibrations.

For any XY_6 (O_h) group, the harmonic potential function V of the GVFF is defined by the formula

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

where $\bar{R}$ is a column matrix of the internal coordinates ($\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5, \Delta r_6, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{31}, \Delta \alpha_{45}, \Delta \alpha_{56}, \Delta \alpha_{61}, \Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{21}, \Delta \alpha_{35}, \Delta \alpha_{46}, \Delta \alpha_{51}$ and $\Delta \alpha_{62}$) (for the numbering of the coordinates and their symbols, see the figure), R is the transposed $\bar{R}$ matrix, and F' is the Claassen matrix [6]. Their elements are formed from eleven force constants: $f_r[f_d]$, $f_\alpha[f_\alpha]$, $f_{rr}[f_{dd}]$, $f'_{rr}[\delta]$, $f_{\alpha\alpha}[\kappa]$, $f'_{\alpha\alpha}[\epsilon]$, $f''_{\alpha\alpha}[\gamma]$, $f_{r\alpha}[f_{d\alpha}]$, $f_{\tau\alpha}[\tau]$, and $f''_{r\alpha}[\rho]$. These symbols differ from Claassen's symbols [6] (the latter are written in brackets); we have used similar symbols when studying T_d groups [2].

Pistorius has given clear definitions of these force constants. (We have replaced Pistorius' index d by the index r .) He has also presented expressions for the elements of the $\bar{F}$ and G matrices. However, for the sake of rigor [6], the elements F_{44} , F_{55} , and F_{66} should be multiplied by r_e^2 (r_e is the $X-Y$ equilibrium distance) and F_{34} by r_e . Analogously, G_{44} , G_{55} , and G_{66} should be divided by r_e^2 and G_{34} by r_e .

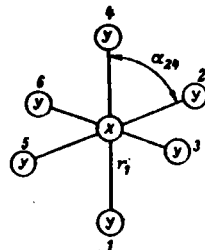
The elements F_{11} , F_{22} , F_{55} , and F_{66} are computed directly. The elements F_{33} , F_{34} , and F_{44} were computed by us using 150 logarithmic steps (without postiterations [2], which did not appear necessary).

Starting from the elements of the $\bar{F}$ matrix, we can construct the F^* matrix [1, 2], taking into account the supplementary conditions connecting the internal angular coordinates.

The $\bar{F}^*$ matrix and thus the complete set of GVFF force constants are computed by the deblocking method according to the formula

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

where $\bar{U}$ is the orthogonal matrix of the symmetry coefficients and U is its transposed matrix.



Set of internal coordinate symbols for molecules of type XY_6 .

Table 1. Force Constants (in mdyne $\times \text{\AA}^{-1}$) and Bond Orders N for XY_6 Octahedral Molecules

Compounds	f_r	f_{rr}	f'_{rr}	$f_{rs} = -f'_{rs}$	f_s	$f_{ss} = -f'_{ss}$	f'_{ss}	f''_{ss}	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	0.0821	-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
PuBr_6^{--}	1.650	0.0530	0.1554	0.0063	0.0809	-0.0006	-0.0277	-0.0255	1.00

The calculated force constants (in mdyne $\times \text{\AA}^{-1}$) are presented in Table 1. We note that the optimal variances s [1, 2] lie between 10^{-6} and $10^{-9} (\text{cm}^{-1})^2$.

Furthermore, three supplementary relations exist on account of symmetry: $f'_{r\alpha} = 0$, $f_{r\alpha} = f'_{\alpha\alpha}$, and $f_{\alpha\alpha} = f''_{\alpha\alpha}$.

3. DISCUSSION OF RESULTS

Unfortunately, the force constants f_r are at present the only ones whose physical meaning we understand. For the fluorides of the elements of main group VI as well as for those of subgroup VI, f_r varies irregularly (SF_6 4.96, SeF_6 4.76, TeF_6 4.99, MoF_6 4.73, WF_6 5.12, UF_6 3.77).

Actually these irregularities are not a consequence of erroneous interpretation of the spectra; they are even natural, since they enable us, by means of the values of f_r , to predict X-Y bond lengths with high precision according to Badger's rule [8] (Table 2).

In addition, it was noted that f_r varies equally irregularly in the series WF_6 , ReF_6 , IrF_6 , and PtF_6 , the central elements of which belong to the same period. Hence it follows that study of the constants f_r does not allow us to calculate the bond order N according to Siebert [9, 10]. These orders are presented in the last column of Table 1.

The orders N vary far more regularly than the constants f_r ; N increases from top to bottom for the fluorides of group VI. A regularity was also noticed for subgroup VI from MoF_6 to WF_6 , and, although $f_r(\text{UF}_6) \ll f_r(\text{WF}_6)$, the bond orders of these two fluorides are practically the same. For similar compounds whose central elements belong to the same period, N increases from right to left ($\text{WF}_6 - \text{ReF}_6 - \text{IrF}_6 - \text{PtF}_6$; $\text{UF}_6 - \text{NpF}_6 - \text{PuF}_6$; $\text{PdCl}_6^{--} - \text{SnCl}_6^{--}$).

We note that, for all the neutral fluorides studied, N is considerably greater than unity. This strengthening of the bond relative to the $d^2sp^3 \sigma$ bond of simple covalency may be interpreted, as in the case of the XY_6 groups [10], by invoking two effects: the nephelauxetic effect and the effect of back bonding.

If we compare the f_r constants of the GVFF with the same constants K obtained for a Urey-Bradley field, we note that the K constants are considerably smaller than f_r for the eleven neutral hexafluorides [11-13] as well as for the five anionic groups [3, 11, 14, 39-42].

On the other hand, if we compare our f_r values with the values obtained by Siebert [9] by the Fadini method [4], we should note that the MLS and the Fadini method lead to similar results. This can be seen from Table 3, where the F matrix elements of a two-dimensional block (2×2) (T_{10}) obtained by the MLS and the Fadini method are compared for SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , and WF_6 .

In this table are also found the elements F_{33} , F_{34}/r_e , and F_{44}/r_e^2 obtained by Abramowitz and Levin [15, 16], who used the Coriolis coupling constants as well as the normal frequencies. The values obtained by Abramowitz should, at least in principle, be very close to the real values. The correspondences between our data and Abramowitz' data are good for the case of SF_6 and WF_6 and satisfactory for SeF_6 and TeF_6 . However, it should be noted that certain interpretations of Abramowitz and Levin have been disputed by Ruoff [43]. Thus it may be considered that the MLS method leads to quite exact results.

Table 2. X-Y Bond Lengths in XY_6 Octahedral Molecules. Comparison of Values Obtained by Badger's Method and by the Diffraction Method

Molecules	r_e , calculated $\text{\AA}$	r_e , experimental $\text{\AA}$
SF_6	1.62	$\left\{ \begin{array}{l} 1.56 \pm 0.02 [30] \\ 1.58 \pm 0.03 [31] \end{array} \right.$
SeF_6	1.70	$\left\{ \begin{array}{l} 1.67 \pm 0.03 [30] \\ 1.70 \pm 0.03 [31] \end{array} \right.$
TeF_6	1.80	$\left\{ \begin{array}{l} 1.82 \pm 0.04 [30] \\ 1.84 \pm 0.03 [31] \\ 1.824 \pm 0.004 [32] \end{array} \right.$
WF_6	1.87	$\left\{ \begin{array}{l} 1.833 \pm 0.008 [30] \\ 1.830 \pm 0.008 [31] \end{array} \right.$
IrF_6	1.88	$\left\{ \begin{array}{l} 1.833 \pm 0.008 [30] \\ 1.830 \pm 0.008 [31] \end{array} \right.$
UF_6	2.03	$\left\{ \begin{array}{l} 1.996 \pm 0.008 [30] \\ 1.999 \pm 0.008 [31] \end{array} \right.$
SnCl_6^{--}	2.47	from 2.39 to 2.45 [30]

Table 3. Comparison of the Force Constants Found by the Method of Logarithmic Steps, by the Fadini Method, and by the Abramowitz Method, Computed from the Coriolis Constants

Compound	F_{33}	F_{34}/r_e	F_{44}/r_e^2	Reference
SF_6	4.59	-0.70	1.12	Our data
	4.68	-0.74	1.10	Fadini [37]
	4.75 ± 0.15	-0.74 ± 0.03	1.10 ± 0.03	Abramowitz [15]
SeF_6	4.37	-0.11	0.68	Our data
	4.39	-0.12	0.68	Fadini [37]
	4.88 ± 0.10	-0.44 ± 0.03	0.64 ± 0.01	Abramowitz [16]
TeF_6	4.79	-0.02	0.41	Our data
	4.78	-0.01	0.41	Fadini [37]
	4.98 ± 0.10	-0.24 ± 0.05	0.40 ± 0.05	Abramowitz [15]
WF_6	4.67	-0.005	0.28	Our data
	4.68	-0.01	0.28	Fadini [37]
	4.68 ± 0.68	-0.03 ± 0.04	0.28 ± 0.01	Abramowitz [16]

The numerical values of the constants in Table 1 that we have considered enable us also to judge the validity of the simplifications proposed in the literature [3, 5, 17-22, 38]. We recall that, among the eleven force constants, f_r , f_{α} , f_{rr} , and $f_{r\alpha}$ differ considerably from zero, in our opinion, and in order to find them it was necessary to neglect five constants out of seven. Other authors [18] have excluded only four constants and have proposed a proportional relationship for f_{rr} and $f_{r\alpha}$. According to Table 1, neither of these simplifications is well founded. The same may also be said of the simplification proposed by Claassen [6], in which he used $f_{r\alpha} - f_{rd} = 0.03 \text{ mdyne} \times \text{\AA}^{-1}$ for each octahedral group. According to Table 1, the value of $f_{r\alpha} - f_{rd}$ comes to 0.352, 0.055, 0.0094, 0.0088, 0.0024, and 0.0006 mdyne $\times \text{\AA}^{-1}$ for SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , MoF_6 , WF_6 , and UF_6 , respectively. Thus $f_{r\alpha} - f_{rd}$ decreases considerably as the mass of the central atom decreases [sic] for fluorides of the elements of main group VI as well as of subgroup VI.

4. CALCULATION OF THE MEAN-SQUARE AMPLITUDES AND AVERAGE VIBRATION AMPLITUDES IN THE GVFF FRAMEWORK

The symbols used agree with [1]. The elements of the Σ and Σ' matrices are arranged like the elements of the $\bar{F}$ and $\bar{F}'$ matrices, respectively. The expressions for the elements of Σ and Σ' as functions of the eleven mean-square amplitudes σ are derived from the expressions for the elements of $\bar{F}$ and $\bar{F}'$, respectively, all f 's being replaced by σ 's; multiplication by (r_e^2) is replaced by $(1/r_e^2)$ and the product $(r_e^2 f)$ by $(1/r_e^2 \sigma)$. The indices remain unchanged.

The elements Σ_{11} , Σ_{22} , Σ_{55} , and Σ_{66} are computed directly. For the elements Σ_{33} , Σ_{34} , and Σ_{44} , it is another matter. Sundaram [23] neglects the nondiagonal element Σ_{34} . (Our calculations show that this simplification is not always well founded.) Nagarajan [24] makes use of an analogous simplification, with the exception of cases that are quite frequently encountered: neglecting Σ_{34} , he obtains imaginary diagonal elements. In this case [7, 19, 24-26], he computes Σ_{33} , Σ_{44} , and Σ_{34} by the Torkington-Larnaudie method of progressive rigidity [27, 28]. Other authors [29-31, 44] have adopted the Müller method, which is identical to the Torkington-Larnaudie method. However, as is shown in Table 4, the average vibrational amplitudes u_{X-Y} computed by Nagarajan [26] and by means of the Müller method [21, 29, 32, 38] differ markedly from one another.

As for the average vibration amplitudes determined by electron diffraction [36], they are too imprecise (they vary

with the wavelength of the electrons used) to be compared with the other data.

It appeared interesting to us to perform a calculation of the elements Σ_{33} , Σ_{34} , and Σ_{44} using the MLS, which satisfied us completely for the XY_4 tetrahedral groups [1]. We used 150 logarithmic steps without postiterations.

The computed values of all σ 's in $\text{\AA}^2$ and of all u 's in $\text{\AA}$ ($u = \sqrt{\sigma_r}$) are presented in Tables 5 (0 K) and 6 (298 K). Three relationships follow from the molecular symmetry: $\sigma_{r\alpha} = 0$, $\sigma_{r\alpha} = -\sigma_{r\alpha}'$, and $\sigma_{\alpha\alpha} = -\sigma_{\alpha\alpha}'$.

We note that the u 's computed at 298 K for TeF_6 and UF_6 agree quite exactly with those determined by Seip [33, 34] with high precision (Table 4). On the other hand, our results agree with those obtained by the Müller method. As for the data obtained by Nagarajan [26], they appear erroneous from our viewpoint.

In contrast to the force constants f_r or the bond orders, the u 's vary only slightly in a series of comparable groupings (for example, in the series of neutral hexafluorides and in the series of complex anions of chlorine). If we consider all the u 's computed by Awasthi and Mehta [29, 30] for WCl_6 , $SnCl_6^{--}$, $TiCl_6^{--}$, UCl_6^{--} , $SnBr_6^{--}$, and $TiBr_6^{--}$ and by Nagarajan [25] for PtF_6 , we come to the following conclusions (these conclusions must be taken with some caution because of the lack of numerical data): u increases when F is replaced by Cl and Br (for example, PtF_6^{--} , $PtCl_6^{--}$, $PtBr_6^{--}$, $SnCl_6^{--}$, $SnBr_6^{--}$, $TiCl_6^{--}$, $TiBr_6^{--}$, WF_6 , WCl_6) at 298 K; at 0 K, the reverse phenomenon is observed (Table 5, [30]); u increases slightly when we go from neutral halogen-containing groupings to anionic groupings containing the same halogens (for example, the neutral fluorides $\rightarrow PtF_6^{--}$, $WCl_6 \rightarrow$ the chlorine-containing anion from Table 6); the degree of decrease of u on going from 298 K to 0 K depends first on the nature of the halogen. These degrees of decrease lie between 2.3% and 5.9% for fluorine derivatives, 17% and 26% for chlorine derivatives, and 25% and 37% for bromine derivatives.

Along with this, it appears to us that these decreases also depend on the nature of the central atom and on the charge of the core. For the neutral hexafluorides, these decreases depend on the period to which the central atom belongs (SF_6 , 2.3%; SeF_6 , 2.5%; TeF_6 and MoF_6 , 2.6% and 2.7%; WF_6 , ReF_6 , IrF_6 , PtF_6 , 3.1-4.0%; UF_6 , NpF_6 , PuF_6 , 5.4-5.8%).

It also appears to us that these decreases increase on going from a neutral group to an anionic grouping (for example, the neutral hexafluorides 2.3-5.8% $\rightarrow PtF_6^{--}$ 5.9%, 17% $\rightarrow$ chlorinated anions 17-26%).

We are grateful to Victor Kotelnikov for translating this manuscript from the French.

Table 4. Comparison among the Average Vibration Amplitudes, Calculated and Experimental, at 298 K

Compounds	u_{X-Y} , calculated, Å	u_{X-Y} , experimental, Å
TeF ₆	0.0461 ^[26] From 0.0408 to 0.0388 ^[38] 0.0393 ^[32]	0.0385 ± 0.002 Seip [34]
WF ₆	0.0586 ^[26] From 0.0403 to 0.0385 ^[38] 0.0391 ^[31] 0.03846 ^[29]	From 0.035 to 0.070 Kimura [36]
IrF ₆	0.0534 ^[26] From 0.0405 to 0.0390 ^[38] 0.0397 ^[31]	From 0.044 to 0.064 Kimura [36]
UF ₆	0.0702 ^[26] From 0.0444 to 0.0423 ^[38] 0.0425 ^[32] 0.04241 ^[29]	From 0.049 to 0.071 Kimura [36] 0.0430 ± 0.0009 Seip [33]
NpF ₆	0.0673 ^[26] From 0.0445 to 0.0426 ^[38]	From 0.054 to 0.069 Kimura [36]
PuF ₆	0.0669 ^[26] From 0.0447 to 0.0430 ^[38]	0.031 Kimura [36]

Table 5. Mean-Square Amplitudes σ (in Å²) and Average Vibration Amplitudes u (in Å) for XY₆ Octahedral Molecules at 0 K

Compounds	σ_x	σ_{yy}	σ'_{yy}	$\sigma_{zz} = -\sigma_{xx}$	σ_z	$\sigma_{zz} = -\sigma_{xx}$	σ'_{zz}	σ''_{zz}	u
SF ₆	0.0017641	-0.00003881	-0.00046402	-0.00036302	0.0047148	-0.00025682	-0.0016932	-0.0013283	0.0420
SeF ₆	0.0015789	-0.00001510	-0.00026888	-0.00013811	0.0054654	-0.00006892	-0.0021907	-0.0010839	0.0397
TeF ₆	0.0014572	-0.00000789	-0.00013271	-0.00003874	0.0053063	-0.00017708	-0.0028167	-0.0013330	0.0382
MoF ₆	0.0015408	-0.00002973	-0.00022940	-0.00005698	0.0071410	0.00031153	-0.0027683	-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	-0.00009102	-0.00002639	0.0076819	-0.00058195	-0.0036067	-0.0004485	0.0383
IrF ₆	0.0014319	-0.00001715	-0.00008705	-0.00001316	0.0076602	-0.00004010	-0.0034125	-0.0008352	0.0378
PtF ₆	0.0014893	-0.00002041	-0.00004892	-0.00001296	0.0078804	0.00009095	-0.0036969	-0.0004867	0.0390
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	-0.00004803	-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	-0.00008124	-0.00052631	-0.00031934	0.0077210	0.00039825	-0.0028644	-0.0019921	0.0403
PdCl ₆ --	0.0020800	-0.00002140	-0.00049439	-0.00026113	0.0072862	0.00012604	-0.0028993	-0.0014875	0.0456
SnCl ₆ --	0.0022542	-0.00009484	-0.00040048	-0.00021856	0.0078181	0.00032736	-0.0030286	-0.0017608	0.0475
PtCl ₆ --	0.0017451	-0.00001727	-0.00029309	-0.00009333	0.0066238	0.00002918	-0.0029351	-0.0011075	0.0418
PtIr ₂ --	0.0013984	-0.00001519	-0.00031852	-0.00016763	0.0058321	0.00027743	-0.0021749	-0.0011824	0.0374

Table 6. Mean-Square Amplitudes σ (in Å²) and Average Vibration Amplitudes u (in Å) for XY₆ Octahedral Molecules at 298 K

Compounds	σ_x	σ_{yy}	σ'_{yy}	$\sigma_{zz} = -\sigma_{xx}$	σ_z	$\sigma_{zz} = -\sigma_{xx}$	σ'_{zz}	σ''_{zz}	u
SF ₆	0.0018503	-0.00005099	-0.00044583	-0.00045109	0.0056691	0.00003007	-0.0019863	-0.0018984	0.0430
SeF ₆	0.0016033	-0.00002018	-0.00024907	-0.00011176	0.0079773	-0.00053409	-0.0029128	-0.0021515	0.0408
TeF ₆	0.0015363	-0.00001056	-0.00012994	-0.00002642	0.012425	-0.0010702	-0.0043918	-0.0036412	0.0392
MoF ₆	0.0018244	-0.00003967	-0.00019430	-0.00003960	0.012417	0.00045205	-0.0042849	-0.0038872	0.0403
WF ₆	0.0014992	-0.00003689	-0.00013390	-0.00001869	0.012756	-0.00007896	-0.0042989	-0.0041345	0.0386
ReF ₆	0.0015780	-0.00008823	-0.00006292	-0.00001802	0.015463	-0.0023653	-0.0067708	-0.0019216	0.0397
IrF ₆	0.0015295	-0.00002382	-0.00008774	-0.00000855	0.014577	-0.00055192	-0.0061328	-0.0022114	0.0391
PtF ₆	0.0016100	-0.00002918	-0.00001320	-0.00001839	0.015180	-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	-0.0090263	0.0427
PuF ₆	0.0018537	-0.00007226	-0.00000391	-0.00000157	0.021437	-0.00021738	-0.0089750	-0.0035232	0.0431
SeCl ₆ --	0.0031349	-0.00016726	-0.00045496	-0.00029029	0.022700	-0.00020228	-0.0072563	-0.0078473	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	-0.00028246	-0.00028651	-0.00018946	0.024379	0.00038761	-0.0083697	-0.0076394	0.0609
PtCl ₆	0.0025547	-0.00004352	-0.00003505	-0.00007300	0.018463	0.00063927	-0.0078839	-0.0026951	0.0505
PtIr ₂	0.0027738	-0.00006361	-0.00031291	-0.00019288	0.029065	0.00027043	-0.0094568	-0.010152	0.0527

REFERENCES

1. E. Wendling and S. Makhmudi, *Rev. Chim. Minerale* **7**, 1007 (1970).
2. E. Wendling and S. Makhmudi, *Bull. Soc. Chim. France* **4248** (1970).
3. P.J. Hendra and 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 and T.A. Hariharan, *Acta. phys. Austriaca* **21**, 366 (1966).
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 and S. Mahmoudi, *Compt. Rend., Série C* **271**, 5 (1970).
11. J. Hiraishi, I. Nakagawa, and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **20**, 819 (1964).
12. S. N. Thakur and D.K. Rai, *J. Mol. Spectrosc.* **19**, 341 (1966).
13. K. Venkateswarlu and V.M. Devi, *Current Sci.* **37**, 370 (1968).
14. J. Hiraishi and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **22**, 1483 (1966).
15. S. Abramowitz and I.W. Levin, *J. Chem. Phys.* **44**, 3353 (1966).
16. S. Abramowitz and I.W. Levin, *Inorg. Chem.* **6**, 538 (1967).
17. K. Schwochau and W. Krasser, *Z. Naturforsch.* **24**, 403 (1969).
18. W. van Bronswyk, R.J.H. Clark, and L. Maresca, *Inorg. Chem.* **8**, 1395 (1969).
19. G. Nagarajan, *Current Sci.* **32**, 448 (1963).
20. R.B. Singh and D.K. Rai, *Can. J. Phys.* **43**, 167 (1965).
21. O.N. Singh and D.K. Rai, *Can. J. Phys.* **43**, 378 (1965).
22. I.R. Beattie, K.M.S. Livingston, G.A. Ozin, and D.J. Reynolds, *J. Chem. Soc. (A)* 958 (1969).
23. S. Sundaram, *Z. Phys. Chem., N.F.* **34**, 225 (1962).
24. G. Nagarajan and 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 and M.L. Mehta, *Spectrosc. Lett.* **2**, 327 (1969).
30. M.N. Awasthi and M.L. Mehta, *Z. Naturforsch.* **24**, 2029 (1969).
31. A. Müller, *Z. phys. Chem., Leipzig* **238**, 116 (1968).
32. E. Meisingseth, J. Brunvoll, and S.J. Cyvin, *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Skrifter No. 7*, (1964).
33. H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1955 (1965).
34. H.M. Seip and R. Stølevik, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1535 (1966).
35. *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Special Publication 11, (Chemical Society, London, 1958).
36. M. Kimura, V. Schomaker, D.W. Smith, and B. Weinstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 4001 (1968).
37. A. Müller, A. Fadini, and C. Peacock, *Z. phys. Chem.* **238**, 17 (1968).
38. M. Kimura and K. Kimura, *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 368 (1963).
39. D.M. Adams and D.M. Morris, *J. Chem. Soc. (A)* 1666 (1967).
40. D.M. Adams and D.M. Morris, *J. Chem. Soc. (A)* 1669 (1967).
41. H. Poulet, C. Belgodère, and M. Debeau, *Compt. Rend., Série B* **267**, 290 (1968).
42. M. Debeau and H. Poulet, *Spectrochim. Acta* **25A**, 1553 (1969).
43. A. Ruoff, *J. Mol. Struct.* **4**, 332 (1969).
44. C.J. Peacock and A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 454 (1968).

CHAPITRE II-4

CONSTANTES DE FORCE DE MOLECULES OCTAEDRIQUES CALCULEES

GRACE A LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES (M.P.L.)

Ce chapitre a été publié dans les Comptes Rendus, C, t. 275, p. 1141, (1972)

La matrice U est indiquée en II.

MATRICE II

A	A	A	A	A	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
-B	2B	-B	-B	-B	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
O	O	O	-C	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
O	O	O	O	O	O	-D	O	D	O	-D	D	O	D	-D	O	D	-D	O	O
O	O	O	O	O	O	O	O	E	O	-E	O	O	-E	O	-E	O	O	O	O
O	O	O	O	O	O	D	-D	O	-D	O	O	D	O	D	-D	O	-D	-D	-D
E	O	-E	E	O	-E	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	E	O
O	O	C	O	-C	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
O	O	O	O	O	O	O	-D	O	D	-D	O	O	-D	D	O	D	O	D	D
O	O	O	O	O	-E	O	-E	O	O	O	E	O	O	E	O	D	O	O	O
O	O	O	O	O	O	D	-D	O	-D	-D	O	-D	-D	O	D	D	D	O	O
O	O	O	O	O	O	E	O	E	O	O	O	O	O	E	O	O	O	E	O
O	C	O	-C	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
O	O	O	O	O	O	-D	-D	O	D	O	O	-D	D	O	D	O	D	-D	-D
O	O	O	O	O	O	E	O	E	O	O	-E	O	-E	O	-E	O	-E	O	-E
O	O	O	O	O	O	D	-D	O	-D	-D	O	D	D	O	D	O	-D	O	-D
O	O	O	O	O	O	O	E	O	E	O	O	E	O	E	O	E	O	E	O

$$(A = 1/\sqrt{6}, \quad B = 1/\sqrt{12}, \quad C = 1/\sqrt{2}, \quad D = 1/\sqrt{8}, \quad E = 1/2).$$

Nous discutons ailleurs et en détail les résultats calculés ⁽³⁾ et nous nous intéressons plus spécialement ici aux constantes de force de valence des liaisons X—Y.

En comparant les constantes f_r du C. F. V. G. à celles similaires K des C. F. U. B. (Urey-Bradley), on constate (voir quelques exemples dans le tableau que les secondes sont significativement inférieures aux premières et ce, même pour les C. F. U. B. les plus élaborés (5 constantes au lieu de 3 [(⁵), (⁶)], termes relatifs aux interactions « cation-cation » et « cation du motif-halogènes de l'anion » [(⁷), (⁸)]).

TABLEAU

Groupements	f_r (mdyn/Å)	Réf.	K (mdyn/Å)	Réf.
SF ₆	4,964	(3)	4,031	(6)
WF ₆	5,122	(3)	4,354	(6)
UF ₆	3,769	(3)	2,966	(6)
SnCl ₆ ⁻	1,344	(3)	de 0,960 à 1,053	[(7), (8)]
PtCl ₆ ⁻	1,994	(3)	de 1,743 à 1,825	[(7), (8)]

A partir des f_r , nous avons calculé les ordres N des liaisons $X-Y$ (¹⁵). Pour tous les fluorures, N est significativement supérieur à 1. Comme pour les molécules XY_4 tétraédriques, ce renforcement de liaison par rapport à une liaison σ d^2sp^3 covalente simple ne peut s'interpréter qu'en faisant intervenir à la fois l'effet néphélauxétique et la rétrodonation (¹⁵). Ainsi, à partir des constantes K des C. F. U. B., ce renforcement est partiellement, voire totalement masqué. Soient ξ les valeurs absolues des charges partielles dues à l'effet néphélauxétique et portées par les F des groupements NF_n (¹⁶) : ξ augmente du haut en bas dans un groupe et de la droite vers la gauche dans une période. Cette augmentation va de pair avec la contraction croissante de liaison par rapport à une liaison σ covalente

simple. Mais cette contraction n'explique qu'en partie l'augmentation croissante de l'ordre par rapport à 1. Il intervient manifestement un second effet, la rétrodonation $d\pi-p\pi$ ou même $f\pi-p\pi$ comme il ressort par exemple des valeurs suivantes : SF_6 : $\xi = 0,55$ et $N = 1,03$; PtF_6 : $\xi = 0,47$ et $N = 1,24$. Si l'effet néphélauxétique intervenait seul, $N(\text{PtF}_6)$ devrait être inférieur à $N(\text{SF}_6)$.

Comparons à présent les ordres de SF_6 (1,03), SeF_6 (1,08) et TeF_6 (1,37) ⁽³⁾ respectivement à ceux de SiF_4 (1,39), GeF_4 (1,27) ⁽¹⁵⁾ et SnF_4 (1,5) ⁽¹⁷⁾. Pour les fluorures tétraédriques, la rétrodonation se fait des orbitales $p\pi$ pleines des coordinats respectivement aux orbitales $3d$, $4d$ et $5d$ totalement vides de la couche de valence des éléments centraux. Dans le cas de SF_6 , SeF_6 et TeF_6 , ces orbitales sont partiellement remplies. Il semble en résulter un recouvrement $d\pi-p\pi$ considérablement amoindri comme l'indiquent les ordres de liaison nettement plus bas pour les groupements octaédriques que pour les tétraédriques. Par ailleurs, il se pourrait qu'il intervienne également de la rétrodonation $p\pi \rightarrow f\pi$ en particulier pour les groupements comportant des orbitales $5f$ vides dans la couche de valence de leurs éléments centraux (exemple : TeF_6 , PtCl_6^- , etc.) car il correspond à ces groupements des ordres particulièrement élevés.

(1) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4248; *Rev. Chim. min.*, 6, 1970, p. 1007.

(2) E. J. L. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MAC CORDICK, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1747.

(3) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spectroskopya*, 32, 1972, p. 492.

(4) J. GAUNT, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 546.

(5) J. HIRAISHI, I. NAKAGAWA et T. SHIMANOCHI, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 819.

(6) S. N. THAKUR et D. K. RAI, *J. Mol. Spectry*, 19, 1966, p. 341.

(7) J. HIRAISHI et T. SHIMANOCHI, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1483.

(8) M. DEBEAU et H. POULET, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1553.

(9) A. MÜLLER, S. J. CYVIN et J. BRUNVOEL, *J. Mol. Spectry*, 30, 1969, p. 157.

(10) GODNIEV, VINOGRADOVA et ALEXANDROVSKAIA, *Optika i Spectroskopya*, 26, 1969, p. 576.

(11) P. TORKINGTON, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 357.

(12) M. LARNAUDIE, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 365.

(13) B. WEINSTOCK et G. L. GOODMAN, *Adv. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 378.

(14) A. MÜLLER, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 238, 1968, p. 116.

(15) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 5.

(16) C. K. JØRGENSEN, *Internat. J. quantum Chem.*, 1, 1967, p. 191.

(17) H. SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 274, 1953, p. 34.

CHAPITRE II-5

G-, F-, AND Σ -MATRICES FOR XY_5Z_2 MOLECULES OF D_{5h} SYMMETRY

Ce chapitre a été publié dans Spectroscopy Letters, t. 4, p. 297, (1971)

XY_5Z_2 molecules or ions of D_{5h} symmetry are very rare. For this reason, up to now, little work was done on the interpretation of their vibrational spectra.

Solely, Khanna¹, Nagarajan², and Nguyen-Quy-Dao³ have published complete inverse kinetic energy G-matrices for this molecular type. However, the G-matrix proposed by Khanna¹ is only valid for XY_7 molecules of D_{5h} symmetry. All the published matrices include mistakes (Claassen et al.⁴ had already remarked these existing in the Khanna's G-matrix). For Khanna¹, the following G-matrix elements are erroneous (we respect the original notations and represent in square brackets the notations used in this paper): $G_{22}(A_2'')$ [$G_{4,4}$], $G_{13}(E_1')$ [$G_{5,7}$], and $G_{22}(E_1')$ [$G_{6,6}$]. For Nagarajan², the following elements are wrong: $G_{22}(A_2'')$ [$G_{4,4}$], $G_{13}(E_1')$ [$G_{5,6}$], $G_{22}(E_1')$ [$G_{7,7}$], $G_{23}(E_1')$ [$G_{6,7}$], $G_{33}(E_1')$ [$G_{6,6}$], $G_{11}(E_1'')$ [$G_{10,10}$], $G_{11}(E_2')$ [$G_{8,8}$], $G_{22}(E_2')$ [$G_{9,9}$], and $G_{11}(E_2'')$ [$G_{11,11}$]. For Nguyen-Quy-Dao³, the elements $G_{12}(A_2'')$ [$G_{3,4}$] and $G_{23}(E_1')$ [$G_{6,7}$] are erroneous. Khanna's and Nagarajan's mistakes are apparently due to inaccurate application of the Decius formulas, whereas these of Nguyen-Quy-Dao may be misprints only.

However, recently, Kharitonov et al.⁵ have proposed exact G-submatrices but for the A_1' and A_2'' blocks only.

On the other hand, the approximations proposed for the potential energy F-matrices are arbitrary^{6,7} and the Σ -matrix was never published. Therefore, it appears worthwhile to reconsider the determination of the G-, F-, and Σ -matrices before using the logarithmic steps method.^{8,9}

Only the results will be given here, but it can be readily seen from the tables that formal analogies exist between the G'-, F'-, and Σ' -, the G*- , F*- , and Σ^* -, and finally the G-, F-, and Σ -matrices (usual notations^{8,9}).

For a molecule XY_5Z_2 of D_{5h} symmetry, the numbering of the ligands and the notation for the internal co-ordinates can be seen from the figure.

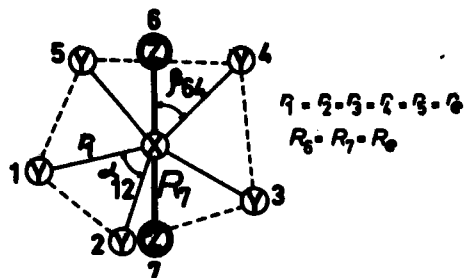


FIGURE 1

The general quadratic potential function may be expressed $2V = R F' \bar{R}$. R is the row matrix ($\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5, \Delta r_6, \Delta r_7, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{34}, \Delta \alpha_{45}, \Delta \alpha_{15}, \Delta \beta_{16}, \Delta \beta_{17}, \Delta \beta_{26}, \Delta \beta_{27}, \Delta \beta_{36}, \Delta \beta_{37}, \Delta \beta_{46}, \Delta \beta_{47}, \Delta \beta_{56}, \Delta \beta_{57}$). $\bar{R}$ is its transpose. Then, the elements of the 22×22 G'-, F'-, and Σ' -matrices can be written as indicated on page 3979.³ The expressions for the G'- and F'-matrix elements are given in Table 1. ν_X, ν_Y , and ν_Z denote

TABLE 1

	G'-MATRIX ELEMENTS	F'-MATRIX ELEMENTS
A	$G_r = \mu_X + \mu_Y$	f_r
B	$G_R = \mu_X + \mu_Z$	f_R
C	$G_a = (2/r_e^2) [(1-\cos\alpha)\mu_X + \mu_Y]$	$r_e^2 f_a$
D	$G_\beta = (1/r_e^2) [(\rho^2 + 1)\mu_X + \mu_Y + \rho^2 \mu_Z]$	$r_e^2 f_\beta$
E	$G_{rr} = \cos\alpha \mu_X$	f_{rr}
F	$G'_{rr} = \cos 2\alpha \mu_X$	f'_{rr}
G	$G_{RR} = -\mu_X$	f_{RR}
H	$G_{aa} = (1/r_e^2) [2\cos\alpha(1-\cos\alpha)\mu_X - \mu_Y]$	$r_e^2 f_{aa}$
I	$G'_{aa} = (1/r_e^2) [(1-\cos\alpha)(1+\cos\alpha)\mu_X + 3\cos 2\alpha(1-\cos\alpha)\mu_Y]$	$r_e^2 f'_{aa}$
J	$G_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [(\rho^2 \cos\alpha + 1)\mu_X + \rho^2 \cos\alpha \mu_Z]$	$r_e^2 f_{\beta\beta}$
K	$G'_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [(\rho^2 - 1)\mu_X - \mu_Y]$	$r_e^2 f'_{\beta\beta}$
L	$G''_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [(\rho^2 \cos 2\alpha + 1)\mu_X + \rho^2 \cos 2\alpha \mu_Z]$	$r_e^2 f''_{\beta\beta}$
M	$G'''_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [\rho^2 \cos\alpha - 1]\mu_X$	$r_e^2 f'''_{\beta\beta}$
N	$G''''_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [\rho^2 \cos 2\alpha - 1]\mu_X$	$r_e^2 f''''_{\beta\beta}$
O	$G_{rR} = 0$ and $G_{Ra} = 0$	f_{rR} and $r_e f_{Ra}$
P	$G_{ra} = -(1/r_e) \sin\alpha \mu_X$	$r_e f_{ra}$
Q	$G'_{ra} = (1/r_e) \sin\alpha(1-2\cos\alpha)\mu_X$	$r_e f'_{ra}$
R	$G''_{ra} = -(1/r_e) [(2\cos 2\alpha(1-\cos\alpha))/\sin\alpha]\mu_X$	$r_e f''_{ra}$
S	$G_{r\beta} = -(1/r_e) \rho \mu_X$	$r_e f_{r\beta}$
T	$G_{R\beta} = -(1/r_e) \mu_X$	$r_e f_{R\beta}$
U	$G'_{r\beta} = -(1/r_e) \rho \cos\alpha \mu_X$	$r_e f'_{r\beta}$
V	$G''_{r\beta} = -(1/r_e) \rho \cos 2\alpha \mu_X$	$r_e f''_{r\beta}$
W	$G'_{R\beta} = (1/r_e) \mu_X$	$r_e f'_{R\beta}$
X	$G_{a\beta} = (1/r_e^2) \rho \sin\alpha \mu_X$	$r_e^2 f_{a\beta}$
Y	$G'_{a\beta} = (1/r_e^2) [\rho \sin\alpha(2\cos\alpha - 1)]\mu_X$	$r_e^2 f'_{a\beta}$
Z	$G''_{a\beta} = (1/r_e^2) [\rho 2\cos 2\alpha(1 - \cos\alpha)/\sin\alpha]\mu_X$	$r_e^2 f''_{a\beta}$

respectively the reciprocal masses of the atoms X, Y, and Z. ρ denotes the ratio (r_e/R_e) (r_e and R_e : equilibrium bond lengths of the equatorial and axial bonds). The expressions for the Σ' -matrix elements are derived from those of the F' -matrix by substituting σ for f , $[(1/r_e)\sigma]$ for $[r_e f]$, and $[(1/r_e^2)\sigma]$ for $[r_e^2 f]$, whereby the indices remain unchanged.

Thus, the G.V.F.F. (generalized valence force field) leads to 27 force constants f and to 27 mean-square amplitudes of vibration σ . Their corresponding definitions are readily derived from the disposal of the R-matrix elements and from Table 1.

The orthogonal U-matrix can be written as indicated [$A=1/\sqrt{5}$, $B=1/\sqrt{2}$, $C=1/\sqrt{10}$, $D=\sqrt{2}/\sqrt{5}$, $E=\cos\alpha$, $F=\cos 2\alpha$, $G=\sin\alpha$, and $H=\sin 2\alpha$ ($\alpha = 72^\circ$)].

U-MATRIX

A	A	A	A	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	B	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	-B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	C	-C	C	-C	C	-C	C	-C	C	-C
D	DE	DF	DF	DE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	DF	DE	D	DE	DF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A	A	AE	AE	AF	AF	AF	AF	AE	AE
D	DF	DE	DE	DF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	C
0	0	0	0	0	0	0	DE	DF	D	DF	DE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A	-A	AE	-AE	AF	-AF	AF	-AF	AE	-AE
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A	-A	AF	-AF	AE	-AE	AE	-AE	AF	-AF
0	0	0	0	0	0	0	A	A	A	A	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
0	DG	DH	-DH	-DG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	-DH	-DG	0	DG	DH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	AG	AG	AH	AH	-AH	-AH	-AG	-AG
0	DH	-DG	DG	-DH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	DG	-DH	0	DH	-DG	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	AG	-AG	AH	-AH	-AH	AH	-AG	AG
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	AH	-AH	-AG	AG	AG	-AG	-AH	AH
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A	A	AF	AF	AE	AE	AE	AE	AF	AF
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	AH	AH	-AG	-AG	AG	AG	-AH	-AH

The elements of the 22×22 blocked out diagonal G^* -, F^* -, and Σ^* -matrices take the indicated form. The various elements are assigned as follows: 1,1 , 1,2 , and 2,2 refer to the normal vibrations $\nu_1(A_1')$ and $\nu_2(A_1')$. 3,3 , 3,4 ,and 4,4 refer to $\nu_3(A_2'')$ and $\nu_4(A_2'')$. 5,5 , 5,6 , 5,7 , 6,6 , 6,7 , and 7,7 refer to $\nu_5(E_1')$, $\nu_6(E_1')$,and $\nu_7(E_1')$. 8,8 , 8,9 , and 9,9 refer to $\nu_8(E_2')$ and $\nu_9(E_2')$. 10,10 refers to $\nu_{10}(E_1'')$. 11,11 finally refers to $\nu_{11}(E_2'')$. The four "0⁺" terms are zero elements due to the existence of four redundant symmetry coordinates.¹

The elements of the G^* - and F^* -matrices are given in Table 2. The Σ^* -matrix elements can be derived from those of the F^* -matrix in the same way as for the Σ' -, F' -matrix pair.

Finally, as a result of molecular symmetry, it is found that:

$$\begin{aligned} f_{rR} &= 0 & \sigma_{rR} &= 0 \\ f_{Ra} &= 0 & \text{and } \sigma_{Ra} &= 0 \\ f_{R\beta} &= -f'_{R\beta} & \sigma_{R\beta} &= -\sigma'_{R\beta} \end{aligned}$$

for all pentagonal bipyramidal XY_5Z_2 molecules.

The G-, F-, and Σ -matrices determined in this paper have been used for calculating the G.V.F.F. force constants f and mean amplitudes of vibration u in the framework of the logarithmic steps method for four reputedly pentagonal bipyramidal groups (IF_7 ,⁶ ReF_7 ,⁷ UF_7^{3-} ,⁶ and $UO_2F_5^{3-}$ ⁶).

REFERENCES

1. R.K.Khanna, J.Mol.Spectroscopy 8, 134 (1962).
2. G.Nagarajan, Bull.Soc.Chim.Belg. 71, 82 (1962).
3. Nguyen-Quy-Dao, Bull.Soc.Chim.France 3976 (1968).
4. H.H.Claassen, E.L.Gasner, H.Selig, J.Chem.Phys. 49, 1803 (1968).
5. Yu.Ya.Kharitonov, N.A.Knjazeva, Yu.A.Buslaev, Zhur.Neorg. Khim. 14, 1034 (1969).
6. E.Wendling, S.Mahmoudi, Bull. Soc.Chim.France, p 33 et 40, 1972
7. E.Wendling, S.Mahmoudi, Rev. Chim.Minérale, 69, 1972, p. 291
8. E.Wendling, S.Mahmoudi, Bull.Soc.Chim.France 4248 (1970).
9. E.Wendling, S.Mahmoudi, Rev.Chim.Minérale 7, 1007 (1970).

CHAPITRE II-6

CONSTANTES DE FORCE ET AMPLITUDES MOYENNES DE VIBRATION DE L'HEPTAFLUORURE D'IODE

CALCULEES GRACE A LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES DANS LE CADRE

DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE GENERALISE

*Ce chapitre a été publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France,
t. 1, p. 33, (1972)*

L'analyse en coordonnées normales de plus de 700 combinaisons de fréquences permet de préciser l'attribution des fondamentales du spectre vibrationnel de IF_7 , assimilée à une bipyramide pentagonale de symétrie D_{5h} . Cette attribution, compatible avec les plus récentes données structurales de diffraction électronique, s'écrit : $\nu_1(A'_1) = 676$, $\nu_2(A'_1) = 635$, $\nu_3(A''_2) = 746$, $\nu_4(A'_2) = 425$, $\nu_5(E'_1) = 670$, $\nu_6(E'_1) = 257$, $\nu_7(E'_1) = 365$, $\nu_8(E'_1) = 510$, $\nu_9(E'_1) = 352$ et $\nu_{10}(E''_1) = 310 \text{ cm}^{-1}$. Le nombre d'ondes de la fondamentale $\nu_{11}(E''_2)$, inactive, peut être précisé ($\approx 174 \text{ cm}^{-1}$) par le calcul et par l'analyse des bandes de combinaison. Nous calculons les jeux complets des constantes de force et des amplitudes carrées moyennes, y compris celles d'interaction, ainsi que les amplitudes moyennes de vibration grâce à la méthode des pas logarithmiques dans le cadre du champ de forces de valence généralisé. Les constantes de force de valence sont de 3,60 et 4,56 mdyn/Å et les amplitudes moyennes de vibration (à 298 °K) de 0,0441 et 0,0404 Å respectivement pour les liaisons équatoriales et axiales. L'ordre des liaisons axiales (1,25) est supérieur à celui (1,04) des liaisons équatoriales : pour des raisons de symétrie, la « rétrodonation » $\pi \rightarrow p\pi$ contribue en effet davantage au renforcement des liaisons axiales. Nous calculons, enfin, les fonctions thermodynamiques statistiques de IF_7 entre 250 et 1 000 °K.

1. — Introduction.

L'heptafluorure d'iode IF_7 , constitue l'un des rares exemples de molécules pentagonales bipyramidales. Ce type de molécules n'a été que très peu étudié jusqu'à ce jour. La molécule IF_7 , a donné lieu à des controverses tant en ce qui concerne sa symétrie que la longueur de ses liaisons.

La théorie de la répulsion entre paires électroniques dans la couche de valence de GILLESPIE (32, 33, 1) indique, que pour des groupements XY_2 , la disposition spatiale des

atomes Y et donc la symétrie, dépendent de la valeur de n , exposant de répulsion intervenant dans les lois d'énergie ou de force de répulsion entre les atomes Y « non liés » : il n'est prévu un édifice XY_7 , pentagonal bipyramidal de symétrie D_{5h} ou à défaut, un édifice légèrement déformé (que pour n petit et voisin de 2,5 dans la loi d'énergie (33) [ce qui revient à une valeur d'exposant de l'ordre de 3,5 dans la loi de force (1)]. BARTELL et coll. (33, 1) trouvent cette valeur de n anormalement basse. Or, en interprétant les spectres de vibration de 5 fluorocomplexes tétraédriques dans le cadre du champ de forces d'Urey-Bradley (CFUB) (CF VII) (37), nous avons également conclu à un n moyen de 2,7 dans la loi d'énergie : cette faible valeur de n est donc très plausible en raison de l'existence de l'effet néphélauxétique. Toutes les études par diffraction des électrons

de $IF_{(g)}$ (3, 31, 20, 32, 1) confirment d'ailleurs une symétrie D_{3h} ou voisine de D_{3h} .

Une molécule de symétrie D_{3h} pure, est-elle plus ou moins stable qu'une molécule légèrement déformée par rapport à D_{3h} comportant une « ondulation dans le pentagone équatorial » qui donne elle-même lieu à une déformation angulaire $F_{\text{axial}} - I - F_{\text{axial}}$ induite?

Les calculs OM (26, 27) donnent à ce sujet des réponses contradictoires. Mais les plus récentes études par diffraction électronique (20, 1) établissent définitivement qu' IF_7 ne possède qu'approximativement la symétrie D_{3h} . Cependant, elles ne permettent pas de préciser si la molécule IF_7 n'est sujette qu'à une déformation statique ou si, au contraire, elle est le siège d'une libre pseudorotation dynamique (1).

Désignons par r_e et R_e la longueur des liaisons équatoriales et axiales. Un calcul de DUFFEY (10) conduit à une force de 2,976 pour une orbitale hybride sp^3d^2 équatoriale et à 2,920 pour une axiale. On s'attendrait donc à trouver $R_e > r_e$. Mais d'après SCOTT (29), ce calcul reste sujet à caution puisque l'hybridation f^2sp^3d pourrait également contribuer à la structure réelle. La « vieille » théorie électrostatique de GARRICK (13), généralisée à IF_7 , considéré comme édifice purement ionique, prévoit $R_e < r_e$. Le tableau I résume les longueurs obtenues par diffraction électronique.

TABLEAU I

Longueurs de liaisons proposées pour $IF_{7(g)}$.

IF_7	r_e (Å)	R_e (Å)	Réf.
(g)	1,83	1,94	(3)
	1,83	1,93	(31)
	$1,825 \pm 0,015$	$1,825 \pm 0,015$	(20)
	1,84	1,81	(20)
	1,85	1,77	(32)
	$1,858 \pm 0,004$	$1,786 \pm 0,007$	(1)

Ces données structurales sont contradictoires et, fait inexplicable, les mêmes auteurs (3, 31, 20) analysant les mêmes diffractogrammes à plusieurs années d'intervalle proposent d'abord $R_e \gg r_e$, puis $R_e \approx r_e$ et enfin $R_e < r_e$. Cependant, les études par diffraction les plus récentes (32, 1) semblent établir définitivement que les liaisons axiales sont plus courtes que les équatoriales d'environ 0,07 Å.

Les déviations de IF_7 par rapport à la symétrie D_{3h} mises en évidence par diffraction électronique, ne sont que de l'ordre de grandeur d'amplitudes de vibration : on reste donc en droit (1) d'interpréter les spectres IR et Raman de $IF_{7(g)}$ dans l'approximation de la symétrie D_{3h} (21, 5).

Dans le présent travail, nous nous proposons d'effectuer une analyse complète en coordonnées normales de la molécule IF_7 , supposée de symétrie D_{3h} pure, dans le cadre du champ de forces de valence généralisé (CFVG). Il n'existe jusqu'à présent que deux analyses très incomplètes dans le cadre de ce champ : sur les 27 constantes de force qu'il comporte (40), SIEBERT (30) et KHANNA (18) n'en calculent respectivement que 5 et 7 ! Les analyses dans le cadre d'autres CF sont également très rares : NAGARAJAN (23, 24) et RAMASWAMY et MUTHUS (28) calculent respectivement 12 et 13 constantes dans le cadre de CF de type UB (37). Nous avons déjà indiqué ailleurs les réserves concernant ces types de champ (34, 35, 37, 38, 39). L'intérêt d'une analyse complète en CFVG est donc manifeste. Elle nous permettra de :

- préciser la nature des diverses bandes et raies des spectres IR et Raman expérimentaux (fondamentales, harmoniques, bandes de combinaison);
- préciser l'attribution des fondamentales de manière

à la rendre compatible avec les données structurales les plus récentes;

- préciser la position de la fréquence ν_{11} (E_g'') en principe inactive en IR et en Raman;
- calculer les 27 constantes de force et les 27 amplitudes carrées moyennes du CFVG (40);
- préciser la nature des liaisons;
- calculer les fonctions thermodynamiques de IF_7 , basées sur l'attribution la plus plausible.

II. — Analyse en coordonnées normales.

Constantes de force.

Attribution des fondamentales.

Le spectre vibrationnel complet (Raman et IR) de IF_7 n'a été tracé jusqu'à ce jour que par LORD et coll. (21) ainsi que par CLAASSEN et coll. (5). Les spectres Raman proposés sont très voisins bien que IF_7 ne se trouvait pas dans le même état physique [liq. (21), g. (5)] : seules, deux bandes Raman très faibles (174 et 198 cm^{-1}) observées par LORD ne se trouvent plus chez CLAASSEN. Par contre, les deux spectres IR proposés diffèrent notablement bien qu'ils se rapportent tous deux à $IF_{7(g)}$. Le spectre de CLAASSEN, plus riche en bandes, notamment entre 700 et 900 cm^{-1} , présente en particulier une bande relativement intense à 746 cm^{-1} totalement inexistante chez LORD. Jusqu'à présent, on a proposé deux attributions de bandes (21, 18) basées sur les spectres de LORD et une attribution (5) basée sur les spectres de CLAASSEN.

Avant d'analyser ces attributions, arrêtons-nous à quelques considérations préliminaires. Sur les 27 constantes de force [pour leurs signification et notation, se reporter à la réf. (40)], sélectionnons en 7 ($f_r, f_R, f_a, f_s, f_{rr}, f_{rr}'$ et f_{RR}) qui nous serviront de guides pour préciser l'attribution la plus plausible. Nous généralisons donc une méthode déjà utilisée dans le cas des molécules XY_5 (D_{3h}) (38). Une attribution de fondamentales pour une molécule XY_7 (D_{3h}) ne sera plausible qu'à trois conditions :

1^{re} condition : l'ordre de grandeur des 2 constantes de force de valence f_r et f_R doit être celui prévu par la règle de BADGER (2) ($C_{ij}^{1/2} = 0,490, d_{ij} = 1,18$).

f_r doit donc être voisin de 3,8 et f_R de 5,3 mdyn/Å si l'on adopte les longueurs de liaison les plus récentes (1). Cette condition se justifie de deux façons :

— de manière générale, la règle de BADGER s'applique en 1^{re} approximation à d'autres types de molécules polyatomiques [$XY_5(D_{3h})$ (38), $XY_6(O_h)$ (39)] à condition d'utiliser les constantes de valence du CFVG [signalons qu'une récente étude par diffraction électronique de $AsF_6(g)$ (6) confirme excellentement les longueurs de liaison que nous avions prévues (38) pour cette molécule];

— de plus pour $IF_{7(g)}$, molécule proche parente de $IF_{7(g)}$, la règle de BADGER s'applique bien. A partir des constantes $f_r = 3,64$ et $f_R = 4,68$ mdyn/Å du CFVG (4), on calcule les longueurs $r_e = 1,87$ et $R_e = 1,81$ Å en bon accord avec les valeurs expérimentales 1,87 et 1,83 Å (9).

2^e condition : pour les constantes de déformation angulaire f_a et f_s , on a obligatoirement $f_a > f_s$.

Généralisons en effet la théorie de GILLESPIE (14) à IF_7 (D_{3h}). Il y a 7 paires électroniques (2 paires axiales et 5 équatoriales) dans la couche de valence. Une paire axiale interagit avec cinq paires équatoriales à des angles de 90°. Une paire équatoriale interagit avec 2 paires axiales à 90°, 2 paires équatoriales à 72° et 2 paires équatoriales à 144°. L'interaction avec les paires à 144° est négligeable. Cependant bien que la répulsion entre 1 paire équatoriale à 72° soit très supérieure à la répulsion entre une paire axiale et une équatoriale à 90°, il est difficile de conclure, à la différence du cas des molécules XY_5 (D_{3h}) (38), quelle paire, l'axiale ou l'équatoriale, subit la répulsion la plus forte. Mais comme la diffraction électro-

nique indique $R_0 < r_0$, c'est la paire axiale qui subit la répulsion la moins forte ce qui entraîne nécessairement l'inégalité $f_\alpha > f_\beta$. Pour les molécules XY_5 (D_{3h}) (38), on note qu'à coordonnée Y donné, f_α et f_β sont de moins en moins différents lorsque l'atome X devient plus lourd. En extrapolant au cas de IF_7 , il est donc raisonnable de prévoir des constantes f_α et f_β voisines.

3^e condition: pour les constantes d'interaction f_{rr} , f'_{rr} et f_{RR} , on a nécessairement: $f_{rr} > f'_{rr} > f_{RR}$.

f_{rr} , f'_{rr} et f_{RR} sont des constantes d'interaction répulsive entre 2 F équatoriaux proches voisins, 2 F équatoriaux non proches voisins et 2 F axiaux respectivement (40). Ces constantes du CFVG sont les équivalents des constantes de répulsion F_{rr} , F'_{rr} et F_{RR} du CFUB. Normalement, elles sont donc positives. Or, F_{rr} , F'_{rr} et F_{RR} suivent les tendances prévues à partir d'un potentiel de Lennard-Jones de type 6-12 (8): leurs valeurs augmentent progressivement lorsque les distances entre atomes « non liés » diminuent. Il est raisonnable de penser que f_{rr} , f'_{rr} et f_{RR} suivront les mêmes tendances. Pour $IF_7(D_{3h})$, des considérations géométriques montrent que $F_{eq}^{eq} \dots F_{eq}^{eq}$ (proches voisins) $\approx 2,2$ Å, $F_{eq}^{eq} \dots F_{eq}^{eq}$ (non proches voisins) $\approx 3,5$ Å et $F_{ax}^{ax} \dots F_{ax}^{ax} \approx 3,6$ Å. On s'attend donc à $f_{rr} > f'_{rr} \approx f_{RR}$. Cependant dans IF_7 (D_{3h}), les répulsions entre F équatoriaux sont certainement très supérieures à celles prévues par Lennard-Jones puisqu'elles entraînent même un *gauchissement* du « pentagone équatorial » (20, 1). Il est donc normal d'admettre que f_{RR} sera inférieur à f'_{rr} .

Nos trois conditions ne sont peut être pas absolument convaincantes; elles se justifient cependant *a posteriori*

puisque elles permettent d'isoler une attribution des fondamentales très satisfaisantes.

On a tenté de justifier les attributions des fondamentales proposées par LORD et coll. (21), KHANNA (18) et CLAASSEN et coll. (5) (nous les rappelons dans le tableau II):

— en calculant (30, 18, 24, 28) des constantes de force. Nous les rappelons dans le tableau III. Les constantes que l'on néglige, sont choisies de façon totalement *arbitraire* et celles que l'on calcule, ne satisfont pas aux 3 conditions requises. De plus, il y a incohérence entre les deux séries de constantes calculées dans le cadre des CFUB (24, 28). Enfin et surtout, toutes ces valeurs de constantes sont à remettre en question puisqu'elles ont été calculées à partir de matrices **G** (18, 24, 25) erronées (40);

— en vérifiant que toutes les bandes du spectre s'interprètent correctement comme des harmoniques ou des bandes de combinaison. Soit Δ la somme des écarts absolus entre les combinaisons de fondamentales et les bandes observées. Δ se monte respectivement à 125, 106 et 49 cm^{-1} chez LORD (21), KHANNA (18) et CLAASSEN (5). CLAASSEN cependant n'interprète pas deux bandes IR faibles à 520 et 837 cm^{-1} [cf. tableau III de la réf. (5)] ni la raie Raman faible à 598 cm^{-1} [cf. fig. 1 de la réf. (5)].

Remarque. — Pour obtenir $\Delta = 106$, nous avons complété l'analyse de KHANNA en attribuant les 2 bandes Raman (174 et 198 cm^{-1}) à (511-340) (3) et à (511-313) (0) (les écarts absolus figurent en italique entre parenthèses).

En fait, la suite de ce travail montrera que pour qu'une attribution de fondamentales soit acceptable, il est nécessaire mais certainement non suffisant que Δ soit petit.

TABLEAU II
Molécule IF_7 (D_{3h}): attributions des fondamentales.

	LORD	KHANNA	W.-M.	W.-M. 1	CLAASSEN	W.-M. 2
Rp ν_1 (A_1')	678	678	678	678	676	676
ν_2 (A_1')	635	635	635	635	635	635
IR ν_3 (A_2'')	670	670	670	670	670	746
ν_4 (A_2'')	368	368	426	426	365	425
ν_5 (E')	547	670	670	670	746	670
ν_6 (E')	(250)	(190)	(190)	(190)	425	257
ν_7 (E')	426	426	368	368	257	365
R ν_8 (E')	511	360	511	511	352	510
ν_9 (E')	313	313	360	360	310	352
ν_{10} (E')	360	511	313	313	510	310
in. ν_{11} (E'')	[350]	[340]	[340]	174	174	174

R: active en Raman.

p: polarisée.

IR: active en IR.

in.: inactive en Raman et IR.

(): valeur estimée à partir de bandes de combinaison en IR.

[]: valeur calculée.

TABLEAU III
Constantes de force (mdyn/Å) proposées jusqu'à présent pour $IF_7(g)$.

IF_7	f_r	f_R	f_α	f_β	f_{rr}	f'_{rr}	f_{RR}	Réf.
	3,91	4,09	—	0,51	0,61	—	0,42	(30)
	3,011	4,095	0,305	0,654	0,993	0,093	0,348	(18)
	3,0032	3,4899	0,2519	0,2131	0,5824	0,1541	0,2258	(23, 24)
	3,5520	4,3614	0,2525	0,4432	0,7201	—	—	(28)

Nous calculons les 26 constantes du CFVG grâce à la méthode des pas logarithmiques (MPL) (35, 36) déjà appliquée avec efficacité à d'autres types de molécules (35, 38, 39). La MPL est suivie d'un « déblocage ». Nous utilisons 150 pas sans post-itérations. Les matrices nécessaires aux calculs sont tirées de (40). Les calculs sont effectués, sauf pour l'attribution retenue en définitive, en posant $\rho = r_0/R_0 = 1$. Comme nous le montrons ailleurs (41), cette approximation n'est guère gênante en particulier si l'on ne s'intéresse spécialement qu'aux 7 constantes $f_r, f_R, f_a, f_p, f_{rr}, f'_{rr}$ et f_{RR} .

Nous avons recalculé les constantes en adoptant les attributions de fondamentales de LORD (21) et KHANNA (18), afin de vérifier si le non-respect des 3 conditions n'est pas simplement dû aux erreurs dans G ou au trop grand nombre de constantes arbitrairement négligées. Les constantes ainsi obtenues (en mdyn/Å) figurent dans le tableau IV : elles ne sont pas plus satisfaisantes que celles proposées (tableau III) jusqu'à présent.

Les attributions des fondamentales de LORD et KHANNA sont donc toutes deux à revoir.

KHANNA (18) déjà, avait souligné certains points litigieux de l'attribution de LORD. Nous avons vérifié qu'aucune des 288 combinaisons imaginables à partir de la liste des fondamentales de LORD (pour limiter le nombre de combinaisons à 288, nous avons « bloqué » v_6 à 250 et v_{11} à 350 cm^{-1}) ne conduit à des valeurs de f_r et f_R se rapprochant conjointement des valeurs prévues d'après la 1^{re} condition. Au mieux, on calcule pour 4 combinaisons $f_r \approx 3,5$ et $f_R \approx 3,8$ mdyn/Å. La liste des fondamentales de LORD est donc inexacte et même, certaines des valeurs proposées comme fondamentales doivent s'écarter notablement des vraies valeurs.

Nous avons repris une analyse similaire mais bien plus détaillée pour la liste des fondamentales proposée par KHANNA. Nous avons calculé les constantes pour 3 séries comportant 144 combinaisons chacune que l'on peut résumer comme suit :

$$678 \geq 635 (v_1, v_2), \quad 511 \geq 360 \geq 313 (v_8, v_9, v_{10}),$$

v_{11} « bloquée » à 340

avec $\begin{cases} 670 \geq 670 \geq 426 \geq 368 (v_3, v_5, v_6, v_7), v_4 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 1.} \\ 670 \geq 670 \geq 426 \geq 368 (v_3, v_4, v_5, v_7), v_6 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 2.} \\ 670 \geq 670 \geq 426 \geq 368 (v_3, v_4, v_5, v_6), v_7 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 3.} \end{cases}$

TABLEAU IV

Constantes de force (en mdyn/Å) calculées pour les diverses attributions de fondamentales proposées pour IF₇. Longueurs de liaison calculées par la règle de BADGER.

	LORD	KHANNA	W.-M.	W.-M.1	CLAASSEN	W.-M.2	W.-M.3
f_r	3,1030	3,0119	3,6166	3,6166	3,3214	3,5979	3,5979
f_R	4,1237	4,1237	4,0977	4,0977	4,1249	4,5640	4,5640
f_a	0,2912	0,2180	0,2575	0,2575	0,5860	0,3347	0,3347
f_p	0,3923	0,4467	0,3470	0,2515	0,2640	0,2464	0,2369
f_{rr}	0,3628	0,9931	0,5215	0,5215	1,1130	0,5167	0,5167
f'_{rr}	0,6584	0,0737	0,2429	0,2429	-0,2161	0,2420	0,2420
f_{RR}	0,3899	0,3899	0,4159	0,4159	0,3886	-0,0505	-0,0505
f_{ao}	-0,0456	-0,0662	-0,0997	-0,0997	0,0481	-0,0680	-0,0680
f'_{ao}	-0,1000	-0,0408	-0,0290	-0,0290	-0,3411	-0,0993	-0,0993
f_{so}	0,0024	0,0278	0,0094	0,0867	0,0776	0,0844	0,0814
f_{ss}	-0,1106	-0,1716	-0,1449	-0,0494	-0,1606	-0,0504	-0,0557
f_{ss}	-0,0739	-0,1265	-0,0134	-0,0429	-0,0871	-0,0408	-0,0331
f_{ss}	0,0847	0,0572	0,0530	-0,0243	-0,0456	-0,0238	-0,0254
f_{ss}	-0,1540	-0,0960	-0,1501	-0,1206	0,0034	-0,1178	-0,1135
f_{ss}	-0,0011	-0,0003	-0,0004	-0,0004	-0,0007	-0,0018	-0,0017
f_{ss}	0,0004	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0007	0,0006
f_{ss}	0,0014	0,0004	0,0006	0,0006	0,0008	0,0022	0,0021
f_{ss}	0,0085	0,0030	0,0027	0,0027	0,0154	0,0058	0,0058
f_{ss}	-0,0033	-0,0011	-0,0010	-0,0010	-0,0059	-0,0022	-0,0022
f_{ss}	-0,0105	-0,0037	-0,0034	-0,0034	-0,0191	-0,0072	-0,0072
f_{ss}	0,0249	0,0112	0,0056	0,0056	0,0034	0,0048	0,0046
f_{ss}	0,0077	0,0035	0,0017	0,0017	0,0010	0,0015	0,0014
f_{ss}	-0,0201	-0,0090	-0,0046	-0,0046	-0,0027	-0,0039	-0,0037
f_{ss}	0,0091	0,0091	0,0168	0,0168	0,0088	0,0130	0,0130
r_0	1,90	1,91	1,87	1,87	1,89	1,87	1,87
R_0	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,82	1,82

Remarque. — $v_3(A_2'')$ est essentiellement une vibration de valence I — F (25) : elle doit donc être très grossièrement voisine des 2 vibrations de valence Raman $v_1(A_1')$ et $v_2(A_1')$ pour lesquelles peuvent seules entrer en ligne de compte les raies polarisées à 678 et 635 cm^{-1} . Pour $v_8(E_1'')$, il est prévu (21, 18) une valeur voisine de $v_3(A_2'')$. Il est par conséquent extrêmement peu probable que v_3 ou v_8 adoptent une valeur aussi petite que 190 : nous n'avons donc pas envisagé les 2 dernières séries de 144 combinaisons chacune qui auraient été obtenues en « bloquant » successivement v_3 puis v_8 à 190.

Dans chaque série, il ne se trouve en définitive que 8 combinaisons pour lesquelles f_r et f_R , conjointement, se rapprochent des valeurs prévues par la 1^{re} condition. Au mieux, f_r est de l'ordre de 3,4 à 3,6 et f_R de 4,1 à 4,5 mdyn/Å. Pour les 2 $\times$ 8 combinaisons des 1^{re} et 3^e séries, f_a est supérieur à f_p tandis que pour les 8 combinaisons de la 2^e série, on a $f_a < f_p$. La 3^e condition n'est jamais respectée : f_{RR} semble toujours surestimé. Ces 3 $\times$ 8 combinaisons en question peuvent se résumer :

$$678 \geq 635 (v_1, v_2), \quad v_3 = v_8 = 670, \quad v_9 = 511, \\ 360 \geq 313 (v_8, v_{10}), \quad v_{11} \text{ « bloquée » à 340}$$

avec $\begin{cases} 426 \geq 368 (v_6, v_7), v_4 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 1.} \\ 426 \geq 368 (v_4, v_7), v_6 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 2.} \\ 426 \geq 368 (v_4, v_6), v_7 \text{ « bloquée » à 190 pour la série 3.} \end{cases}$

Cette étude préliminaire :

— permet d'attribuer définitivement les bandes à 670 et 511 cm^{-1} ;

— démontre que la raie à 511 cm^{-1} ne saurait être assimilée à $v_{10}(E_1'')$ [nous rejoignons en cela l'opinion de LORD et coll. (21)]. Il faut supposer que KHANNA (18) n'était arrivé à « démontrer » par le calcul que la raie à 511 était nécessairement la $v_{10}(E_1'')$ qu'en raison du trop grand nombre de constantes de force négligées. CLAASSEN et coll. (5) suspectaient d'ailleurs l'attribution de KHANNA qui attribue à $v_{10}(E_1'')$, essentiellement vibration de déformation (25), un nombre d'ondes supérieur à celui attribué à $v_8(E_2'')$, essentiellement vibration de valence (25);

— démontre que la $v_{11}(E_2'')$, inactive en Raman et IR, ne saurait être « bloquée » à 340 cm^{-1} , valeur surestimée puisque les raies à (360, 313 cm^{-1}) correspondent à ($v_6(E_2'')$, $v_{10}(E_1'')$). Une analyse en coordonnées normales non publiée a conduit SLOWINSKI (21) à admettre $v_{11}(E_2'') \approx v_{10}(E_1'')$. D'après KHANNA (18), on aurait au contraire

$$v_{11}(E_2'')_{\text{cm}^{-1}} \approx (2/3) v_{10}(E_1'')_{\text{cm}^{-1}}.$$

Notre analyse (40) confirme la prévision de KHANNA. En effet, en négligeant les constantes de forces secondaires $f_{pp}, f''_{pp}, f''_{pp}$ et f''_{pp} , on a $v_{11}/v_{10} \approx (G_{11,11}/G_{10,10})^{1/2}$; or pour des molécules XY₇ et en posant $\rho = 1$, on a $(G_{11,11}/G_{10,10}) = 4/9$. $v_{11}(E_2'')$ se situera donc en grossière approximation aux alentours de 240 ou de 209 cm^{-1} suivant que l'on adopte $v_{10} = 360$ ou $v_{10} = 313 \text{ cm}^{-1}$.

C'est pour les 8 combinaisons de la série 2 que l'écart entre f_a et f_p est le plus faible. En diminuant $v_{11}(E_2'')$ pour nous rapprocher de la valeur suggérée par notre analyse en coordonnées normales, la constante f_p diminue tandis que les six autres constantes qui nous servent aussi de guides, ne varient pas. Quant à l'écart entre f_a et f_p , il s'accroît pour les 2 $\times$ 8 combinaisons des séries 1 et 3 mais diminue pour les 8 combinaisons de la série 2. C'est donc la série 2 qui contient très vraisemblablement l'attribution des fondamentales la plus plausible.

Pour ce qui est de l'écart entre f_a et f_p , les 8 attributions de la série 2 se groupent en 4 paires. Il semble plausible de ne retenir que l'une des deux combinaisons conduisant à l'écart minimal entre f_a et f_p (voir 2^e condition) :

— la première notée W.-M. est indiquée dans le tableau II; les constantes de forces correspondantes sont indiquées dans le tableau IV;

— la seconde, W.-M', dérive de W.-M. par interversion

des raies 678 et 635; elle conduit à des valeurs de f_r et f_R voisines de celles calculées pour W.-M., à des valeurs de f_a et f_p identiques à celles obtenues pour W.-M. et à :

$$(f_{RR} = 0,73) > (f_{rr} = 0,40) > (f'_{rr} = 0,12).$$

Nous justifierons par la suite que l'attribution W.-M. est préférable à W.-M'.

L'attribution des fondamentales W.-M. permet, mieux que celles de LORD ou KHANNA, d'expliquer toutes les bandes restantes comme des combinaisons. L'écart Δ n'est que de 54 cm⁻¹ (cf. tableau V).

TABLEAU V

Attribution des bandes de combinaison du spectre vibrationnel de IF₇.

	W.-M.		W.-M. 1		Claassen mod.		W.-M. 2
174 R	511-340 (3)	Fondamentale		174 R	Fondamentale	Fondamentale	
196 R	511-313 (0)		511-313 (0)	196 R	510-310 (3)	510-310 (3)	
				520 IR	352+174 (3)	352+174 (3)	
547 IR	380+190 (3)	380+190 (3)		552 IR	310+257 (16)	310+257 (16)	
				598 R	425+174 (1)	425+174 (1)	
				746 IR	Fondamentale	Fondamentale	
				837 IR	365+310+174 (18)	365+310+174 (18)	
				886 IR	365+352+174 (3)	365+352+174 (3)	
918 IR	(2x360)+190 (3)	(2x360)+190 (3)					
927 IR	(2x368)+190 (1)	(2x368)+190 (1)					
936 IR	368+(3x190) (1)	368+(3x190) (1)		936 IR	676+257 (1)	676+257 (1)	
1030 IR	670+313 (0)	670+313 (0)					
1060 IR	635+426 (1)	635+426 (1)		1058 IR	635+425 (3)	635+425 (3)	
1101 IR	678+426 (3)	678+426 (3)		1104 IR	676+425 (3)	676+425 (3)	
1180 IR	670+511 (1)	670+511 (1)		1177 IR	670+510 (3)	670+510 (3)	
1260 IR	511+426+313 (10)	511+426+313 (10)		1259 IR	746+(2x257) (1)	746+(2x257) (1)	
1300 IR	670+635 (3)	670+635 (3)		1302 IR	670+635 (3)	670+635 (3)	
				1349 IR	676+670 (3)	676+670 (3)	
				1387 IR	746+635 (3)	670+365+352 (0)	
2420 IR	670+(2x368) (14)	670+(2x368) (14)		1418 IR	746+676 (3)	746+676 (3)	
1502 IR	635+511+360 (3)	635+511+360 (3)					

Comme on le verra plus loin, il est raisonnable de considérer que la raie très faible située à 174 cm⁻¹ constitue la fondamentale $\nu_{11}(E_g'')$ en principe inactive. Ceci nous amène à remplacer W.-M. par W.-M. 1 (voir tableau II). Les constantes et les bandes de combinaison ($\Delta = 51$ cm⁻¹) pour W.-M. 1 figurent respectivement dans les tableaux IV et V.

L'attribution des fondamentales W.-M. 1 reste non satisfaisante à deux points de vue (voir tableau IV) :

— f_R est légèrement trop faible; R_e calculé suivant la règle de BADGER est ainsi un peu trop élevé;

— la 3^e condition n'est pas satisfaite. Le calcul nous a montré que la 3^e condition serait respectée si on augmentait $\nu_3(A_g'')$ d'au moins 30 cm⁻¹. Par la même occasion, f_R augmenterait légèrement (on se rapprocherait donc du R_e expérimental), f_p diminuerait de manière insignifiante tandis que f_r , f_a , f_{rr} et f'_{rr} resteraient inchangés. KHANNA (18) a admis que la bande située par LORD à 670 cm⁻¹ correspond à la fois à $\nu_3(A_g'')$ et $\nu_3(E_g')$ (dégénérescence accidentelle) en raison de sa largeur: il était d'ailleurs exclus de proposer une autre hypothèse puisque le spectre IR de LORD ne présente aucune bande supérieure à 670 (mais cependant voisine) si ce n'est celle à 927 cm⁻¹. Cette absence de bande a beaucoup retardé notre analyse jusqu'au jour où nous avons pris connaissance de l'étude de CLAASSEN et coll. (5) qui observent des bandes à 746, 837, 886 et 934 cm⁻¹ (cette dernière correspondant vraisemblablement à la 927 de LORD). De plus, la bande à 746 est l'une des plus intenses du spectre IR de IF₇!

Remarques.

— CLAASSEN et coll. (5) suggèrent que LORD et coll. (21) n'ont pas observé ces bandes en raison d'impuretés dans l'échantillon.

— CLAASSEN et coll. (5) proposent une attribution des fondamentales inspirée de celle de KHANNA (nous la rappelons dans le tableau II; nous l'avons complétée en adoptant $\nu_{11} = 174$ cm⁻¹). Les constantes de force calculées figurent dans le tableau IV: la 3^e condition n'est pas respectée et de plus, f'_{rr} est assez fortement négative ce qui est illogique (voir 3^e condition). Cependant, en adoptant $\nu_{11} = 174$ cm⁻¹, toutes les bandes et raies non fondamentales, y compris celles à 520, 837 et 598 cm⁻¹ non attribuées par CLAASSEN, s'interprètent bien (voir tableau V) avec un Δ de 67 cm⁻¹ seulement.

Les spectres proposés par CLAASSEN sont certainement plus exacts (échantillons plus purs) que ceux de LORD et comme par ailleurs, l'analyse de plus de 700 combinaisons nous a montré que l'attribution W.-M. 1 est très proche de l'attribution exacte, l'attribution des fondamentales la plus vraisemblable ne peut être que W.-M. 2 (voir tableau II) équivalente à W.-M. 1 compte tenu des positions de bandes de CLAASSEN et de la nécessité d'avoir ($\nu_3 - \nu_6$) ≥ 30 cm⁻¹ (voir plus haut).

Remarque. — CLAASSEN et coll. (5) avaient cru pouvoir déduire l'attribution inverse pour les bandes à 670 et 746 en se basant sur leurs formes: ce critère ne semble donc pas très sûr.

L'interprétation de toutes les bandes non fondamentales est aisée à condition d'adopter $\nu_{11} = 174$ cm⁻¹. Le Δ n'est que de 61 cm⁻¹ (voir tableau V): il tombe même à 45 cm⁻¹ si l'on adopte $\nu_{11} = 168$ cm⁻¹.

Remarque. — D'après BARTELL et coll. (1), les harmoniques et bandes de combinaison d'espèce E_g'' devraient être significativement actives en IR s'il y a corrélation en phase entre la déformation angulaire $F_{ax} - I - F_{ax}$ et l'ondulation du pentagone équatorial. En fait, cette remarque ne permet de mieux expliquer que deux bandes, celle à 552 [(365 + 174) (13)] et celle à 837 cm⁻¹ [(670 + 174) (7) ou (670 + 168) (1)], suivant que l'on adopte $\nu_{11} = 174$ ou 168 cm⁻¹.

CLAASSEN et coll. (5) ont suggéré que les deux bandes à 520 et 837 cm⁻¹ non attribuées par eux, pourraient être dues à des combinaisons mettant en jeu la ν_{11} . Notre interprétation confirme cette hypothèse et justifie incontestablement que la ν_{11} est proche de 174 et non de 340 cm⁻¹.

Dans le tableau IV, nous indiquons les constantes calculées à partir des attributions W.-M. 2 ($\rho = 1$) et W.-M. 3 [identique à la précédente mais en posant $\rho = (1,858/1,786)$]. Le fait de poser $\rho = 1$ n'entraîne aucune perturbation significative. Les 3 conditions sont respectées; cependant, f_{RR} est légèrement négatif, f_{RR} étant l'équivalent d'une constante de répulsion, on s'attend normalement à $f_{RR} \geq 0$. Une constante f_{RR} légèrement négative (attraction) [le même phénomène se produit pour $\text{PCl}_5(38)$] ne peut s'expliquer que par des erreurs expérimentales entachant les positions des fondamentales ν_2 , ν_3 et ν_4 (notons que si l'erreur ne provient que de ν_3 , il suffit de poser $\nu_3 = 738$ cm⁻¹ pour obtenir $f_{RR} = 0$ c'est-à-dire ni répulsion ni attraction entre les F_{axiaux}).

Le tableau IV indique les longueurs de liaison calculées à partir des constantes f_r et f_R pour toutes les attributions du tableau II: c'est bien pour W.-M. 2 et W.-M. 3 que l'accord avec les longueurs expérimentales (1) est le meilleur. Seul, R_e est légèrement surestimé.

Remarques. — Pour R_e , on se rapprocherait de la valeur expérimentale en augmentant ν_3 . Nous avons successivement posé $\nu_3 = 837$; 886 et 934 cm⁻¹ et considéré la bande à 746 comme la combinaison (310 + 257 + 174) (5) (les Δ sont de 65; 72 et 76 cm⁻¹ respectivement). On calcule ainsi $f_R \approx 5,2$; 5,5 et 5,9 mdyn/Å (f_r restant inchangé) soit $R_e \approx 1,79$; 1,78 et 1,77 Å. Mais f_{RR} prend les valeurs aberrantes —0,7; —1,0 et —1,4 mdyn/Å. Ces 3 attributions de fondamentales sont donc à rejeter.

— L'attribution W.-M'. ($\nu_1 = 635$ et $\nu_3 = 676$) ou celles qui en dérivent en posant $\nu_3 = 746$, 837, 886 ou 934 et $\nu_{11} = 174$ cm⁻¹, sont également à rejeter. En effet pour $\nu_3 = 746$, la 3^e condition n'est pas respectée tandis que pour $\nu_3 = 837$, 886 ou 934, $f_{RR} < -0,4$ mdyn/Å.

— Notons que les constantes f_r et f_R calculées dans le cadre d'un CFUB mais avec une matrice $\mathbf{G}$ fautive (38) (voir tableau III) se rapprochent fortement des constantes calculées à partir de W.-M. 2 ou W.-M. 3 (voir tableau IV).

III. — Ordres des liaisons I — F axiales et équatoriales.

Les ordres de liaison selon SIEBERT (34) sont de 1,04 pour N_{eq} et 1,25 pour N_{ax} . Le renforcement de liaison par rapport à une liaison σ covalente simple d'ordre 1 [sur les 8 configurations permises, SCOTT (29) pense que les hybridations sp^3d^3 et f^2sp^3d qui utilisent totalement les orbitales $5s$ et $5p$ de l'iode, sont les plus probables] s'interprète comme dans le cas des molécules XY_4 (T_d) (34), XY_6 (D_{3h}) (38) et XY_6 (O_h) (39), en faisant intervenir deux effets : l'effet néphélauxétique et la « rétrodonation ».

L'effet néphélauxétique entraîne une contraction de liaison par rapport à une liaison σ covalente simple : l'ordre de liaison devient alors légèrement supérieur à 1 [d'après SIEBERT (30), l'augmentation d'ordre due à l'effet néphélauxétique ne dépasse jamais 10 %].

Pour IF_7 , la couche de valence de l'élément central contient des orbitales $5d$ partiellement vides et des $4f$ et $5f$ totalement vides. Il peut y avoir rétrodonation des orbitales $p\pi$ pleines des coordonnés à ces orbitales partiellement ou totalement vides. Ce recouvrement $d\pi - p\pi$ ou $f\pi - p\pi$ entraîne une augmentation d'ordre se surajoutant à celle due à l'effet néphélauxétique.

Nous verrons ailleurs (41) que $f\pi - p\pi$ est peu probable pour IF_7 , et que seul, $d\pi - p\pi$, semble intervenir notablement. Des considérations de symétrie (19, 11, 17) montrent que seules les orbitales d_{xz} et d_{yz} d'espèce de symétrie E_1'' de l'atome d'iode sont en mesure de former des liaisons π fortes dans une bipyramide pentagonale (D_{3h}) (l'axe Z coïncide avec les liaisons axiales). On s'attend, autour de la liaison I — F axiale, à une distribution de charge conique admettant l'axe Z comme axe de révolution lorsqu'il y a recouvrement entre ces orbitales d et les orbitales p_σ et p_π pleines d'un fluor axial. Si on utilise les orbitales d_{xz} et d_{yz} pour former des liaisons π avec les F équatoriaux, seules les orbitales p_π de chaque F_{eq} participent de manière un tant soit peu efficace à la formation de ces liaisons qui restent certainement faibles en raison du recouvrement limité. Les F_{eq} formeraient des liaisons π_{eq} , plus efficaces avec les orbitales (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) (E'_2) mais ce type de liaison ne saurait être très fort non plus du fait que si l'hybridation σ est préférentiellement de type sp^3d^3 [$sp_\sigma p_\pi p_\pi d_{xz} d_{yz} d_{xy}$], les orbitales d_{xz}, d_{yz} et d_{xy} sont déjà engagées en partie dans les liaisons σ . Même si l'hybridation σ est plutôt de type $f^2sp^3d^3$ [$f_{\sigma} d_{\sigma} d_{\sigma} f_{\pi} f_{\pi} f_{\pi} p_\pi p_\pi d_{xz} d_{yz} d_{xy}$], ce type de liaison π_{eq} reste faible à cause du recouvrement limité.

Par conséquent, comme pour les molécules XY_6 (D_{3h}) (17, 38), les liaisons π axiales sont prévues considérablement plus fortes que les liaisons π équatoriales, quelle que soit l'hybridation σ admise.

Nos valeurs d'ordres ($N_{\text{eq}} \ll N_{\text{ax}}$) confirment totalement cette déduction. Comme pour SF_6 et SeF_6 (39), l'effet néphélauxétique semble être seul responsable de l'augmentation de 4 % de l'ordre des liaisons équatoriales tandis que pour les liaisons axiales, la rétrodonation $d\pi - p\pi$ pourrait contribuer, en plus des quelques 4 % dus à l'effet néphélauxétique, par environ 21 % à l'augmentation d'ordre.

IV. — Amplitudes carrées moyennes (A.C.M.) et amplitudes moyennes de vibration (A.M.V.).

Les AMV de IF_7 , n'ont été calculées jusqu'à présent (28) qu'à partir de l'attribution de CLAASSEN dans l'approximation d'un CFUB, d'ailleurs basé sur une matrice

$\mathbf{G}$ erronée, grâce à la méthode de Morino de la matrice $\mathbf{L}$ (36). Les valeurs obtenues

$$(u_r = 0,04484 \quad \text{et} \quad u_R = 0,04157 \text{ \AA})$$

sont voisines de celle ($u_r = 0,045 \pm 0,003 \text{ \AA}$) déterminée (1) par diffraction électronique (cette technique ne permettant pas de déterminer directement u_r , u_R a été estimé (1) à $0,043 \pm 0,003 \text{ \AA}$). Ce bon accord n'est pas surprenant puisque nous avons déjà vu (36) que les AMV sont peu sensibles aux approximations, même mauvaises, faites dans le cadre d'un CF donné. On peut même ajouter qu'elles sont également peu sensibles à quelques erreurs dans la matrice $\mathbf{G}$ ou dans l'attribution des fondamentales.

Si l'on ne s'intéresse qu'aux AMV, on peut d'ailleurs se passer de calcul complet puisque la relation simple et générale de MÜLLER et coll. (22) :

$$u_r \text{ ou } u_R = [0,004114 (f_r \text{ ou } f_R)^{-1} + 0,01018 (\mu_X + \mu_Y)^{1/2}]$$

(μ_X et μ_Y : inverses des masses atomiques de X et Y) permet d'obtenir à 298 °K le bon ordre de grandeur de l'AMV u d'une liaison X — Y de constante de force f . C'est ainsi qu'à partir de toutes les constantes f_r et f_R des tableaux III et IV, on calcule

$$0,041 \leq u_r \leq 0,045 \text{ \AA}$$

et

$$0,039 \leq u_R \leq 0,042 \text{ \AA}.$$

Dans le tableau VI, nous indiquons les ACM (en $\text{\AA}^2$) et les AMV (en $\text{\AA}$) à 0 et 298 °K calculées en nous basant sur la bonne attribution des fondamentales (W.-M. 2 et W.-M. 3) : nous avons utilisé la MPL avec 150 pas (36) dans le cadre du CFVG. On note que les ACM ne sont pas notablement perturbées si l'on pose $\rho = 1$.

TABLEAU VI
Amplitudes carrées moyennes σ (en $\text{\AA}^2$)
et amplitudes moyennes de vibration u (en $\text{\AA}$) pour $IF_7(g)$.

	0°K		298°K	
	W.-M.2	W.-M.3	W.-M.2	W.-M.3
σ_r	0,0017573	0,0017573	0,0019444	0,0019444
σ_R	0,0015319	0,0015319	0,0016340	0,0016340
σ_a	0,0058424	0,0058424	0,0093332	0,0093332
σ_b	0,0066761	0,0069126	0,0120699	0,0124253
σ_{rr}	-0,0000536	-0,0000536	-0,0001263	-0,0001263
σ_{rR}	-0,0001688	-0,0001688	-0,0001375	-0,0001375
σ_{RR}	-0,0001346	-0,0001346	-0,0001002	-0,0001002
σ_{ra}	-0,0022730	-0,0022730	-0,0030185	-0,0030185
σ_{ra}	-0,0006482	-0,0006482	-0,0016481	-0,0016481
σ_{rb}	0,0002082	0,0002813	-0,0014583	-0,0013485
σ_{rb}	-0,0037866	-0,0037855	-0,0079395	-0,0079552
σ_{rb}	-0,0020066	-0,0021980	-0,0025641	-0,0028517
σ_{rb}	0,0006847	0,0006851	0,0027347	0,0027298
σ_{rb}	-0,0003310	-0,0003319	-0,0007775	-0,0007647
σ_{rb}	0,0000550	0,0000572	0,0000452	0,0000470
σ_{rb}	-0,0000210	-0,0000219	-0,0000173	-0,0000179
σ_{rb}	-0,0000680	-0,0000708	-0,0000558	-0,0000581
σ_{ra}	0,0000543	-0,0000543	-0,0000362	-0,0000362
σ_{ra}	0,0000208	0,0000208	0,0000138	0,0000138
σ_{ra}	0,0000672	0,0000672	0,0000447	0,0000447
σ_{ra}	-0,0000574	-0,0000598	-0,0000348	-0,0000362
σ_{ra}	-0,0000177	-0,0000185	-0,0000108	-0,0000112
σ_{ra}	0,0000465	0,0000483	0,0000282	0,0000293
σ_{ra}	-0,0000681	-0,0000681	-0,0000515	-0,0000515
u_r	0,0419	0,0419	0,0441	0,0441
u_R	0,0391	0,0391	0,0404	0,0404

V. — Fonctions thermodynamiques.

A partir de notre attribution des fondamentales (W.-M. 2), nous avons calculé les fonctions thermodynamiques

statistiques de 250 à 1 000 °K compte tenu de 3 approximations (molécule tournante rigide, oscillateur harmonique et gaz parfait). La méthode de calcul est indiquée en détail dans les références (15, 7). Pour $IF_{7(g)}$, nous admettons les trois modèles moléculaires statiques proposée par BARTELL et coll. (1) [cf. Table I de la réf. (1)]; nous n'envisagerons pas le cas de pseudorotation dynamique. Le produit des moments d'inertie $I_A I_B I_C$ a été calculé par la méthode de HIRSHFELDER (16):

$$\begin{aligned} D_{sh}: I_A I_B I_C &= 121,2 \times 10^{-114} \text{ g}^3 \text{ cm}^6 \\ C_s: I_A I_B I_C &= 122,2 \times 10^{-114} \text{ g}^3 \text{ cm}^6 \\ C_s: I_A I_B I_C &= 122,1 \times 10^{-114} \text{ g}^3 \text{ cm}^6. \end{aligned}$$

Les nombres de symétrie σ (15) prennent respectivement les valeurs 10, 2 et 1. Nous donnons les résultats dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Enthalpie, enthalpie libre, entropie et chaleur spécifique pour trois modèles moléculaires de $IF_{7(g)}$ de symétrie D_{sh} , C_2 et C_s . Les fonctions thermodynamiques statistiques sont exprimées en Clausius (cal. deg⁻¹. mole⁻¹). E_0^0 représente l'énergie d'une mole de gaz parfait au zéro absolu.

T (°K)	$(H^0 - E_0^0)/T$	D_{sh}	C_2	C_s	D_{sh}	C_2	C_s	D_{sh}, C_2, C_s
250	17,732	62,481	65,687	67,064	80,213	83,419	88,796	30,086
273,16	18,844	64,101	67,307	68,684	82,945	86,151	91,528	31,578
298,16	19,972	65,801	69,006	70,383	85,772	88,978	94,355	32,965
300	20,052	65,924	69,129	70,506	85,975	89,181	94,558	33,059
400	23,826	72,235	75,441	76,817	96,061	99,267	100,644	36,865
500	26,669	77,872	81,077	82,454	104,540	107,746	109,123	39,022
600	28,845	82,935	86,140	87,517	111,780	114,985	116,362	40,327
700	30,549	87,514	90,720	92,097	118,063	121,269	122,646	41,166
800	31,914	91,686	94,892	96,268	123,600	126,805	128,182	41,732
900	33,028	95,511	98,717	100,094	128,539	131,745	133,122	42,132
1000	33,954	99,040	102,246	103,623	132,994	136,200	137,577	42,423

Ces résultats remplacent ceux (12, 20) basés sur l'attribution des fondamentales de LORD et celui (18) basé sur l'attribution des fondamentales de KHANNA.

D'après (12), on a

$$\Delta G_f^0 (IF_{7(g)}) = \Delta H_f^0 + T \Delta [(G^0 - E_0^0)/T].$$

Par conséquent, si la molécule $IF_{7(g)}$ existe réellement à l'état de molécule statique, le modèle auquel correspondent les valeurs de $(G^0 - E_0^0)/T$ les plus négatives, est thermodynamiquement le plus stable: on voit qu'il s'agit non de la bipyramide pentagonale régulière D_{sh} mais de la molécule déformée de symétrie C_s .

BIBLIOGRAPHIE.

(1) W. J. ADAMS, H. B. THOMPSON et L. S. BARTELL, *J. chem. Phys.*, 1970, **53**, 4040.

- (2) R. M. BADGER, *J. chem. Phys.*, 1934, **2**, 128.
- (3) S. H. BAUER, *J. phys. Chem.*, 1952, **56**, 343.
- (4) G. M. BEGUN, W. H. FLETCHER et D. F. SMITH, *J. chem. Phys.*, 1965, **42**, 2236.
- (5) H. H. CLAASSEN, E. L. GASNER et H. SELIG, *J. chem. Phys.*, 1968, **49**, 1803.
- (6) F. B. CLIPPARD, Jr. et L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 805.
- (7) N. B. COLTHUP, L. H. DALY et S. E. WIBERLEY, Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964.
- (8) R. A. CONDRADE et K. NAKAMOTO, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1966, **39**, 1108.
- (9) S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL et A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Structure*, 1969, **3**, 259.
- (10) G. H. DUFFEY, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 943.
- (11) J. C. EISENSTEIN, *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 142.
- (12) W. H. EVANS, T. R. MUNSON et D. D. WAGMAN, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 1955, **55**, 147.
- (13) F. J. GARRICK, *Phil. Mag.*, 1932, **14**, 914.
- (14) R. J. GILLEPSIE, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 4672.
- (15) G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand Company, Ind., New York, 1945.
- (16) J. O. HIRSHFELDER, *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 431.
- (17) R. R. HOLMES, R. P. CARTER, Jr. et G. E. PETERSON, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1748.
- (18) R. K. KHANNA, *J. Mol. Spectry.*, 1962, **8**, 134.
- (19) G. E. KIMBALL, *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 188.
- (20) R. E. LAVILLA et S. H. BAUER, *J. chem. Phys.*, 1960, **33**, 182.
- (21) R. C. LORD, M. A. LYNCH Jr., W. C. SCHUMB et E. J. SLOWINSKI, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 522.
- (22) A. MÜLLER, B. KREBS et C. J. PEACOCK, *Z. für Naturforschung*, 1968, **23a**, 1024.
- (23) G. NAGARAJAN, *Current Sci.*, 1961, **30**, 413.
- (24) G. NAGARAJAN, *Bull. Soc. chim. belges*, 1962, **71**, 82.
- (25) NGUYEN-QUY-DAO, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3976.
- (26) R. L. OAKLAND et G. H. DUFFEY, *J. chem. Phys.*, 1967, **46**, 19.
- (27) V. PLATO et L. S. BARTELL, voir note additive dans la réf. 1.
- (28) K. RAMASWAMY et P. MUTHUSUBRAMANIAN, *J. Mol. Structure*, 1970, **6**, 205.
- (29) R. L. SCOTT, *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 1420.
- (30) H. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1953, **274**, 34.
- (31) L. SLUTSKY et S. H. BAUER, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 270.
- (32) H. B. THOMPSON et L. S. BARTELL, *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, 1966, **2**, 190.
- (33) H. B. THOMPSON et L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 488.
- (34) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *C.R. Acad. Sci., Série C*, 1970, **271**, 5.
- (35) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 4248.
- (36) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Min.*, 1970, **7**, 1007.
- (37) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 3.
- (38) E. J. L. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MACCORDICK, *J. chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1747.
- (39) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopia (U.R.S.S.)*, **32**, 1972, p. 492.
- (40) E. WENDLING, S. MAHMOUDI et C. CERF, *Spectroscopy Letters*, 1971, **4**, No 9, p. 297.
- (41) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Min.*, 1972, **9**, p. 291.

CHAPITRE II-7

ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DE L'HEPTAFLUORURE DE RHENIUM

APPLICATION DE LA METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES

Ce chapitre a été publié dans la Revue de Chimie Minérale, t. 9, p. 291, (1972)

RÉSUMÉ. — Nous précisons l'attribution des fondamentales du spectre vibrationnel de $\text{ReF}_{1(g)}$, assimilé à une bipyramide pentagonale régulière (symétrie D_{5h}) en effectuant une analyse en coordonnées normales pour 84 combinaisons de fréquences par la méthode des pas logarithmiques. Cette attribution, compatible avec les toutes récentes informations structurales obtenues par diffraction électronique, s'écrit : $\nu_1(A'_1) \simeq \nu_2(A'_1) = 736$, $\nu_3(A''_2) \simeq 800$, $\nu_4(A''_2) = 353$, $\nu_5(E'_1) = 703$, $\nu_6(E'_1) = 217$, $\nu_7(E'_1) = 299$, $\nu_8(E'_2) = 597$, $\nu_9(E'_2) = 352$ et $\nu_{10}(E'_1) = 489 \text{ cm}^{-1}$, avec éventuellement permutation possible des nombres d'ondes des fondamentales ν_4 et ν_7 . Le calcul et l'analyse des bandes de combinaison suggèrent que la fondamentale $\nu_{11}(E''_2)$, inactive, se situe vers 241 cm^{-1} . Nous proposons les jeux complets des constantes de force et des amplitudes carrées moyennes y compris celles d'interaction, ainsi que les amplitudes moyennes de vibration du champ de forces de valence généralisé. Les constantes de force de valence sont de 4,55 et 5,97 mdyne/Å, les amplitudes moyennes de vibration (à 298 K) de 0,0402 et 0,0368 Å et les ordres de liaison de 1,30 et 1,62 respectivement pour les liaisons équatoriales et axiales. Ces ordres élevés sont vraisemblablement dus à la rétrodonation $d\pi-p\pi$ pour les liaisons axiales et à de la rétrodonation $f\pi-p\pi$ pour les équatoriales. Enfin, nous calculons les fonctions thermodynamiques statistiques de $\text{ReF}_{1(g)}$ entre 250 et 1000 K.

Normal coordinate analysis of rhenium heptafluoride. Application of the logarithmic steps method

SUMMARY. — The assignment is precised of the fundamentals of the vibrational spectrum of $\text{ReF}_{1(g)}$, considered as a regular pentagonal bipyramid (symmetry D_{5h}), working out a normal coordinate analysis for 84 frequencies combinations by the logarithmic steps methods. This assignment, compatible with all recent structural

informations resulting from electron diffraction, is: $\nu_1(A'_1) \simeq \nu_2(A'_1) = 736$, $\nu_3(A''_2) \simeq 800$, $\nu_4(A''_2) = 353$, $\nu_5(E'_1) = 703$, $\nu_6(E'_1) = 217$, $\nu_7(E'_1) = 299$, $\nu_8(E'_2) = 597$, $\nu_9(E'_2) = 352$ and $\nu_{10}(E''_1) = 489$ cm^{-1} , eventually with possible permutation of the fundamentals ν_4 and ν_9 . Calculation and analysis of the combination bands hint that the inactive fundamental $\nu_{11}(E''_2)$ is located near 241 cm^{-1} . The complete sets of force constants and of mean square amplitudes, those of interaction included, as well as the mean vibration amplitudes of the generalized valence force field, are proposed. The stretching force constants are 4.55 and 5.97 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, the mean vibration amplitudes 0.0402 and 0.0368 $\text{\AA}$ at 298 K and the bond orders 1.30 and 1.62 , respectively for equatorial and axial bonds. These high orders probably are due to $f\pi$ - $p\pi$ back donation for the equatorial bonds, and $d\pi$ - $p\pi$ back donation for the axial bonds. The statistical thermodynamical functions are calculated for $\text{ReF}_{7(g)}$ between 250 and 1000 K.

1. Introduction

La molécule $\text{ReF}_{7(g)}$ est l'une des rares avec $\text{IF}_{7(g)}$ ([1], [22]) à posséder la symétrie pseudopentagonale bipyramidale.

Claassen et coll. ont enregistré et analysé le spectre infrarouge de $\text{ReF}_{7(g)}$ ([12], [2], [3]) ainsi que ses spectres Raman en phase liquide [2], puis vapeur [3]. Ces deux derniers spectres restent très voisins bien que certaines de leurs raies soient déplacées les unes par rapport aux autres (7 cm^{-1} au maximum).

Il existe ([2], [3]) trois différences frappantes entre les spectres de ReF_7 et de IF_7 :

- pour IF_7 , on observe [3] deux fondamentales de valence actives en infrarouge; pour ReF_7 , il n'y en a qu'une;
- pour IF_7 , on observe [3] deux raies Raman fortement polarisées; pour ReF_7 , il n'y en a qu'une;
- les fondamentales actives en infrarouge sont environ deux fois plus larges pour ReF_7 que pour IF_7 ([2], [3]).

Les deux premières différences ont fait penser un moment à la symétrie D_{7h} [3] mais elle a immédiatement paru peu vraisemblable en raison des trop grandes répulsions qui s'exerceraient entre les sept fluors dans un même plan. Si l'on opte pour une symétrie pentagonale bipyramidale D_{3h} , il subsiste un point litigieux puisqu'une des raies Raman prévue polarisée semble remplacée par une raie dépolarisée [3]. Claassen et coll. [3] proposent une explication non totalement satisfaisante entraînant l'existence d'une raie Raman large faiblement polarisée et non pas dépolarisée.

Les différences entre les spectres de IF_7 et ReF_7 suggèrent que ReF_7 s'écarte encore davantage de la symétrie D_{3h} pure que IF_7 [9]. La très récente étude de $\text{ReF}_{7(g)}$ par diffraction électronique [10] vient d'ailleurs de le confirmer. ReF_7 n'est pas de symétrie D_{3h} pure mais est sujet :

— soit à des *déformations statiques* similaires mais plus importantes que celles observées pour IF_7 , la symétrie réelle de la molécule n'étant que C_2 ou C_s ;

— soit à une *pseudorotation dynamique*.

La technique de diffraction ne permet pas de trancher.

Par ailleurs, il n'a pas été possible de préciser à la fois r_e (longueur des liaisons équatoriales) et R_e (longueur des liaisons axiales) [10] mais la longueur de liaison $\text{Re}-\text{F}$ moyenne ($1,835 \pm 0,005 \text{ \AA}$) a pu être déterminée très exactement et il semble établi que les liaisons équatoriales sont plus longues que les axiales de $0,065 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Les déviations de ReF_7 par rapport à la symétrie D_{3h} , bien que plus importantes que pour IF_7 , restent de l'ordre de grandeur d'amplitudes de vibration : on peut donc interpréter en première approximation le spectre vibrationnel de ReF_7 dans le cadre de la symétrie D_{3h} [1]. Dans le présent travail, nous nous proposons d'effectuer une analyse en coordonnées normales de ReF_7 , assimilé à une bipyramide pentagonale pure. Il n'existe encore à notre connaissance aucune analyse de ce genre ni dans le cadre du C. F. V. G. (champ de forces de valence généralisé) ni dans celui de C. F. simplifiés. Cette analyse nous permettra de :

— préciser la nature des diverses bandes et raies des spectres infrarouge et Raman expérimentaux (fondamentales, harmoniques, bandes de combinaison);

— préciser l'attribution des fondamentales de manière à la rendre compatible avec les toutes récentes données structurales [10];

— préciser la position de la fréquence $\nu_{11} (\text{E}_2'')$ en principe inactive en infrarouge et Raman;

— calculer, pour la première fois, constantes de force, amplitudes carrées moyennes (A. C. M.) et amplitudes moyennes de vibration (A. M. V.) du C. F. V. G.;

— préciser la nature des liaisons;

— calculer, en nous basant sur l'attribution des fondamentales la plus plausible, les fonctions thermodynamiques de $\text{ReF}_{7(g)}$ jamais encore proposées à notre connaissance.

2. Analyse en coordonnées normales. Constantes de force. Attribution des fondamentales

Comme pour IF_7 [22], nous reprenons les sept constantes de force ($f_r, f_R, f_\alpha, f_\beta, f_{rr}, f'_{rr}$ et f_{RR}) [21] comme guides pour préciser l'attribution la plus plausible.

A première vue, il semble difficile de préciser l'ordre de grandeur des constantes f_r et f_R dans ReF_7 , en se basant sur la règle de Badger pour deux raisons :

— d'abord, la diffraction électronique n'a pas permis de déterminer individuellement r_e et R_e . On peut cependant *estimer* ces longueurs en résolvant le système

$$\begin{cases} \frac{5 r_e + 2 R_e}{7} = 1,835 = r_{e \text{ moy}}, \\ \Delta r = r_e - R_e = 0,065. \end{cases}$$

On trouve ainsi $r_e \simeq 1,85$ et $R_e \simeq 1,79$ Å.

— ensuite, la règle de Badger avec les coefficients « originaux » $C_{ij}^{1/2} = 0,490$ et $d_{ij} = 1,26$ [7] ne s'applique que passablement aux liaisons de type 1.5 (exemple : W—F dans WF_6 , Re—F dans ReF_6 et Ir—F dans IrF_6 [11], [9], [20]). Ainsi, pour $\text{ReF}_{6(g)}$, molécule proche parente de $\text{ReF}_{7(g)}$, on a proposé deux attributions des fondamentales, l'une déjà ancienne [15], l'autre très récente [4]. Les constantes de force calculées par la méthode des pas logarithmiques (M. P. L. 150 pas) [20] sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I
Constantes de force f (mdyn/Å)
et ordres de liaison N pour $\text{ReF}_{6(g)}$ (symétrie O_h)

	Attribution			Attribution	
	Ancienne	Récente		Ancienne	Récente
f_r	4,738	5,099	$f_{ax} = -f''_{ax}$	0,0621	0,0196
f_{rr}	0,3862	0,2198	f_{ax}	-0,0423	-0,0609
f'_{rr}	0,0637	0,3800	f''_{ax}	-0,1627	-0,0389
$f_{ra} = -f''_{ra}$	0,0046	0,0011	N	1,34	1,42
f_a	0,2473	0,1606			

REMARQUE. — Les constantes d'interaction f_{rr} et f'_{rr} sont les équivalents des constantes de répulsion du champ de forces d'Urey-Bradley F_{rr} et F'_{rr} respectivement entre coordinats voisins et entre coordinats « diamétralement » opposés. On s'attend donc normalement à ce que $f_{rr} \gg f'_{rr}$. Ce critère déjà, semble plutôt confirmer l'exactitude de l'attribution ancienne. Tout au long de cette étude nous nous référerons fréquemment aux constantes de ReF_6 à titre comparatif : on constatera qu'il y a toujours meilleure cohérence entre les constantes calculées pour ReF_7 et celles obtenues pour l'ancienne attribution de ReF_6 .

A partir des constantes f_r « ancienne » et « récente », on calcule respectivement des longueurs $r(\text{Re—F})$ dans ReF_6 de 1,89 et 1,87 Å. $r(\text{Re—F})$ se trouve donc surestimé de quelques 2 à 3 % par rapport à la longueur obtenue par diffraction électronique : $1,832 \pm 0,004$ Å [9]. Cependant comme la diffraction électronique indique que $r_e > R_e$, on s'attend nécessairement à

$$(1) \quad f_r < f_R.$$

Par ailleurs, on a [19] :

$$(2) \quad \left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right| > 3 \left| \frac{\Delta r}{r_{e \text{ moy}}} \right|.$$

Ainsi, compte tenu des valeurs expérimentales de Δr et $r_{e \text{ moy}}$ [10], on prévoit :

$$(3) \quad \left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right| > 10,1 \, \%.$$

On aura noté que les longueurs moyennes des liaisons Re—F dans $\text{ReF}_{6(g)}$ [9] et $\text{ReF}_{7(g)}$ [10] sont presque égales. Comme dans $\text{ReF}_{7(g)}$ $r_e > r_{e \text{ moy}}$ et $R_e < r_{e \text{ moy}}$, on s'attend normalement à ce que les constantes f_r et f_R de ReF_7 soient respectivement inférieure et supérieure à la constante de valence de ReF_6 , c'est-à-dire

$$(4) \quad f_r < (4,7 \text{ à } 5,1) < f_R.$$

Pour les constantes de déformation angulaire f_α et f_β , on s'attend comme dans le cas de IF_7 [22] à ce que

$$(5) \quad f_\alpha > f_\beta.$$

Cependant, comme Re est plus lourd que I , il ne devrait plus y avoir qu'une différence minime, voire égalité entre f_α et f_β comme cela s'est produit pour SbF_5 et SbCl_5 [19]. Ainsi, si l'atome central est lourd, les constantes de déformation angulaire ne semblent plus dépendre que très peu de la valeur de l'angle : on peut donc également s'attendre à ce que f_α et f_β de ReF_7 soient très voisins de la constante f_α de ReF_6 (voir tableau I). Pour XY_6 (D_{3h}) [19], on note qu'à coordinat donné, f_α et f_β diminuent lorsque X devient plus lourd. Si l'on extrapole aux molécules XY_7 (D_{3h}), on prévoit que les constantes f_α et f_β de ReF_7 seront éventuellement inférieures à celles de IF_7 ; elles leur seront en tout cas très voisines.

Enfin, comme pour $\text{IF}_{7(g)}$ [22], on s'attend à

$$(6) \quad f_{rr} > f'_{rr} > f_{RR}.$$

S'inspirant de l'analyse en coordonnées normales *erronée* de Khanna [22] relative à IF_7 , Claassen et coll. ont successivement proposé pour ReF_7 deux attributions des fondamentales notées Claassen 1 [2] et Claassen 2 [3] (voir tableau II).

TABLEAU II
Molécules ReF_7 (D_{5h}) : attributions des fondamentales

	ReF_7	Claassen 1	Claassen 2	W.-M.
R_p	$\nu_1 (A_1') \dots \dots \dots$	737	736	736
	$\nu_2 (A_1') \dots \dots \dots$	590	645	736
IR	$\nu_3 (A_2'') \dots \dots \dots$	703	703	800
	$\nu_4 (A_2'') \dots \dots \dots$	299	299	353
	$\nu_5 (E_1') \dots \dots \dots$	703	703	703
	$\nu_6 (E_1') \dots \dots \dots$	353	353	217
	$\nu_7 (E_1') \dots \dots \dots$	217	217	299
R	$\nu_8 (E_2') \dots \dots \dots$	650	489	597
	$\nu_9 (E_2') \dots \dots \dots$	351	352	352
	$\nu_{10} (E_1'') \dots \dots \dots$	485	597	489
in.	$\nu_{11} (E_2'') \dots \dots \dots$	[323]	[398]	(241)

- R : raie active en Raman;
 p : raie polarisée;
 IR : bande active en infrarouge;
 in. : fréquence inactive en Raman et infrarouge;
 [] : fréquence calculée;
 () : fréquence déduite de l'analyse des bandes de combinaison.

Nous les avons complétées en posant $\nu_{11} = (2/3) \nu_{10}$ [12]. Claassen a tenté de les justifier en proposant des attributions pour les bandes de combinaison : la somme des écarts absolus entre combinaisons calculées et fréquences expérimentales, Δ , est de 46 cm^{-1} pour Claassen 1 et de 51 cm^{-1} pour Claassen 2. Nous avons vu ailleurs [22] que ces faibles valeurs de Δ ne confirment nullement la plausibilité de l'attribution des fondamentales.

REMARQUE. — Sur la figure 2 de la référence [3], on signale une raie très faible et large à 281 cm^{-1} . Claassen [3] ne l'a pas interprétée. Nous avons complété les analyses des bandes de combinaison de Claassen en attribuant la raie à 281 cm^{-1} à :

$$[650 + 217 - 590] \text{ (4) pour Claassen 1}$$

$$\text{et à } [(2 \times 489) - 703] \text{ (6) pour Claassen 2}$$

(l'écart absolu entre combinaison calculée et fréquence expérimentale est indiqué entre parenthèses en italique).

Les 27 constantes de force du C. F. V. G. [21] calculées pour Claassen 1 et Claassen 2 grâce à la M. P. L. (150 pas) en posant $\rho = \frac{r_e}{R_e} = 1$ figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Constantes de force (mdyn/Å) calculées
pour les diverses attributions de fondamentales proposées pour ReF₇

	Claassen 1	Claassen 2	W.-M.	
	$\rho=1$	$\rho=1$	$\rho=1$	$\rho=(1,85/1,79)$
f_r	4,8412	4,0168	4,5509	4,5509
f_R	4,2183	4,5985	5,9684	5,9684
f_a	0,4884	0,4893	0,2865	0,2865
f_B	0,3071	0,4279	0,3016	0,2922
f_{rr}	0,2212	0,8822	0,4601	0,4601
f_{rR}	0,3982	0,1412	0,2962	0,2962
f_{RR}	-0,3218	0,0583	0,0952	0,0952
f_{aa}	-0,0195	-0,0202	-0,0829	-0,0829
f'_{aa}	-0,2247	-0,2244	-0,0603	-0,0603
f_{BB}	-0,0111	-0,0414	0,0548	0,0519
f'_{BB}	-0,2316	-0,3525	-0,1656	-0,1656
f''_{BB}	-0,0535	-0,0836	-0,0815	-0,0739
f'''_{BB}	0,0344	0,0647	-0,0128	-0,0128
f_{BB}	-0,0075	0,0226	-0,0285	-0,0285
f_{BB}	-0,0003	-0,0003	-0,0008	-0,0008
f_{aB}	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003
f'_{aB}	0,0004	0,0004	0,0010	0,0010
f''_{aB}	0,0035	0,0035	0,0016	0,0016
f_{ra}	-0,0013	-0,0013	-0,0006	-0,0006
f'_{ra}	-0,0043	-0,0043	-0,0020	-0,0020
f''_{ra}	0,0010	0,0010	0,0006	0,0006
f_{rB}	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002
f'_{rB}	-0,0008	-0,0008	-0,0005	-0,0005
f''_{rB}	0,0020	0,0020	0,0029	0,0029

REMARQUE. — Bien qu'à première vue, il ne semble pas possible de calculer les matrices F et Σ et par conséquent, d'en déduire (par déblocage) f_r , f_R , $u_r = \sigma_r^{1/2}$ et $u_R = \sigma_R^{1/2}$ [21] sans connaître r_e et R_e ou plutôt le rapport ρ , on peut montrer que la valeur numérique exacte de ρ joue un rôle minime à condition de lui donner une valeur voisine de 1 ou égale à 1. A cet effet, nous avons calculé la matrice F en donnant à ρ des valeurs comprises entre 0,8 et 1,2, domaine englobant à coup sûr le rapport expérimental.

On constate ainsi que :

- les éléments $F_{11}, F_{12} = 0, F_{22}, F_{33}, F_{34}, F_{44}, F_{88}, F_{89} = 0, F_{99}$ et $F_{11,11}$ sont rigoureusement indépendants de ρ ;
- F_{55}, F_{56} et F_{66} varient tout au plus de quelques 10^{-4} mdyn/Å;
- les éléments F_{57}, F_{67} et F_{77} suivent les mêmes lois que pour les molécules XY_3 (D_{3h}) [19];
- pour $F_{10,10}$, on a exactement (pour les notations, cf. [11]) :

$$(7) \quad F_{10,10}(\rho) = \frac{9}{4 + 5\rho^2} F_{10,10}(1)$$

Cette relation exacte se démontre du fait que $F_{10,10}$ constitue un bloc 1×1 [19].

Le déblocage effectué, on constate que :

- les constantes de force f_R, f_{RR} et $f_{R\beta}$ sont rigoureusement indépendantes de ρ ;
- $f_r, f_{rr}, f'_{rr}, f_{ra}, f'_{ra}, f''_{ra}, f_{\alpha}, f_{\alpha\alpha}$ et $f'_{\alpha\alpha}$ varient tout au plus de quelques 10^{-4} mdyn/Å;
- pour les constantes $f_{r\beta}, f'_{r\beta}, f''_{r\beta}, f_{\alpha\beta}, f'_{\alpha\beta}$ et $f''_{\alpha\beta}$, on a, avec une bonne approximation :

$$(8) \quad f(\rho) \simeq \frac{1}{\rho} f(1);$$

- la constante f_β suit encore passablement la loi empirique précédente;
- pour les constantes $f_{\beta\beta}, f'_{\beta\beta}, f''_{\beta\beta}, f_{\beta\beta}''$ et $f_{\beta\beta}'''$, les rapports $\frac{f(\rho)}{f(1)}$ dépendent de ρ mais aussi de μ_X et μ_Y (inverses des masses atomiques de X et Y dans XY_7) : nous n'avons pas trouvé de lois empiriques simples.

Ainsi, comme nous nous intéressons essentiellement aux sept constantes $f_r, f_R, f_{\alpha}, f_{\beta}, f_{rr}, f'_{rr}$ et f_{RR} , on constate que l'on peut poser $\rho = 1$ sans en perturber notablement les valeurs numériques. Seule, la constante f_β est légèrement affectée si l'on pose $\rho = 1$.

Nous avons également vérifié que u_r et u_R sont pratiquement indépendants de ρ .

D'après le tableau III, on note que l'attribution Claassen 1 n'est pas satisfaisante puisque $f_r > f_R$ et de plus, f_{RR} est aberramment négatif. Pour Claassen 2, on a bien $f_r < f_R$ ainsi que $\left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right| = 13,5 \%$; néanmoins, cette attribution n'est pas acceptable non plus puisque l'inégalité (4) n'est pas satisfaite.

En vue de préciser l'attribution exacte des fondamentales, nous avons analysé sept séries comportant douze combinaisons de fréquences chacune grâce à la M. P. L. (150 pas). Il est très peu vraisemblable que l'attribution des fondamentales ne figure pas parmi ces 84 combinaisons; en effet, pour limiter le nombre de combinaisons à étudier, nous n'avons imposé que des « contraintes » raisonnables :

- pour les sept séries, nous avons commencé par poser $\nu_3 = \nu_8 = 703 \text{ cm}^{-1}$, nous ralliant ainsi à l'hypothèse de dégénérescence accidentelle proposée par Claassen et Selig [2];

— d'après [3], il doit correspondre à $\nu_1 (A'_1)$ une raie polarisée très intense compte tenu de la forme [14] de la vibration ν_1 . Aussi, avons-nous « bloqué » ν_1 à 736 cm^{-1} pour les sept séries;

— d'après [14], $\nu_8 (E'_2)$ est essentiellement vibration de valence Re—F alors que $\nu_9 (E'_2)$ et $\nu_{10} (E'_1)$ sont plutôt des vibrations de déformation : il est donc raisonnable, comme dans le cas de IF_7 [22], d'attribuer à ν_8 un nombre d'onde supérieur à ceux de ν_9 et ν_{10} .

Les sept séries I à VII sont résumées dans le tableau IV.

TABLEAU IV
*Diverses séries d'attributions préconisées
lors de la recherche de l'attribution exacte des fondamentales de $\text{ReF}_7 (D_{5h})$*

Séries	ν_1	ν_2	$\nu_3 = \nu_5$	ν_4, ν_6, ν_7	ν_8	ν_9, ν_{10}
I.....	736	597	703	$353 \rightleftharpoons 299 \rightleftharpoons 217$	645	$489 \rightleftharpoons 352$
II.....	»	645	»	»	597	$489 \rightleftharpoons 352$
III.. ...	»	597	»	»	489	$352 \rightleftharpoons 281$
IV.....	»	645	»	»	489	$352 \rightleftharpoons 281$
V.....	»	736	»	»	489	$352 \rightleftharpoons 281$
VI.....	»	736	»	»	597	$489 \rightleftharpoons 352$
VII.....	»	736	»	»	645	$489 \rightleftharpoons 352$

Les séries I et II sont respectivement apparentées aux attributions Claassen 1 et 2 puisque basées sur les mêmes listes de fondamentales. Les séries III et IV sont basées sur l'hypothèse que les raies à 645 et 597 sont peut-être des harmoniques ou des bandes de combinaison alors que la raie à 281 cm^{-1} serait une fondamentale. Claassen et coll. ([2], [3]) ont toujours assimilé l'une des deux raies Raman dépolarisées situées à 597 et 645 cm^{-1} à la fondamentale $\nu_2 (A'_1)$ prévue polarisée : dans les séries V, VI et VII, nous rompons avec cette hypothèse pour envisager une éventuelle *dégénérescence accidentelle* des deux fondamentales Raman polarisées $\nu_1 (A'_1)$ et $\nu_2 (A'_1)$, les deux raies à 597 et 645 cm^{-1} ou l'une des deux seulement étant alors à considérer comme harmoniques ou bandes de combinaison. Nous avons complété les sept séries en « imposant » $\nu_{11} = (2/3) \nu_{10}$ [22].

Pour chaque série, le calcul montre que $f_r, f_R, f_{rr}, f'_{rr}$ et f_{RR} ne varient que de quelques centièmes de millidynes par angström en passant d'une combinaison à l'autre. Les valeurs moyennes calculées par la M. P. L. (150 pas) en posant $\rho = 1$ figurent dans le tableau V.

Par contre, f_α et f_β varient notablement d'une combinaison à l'autre dans une série donnée. Pour la série I, on a $f_r > f_R$; elle est donc à rejeter. Pour les six autres séries, l'inégalité (1) est satisfaite. Pour les séries II

TABLEAU V
Constantes de force f (mdyn/Å)
calculées pour les diverses séries d'attributions du tableau IV

Constantes	Séries						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
f_r	4,82	4,54	4,03	4,03	4,01	4,55	4,82
f_R	4,25	4,59	4,25	4,59	5,32	5,29	5,29
f_{rr}	0,24	0,46	0,89	0,89	0,89	0,46	0,24
f'_{rr}	0,38	0,30	0,13	0,13	0,13	0,30	0,38
f_{RR}	-0,26	0,07	-0,26	0,07	0,77	0,77	0,77
$\frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}}(\%)$	-	1,1	5,3	13,0	28,1	15,0	9,3

et III, $\left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right|$ est notablement inférieur à 10 % : ces séries sont donc également à rejeter. Pour la série VII, $\left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right| \simeq 10\%$; cette série néanmoins n'est pas acceptable puisque $f_{rr} < f'_{rr}$. Pour la série IV, $\left| \frac{\Delta f}{f_{\text{moy}}} \right|$ est supérieur à 10 % mais c'est l'inégalité (4) qui n'est pas satisfaite : nous ne la retiendrons donc pas. Ainsi, il ne reste que les séries V et VI, pour lesquelles les trois inégalités (1), (3) et (4) sont conjointement satisfaites. Des séries V et VI, c'est la série VI qui est la seule satisfaisante. On peut le démontrer de deux manières :

— Les caractéristiques r , f et N (ordre de liaison selon Siebert [14]) des liaisons Re—F dans ReF_6 et ReF_7 sont voisines. Affectons de l'indice 6 les caractéristiques se rapportant à ReF_6 et de l'indice 7, celles qui se rapportent à ReF_7 . En modifiant la relation (14) de la référence [16], il vient

$$(9) \quad \frac{r_7 f_7}{r_6 f_6} = \frac{N_7}{N_6},$$

relation permettant d'estimer r_7 connaissant r_6 , f_6 , N_6 , f_7 et N_7 . Cette estimation devrait même être très exacte puisque les liaisons Re—F dans ReF_6 et ReF_7 sont fort comparables. Pour la série V, on a $N_{r_7} = 1,17$ et $N_{R_7} = 1,47$; la relation (9) conduit alors à $r_{e7} = 1,92$ ou $1,89$ et $R_{e7} = 1,82$ ou $1,79$ Å suivant que l'on adopte l'attribution récente ou ancienne pour ReF_6 . Pour la série VI, $N_{r_7} = 1,30$ et $N_{R_7} = 1,47$ d'où $r_{e7} = 1,87$ ou $1,85$ et $R_{e7} = 1,82$ ou $1,79$ Å. Ainsi, c'est pour la série VI que les longueurs de liaison estimées se rapprochent le plus de celles, $1,85$ et $1,79$ Å, prévisibles d'après les résultats de diffraction électronique.

— Il a été montré que la déformation du « pentagone équatorial » est compatible avec un exposant de répulsion n de 3 à 4 dans la loi de force de répulsion entre les cinq fluors « équatoriaux » aussi bien pour IF_7 [1] que pour ReF_7 [10]. Comme la longueur moyenne des liaisons $\text{Re}-\text{F}$ dans ReF_7 est très proche de celle ($1,837 \pm 0,002 \text{ \AA}$) des liaisons $\text{I}-\text{F}$ dans IF_7 , on s'attend donc pour ces deux molécules à des constantes d'interaction répulsive f_{rr} et f'_{rr} pour les fluors équatoriaux voisines. Pour IF_7 , on avait calculé [22] : $f_{rr} = 0,52$ et $f'_{rr} = 0,24 \text{ mdyn/\AA}$. A ce point de vue également, seule la série VI est satisfaisante.

REMARQUE. — Comme les longueurs moyennes des liaisons $\text{Re}-\text{F}$ dans ReF_6 et ReF_7 sont très voisines, on s'attend, compte tenu des valeurs des angles « équatoriaux » [90° et ($72^\circ, 144^\circ$)], à ce que $f_{rr}(\text{ReF}_7) > f_{rr}(\text{ReF}_6)$ et à $f'_{rr}(\text{ReF}_7) < f'_{rr}(\text{ReF}_6)$. La première de ces inégalités est satisfaite quelle que soit l'attribution admise pour ReF_6 . La seconde ne l'est que pour l'attribution ancienne.

Ainsi, cette étude préliminaire montre que :

— seule, l'une des douze combinaisons de la série VI se rapproche de l'attribution exacte des fondamentales;

— aucune des deux raies faibles à 597 et 645 cm^{-1} ne peut tenir lieu de fondamentale $\nu_2(\text{A}_1')$ contrairement à l'hypothèse de Claassen et coll. ([2], [3]);

— l'hypothèse de dégénérescence accidentelle de $\nu_1(\text{A}_1')$ et $\nu_2(\text{A}_1')$ est la seule plausible.

Pour dix des douze combinaisons de la série VI, on a (en posant $\rho = 1$), $f_\alpha > f_\beta$ avec $0,39 \leq f_\alpha \leq 0,63$ et $0,20 \leq f_\beta < 0,37$. L'écart entre f_α et f_β est compris entre $0,06$ et $0,44$. Pour les deux dernières combinaisons qui peuvent se résumer :

$$\begin{aligned} \nu_1 = \nu_2 = 736, \quad \nu_3 = \nu_6 = 703, \quad \nu_6 = 217, \quad \nu_8 = 597, \\ \nu_9 = 352, \quad \nu_{10} = 489, \quad \nu_{11} = 326 \end{aligned}$$

avec $\nu_4 = 353$ et $\nu_7 = 299 \text{ cm}^{-1}$ pour la première notée W.-M. 1 et *vice versa* pour la seconde notée W.-M. 2, on a $f_\alpha < f_\beta$ avec

$$f_\alpha = 0,29 \quad \text{et} \quad f_\beta = 0,36 \quad \text{pour W.-M. 1}$$

et

$$f_\beta = 0,37 \quad \text{pour W.-M. 2.}$$

L'écart entre f_α et f_β (de $0,07$ et $0,08$ respectivement pour W.-M. 1 et W.-M. 2) compte donc parmi les plus faibles et les constantes f_α et f_β sont du même ordre de grandeur que celles ($0,33$ et $0,24$) retenues pour IF_7 [22]. Pour les dix premières combinaisons au contraire, f_α

notamment, est trop élevé. En conclusion, l'attribution la plus vraisemblable se rapprochera donc de W.-M. 1 ou de W.-M. 2. Pour alléger le texte, nous allons poursuivre le raisonnement en ne retenant *arbitrairement* que W.-M. 1 (en fait, nous avons vérifié qu'il n'est guère possible d'accorder plutôt la préférence à W.-M. 1 qu'à W.-M. 2).

L'attribution W.-M. 1 reste non satisfaisante à deux points de vue :

→ f_{RR} (0,77 mdyn/Å) est surestimé et l'inégalité (6), de ce fait, n'est pas respectée. La situation est donc similaire à celle rencontrée pour IF₇ [22]. Pour IF₇, la bande large située à 670 cm⁻¹ avait d'abord été considérée comme due à la dégénérescence accidentelle de ν_3 (A₁') et de ν_8 (E₁') [22] puis elle a été résolue [3] en une bande forte située à 670 et en une bande moins intense située à 746 cm⁻¹. Par analogie, il est très vraisemblable que la bande forte et très large située à 703 cm⁻¹ pour ReF₇ (sa largeur, environ double de celle de la bande ν_3 (T_{1u}) = 715 cm⁻¹ de ReF₆, avait frappé Claassen et coll. ([2], [3]) qui y voyaient l'indice de mouvements intra-moléculaires importants) soit en fait due non à la superposition de deux bandes dégénérées mais à celle de deux bandes non résolues, l'une forte ν_8 (E₁') située à 703 et l'autre moins intense ν_3 (A₁') située à un nombre d'ondes supérieur.

Si on augmente ν_3 (A₁'), f_{RR} diminue, f_R augmente tandis que les autres constantes de force restent pratiquement inchangées. Nous optons pour ν_3 (A₁') $\simeq$ 800 cm⁻¹ :

— on calcule ainsi une valeur de f_{RR} de 0,10 mdyn/Å proche, comme il fallait s'y attendre en raison des distances similaires, de la valeur de f'_{RR} (ReF₆) (attribution ancienne) ainsi que de la valeur de f_{RR} retenue pour IF₇ [22];

— avec $\nu_3 \simeq$ 800 cm⁻¹, il est par ailleurs possible de bien interpréter la bande de combinaison située à 1286 cm⁻¹ (voir tableau VI) qui restait la moins bien expliquée pour Claassen 2 [3].

REMARQUE. — Notons qu'il n'est pas question de considérer la bande à 850 comme la fondamentale ν_3 (A₁'). On calculerait en effet un f_{RR} aberrant de — 0,29 mdyn/Å.

→ f_α est inférieur à f_β . Cela est dû pour une très faible part au fait que nos calculs sont basés sur $\rho = 1$. Par analogie avec IF₇ [22], il est bien plus probable que l'inégalité (5) ne soit pas respectée parce que la loi empirique $\nu_{11} = (2/3) \nu_{10}$ surestime ν_{11} (E₁'). En diminuant ν_{11} jusque 250 à 230 cm⁻¹ et en posant ρ égal à la valeur expérimentale (1,85/1,79); on calcule en effet comme prévu des constantes f_α et f_β très voisines et qui sont du même ordre de grandeur que f_α (ReF₆) (attribution ancienne).

Comme pour IF_7 [22], nous avons cherché à préciser et à confirmer la position de ν_{11} en analysant les bandes de combinaison. D'après le tableau VI, on constate que ces bandes, y compris celle située à 281 cm^{-1} et non attribuée par Claassen, s'interprètent bien ($\Delta = 53 \text{ cm}^{-1}$) même si on fait abstraction d'éventuelles bandes de combinaison où interviendrait $\nu_{11} (E'_2)$. Mais si l'on envisage des bandes de combinaison de $\nu_{11} (E'_2)$, Δ diminue et nous avons vérifié que Δ est minimal en adoptant $\nu_{11} = 241 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 38 \text{ cm}^{-1}$).

TABLEAU VI

Attribution des bandes de combinaison du spectre vibrationnel de ReF_7

Maximum d'absorption	Sans faire appel à $\nu_{11} (E'_2)$	En posant $\nu_{11} = 241 \text{ cm}^{-1}$
281 R.....	597 + 489 — 800 (5)	736 — 241 — 217 (3)
645 R.....	353 + 299 (6)	353 + 299 (6)
850 IR.....	489 + 353 (8)	489 + 353 (8)
945 IR.....	597 + 352 (4)	597 + 352 (4)
1082 IR.....	736 + 353 (7)	597 + (2 × 241) (3)
1180 IR.....	(2 × 597) (14)	703 + (2 × 241) (5)
1286 IR.....	800 + 489 (3)	800 + 489 (3)
1350 IR.....	703 + 353 + 299 (5)	703 + 353 + 299 (5)
1438 IR.....	736 + 703 (1)	736 + 703 (1)

REMARQUE. — Si les bandes de combinaison d'espèce E'_2 , en principe inactives en infrarouge et Raman, sont cependant actives en infrarouge pour ReF_7 , comme le suggèrent Bartell et coll. ([10], [1]), l'utilisation de $\nu_{11} = 241 \text{ cm}^{-1}$ permet encore de mieux expliquer les bandes de combinaisons situées à 945 $[(2 \times 352) + 241]$ (0) et à 1082 cm^{-1} $[(489 + 352 + 241)]$ (0). Δ tombe ainsi à 31 cm^{-1} .

En conclusion, on peut retenir comme attribution définitive des fondamentales de ReF_7 , celle notée W.-M. dans le tableau II. Les constantes de force calculées à partir de W.-M. grâce à la M. P. L. (150 pas) figurent dans le tableau III. Le calcul a été effectué en posant d'abord $\rho = 1$ puis $\rho = (1,85/1,79)$: on vérifie que les constantes ne sont pas notablement perturbées.

En utilisant la relation (9), on peut estimer r_e à 1,87 ou 1,85 Å et R_e à 1,78 ou 1,76 Å (suivant que l'on adopte l'attribution récente ou ancienne pour ReF_6) : ces valeurs sont en bon accord avec celles, 1,85 et 1,79 Å, prévisibles d'après l'étude par diffraction électronique [10].

3. Ordres des liaisons Re-F équatoriales et axiales

Les ordres de liaison selon Siebert [17] dans ReF_7 sont de 1,30 pour N_{eq} et 1,62 pour N_{ax} . Le renforcement de liaison par rapport à une liaison σ covalente simple d'ordre 1 est dû à l'effet néphélauxétique et à la rétrodonation ([17], [19], [20], [22]).

Les ordres des liaisons Re-F dans ReF_7 dépassent ceux [22] des liaisons I-F dans IF_7 de 27 % en moyenne. On pourrait penser que ce dépassement, est dû au fait que le recouvrement $d\pi-p\pi$ est plus important dans ReF_7 parce que les orbitales 6 d y sont *totale*ment vides alors que dans IF_7 , les orbitales 5 d ne l'étaient que *partiellement*. Il est cependant étonnant que le recouvrement $d\pi-p\pi$ (rappelons que des considérations de symétrie permettent de prévoir qu'il contribue *avant tout* au renforcement des liaisons *axiales* [22]) contribue si notablement à l'augmentation de l'ordre des liaisons *équatoriales* dans ReF_7 , alors que dans IF_7 , il n'y contribuait pas. Il est bien plus vraisemblable que pour ReF_7 , le recouvrement $f\pi-p\pi$ (dans ReF_7 , la couche de valence de Re contient des orbitales 5 f et 6 f vides) contribue également au renforcement des liaisons : des considérations de symétrie [6] montrent que seules les orbitales f_{xyz} et $f_{z(x^2-y^2)}$ d'espèce de symétrie E_g'' de l'atome de rhénium sont en mesure de former des liaisons π fortes dans une bipyramide pentagonale D_{5h} (l'axe Z coïncidant avec les liaisons axiales).

Ces liaisons π sont d'autant plus fortes que les orbitales f_{xyz} et $f_{z(x^2-y^2)}$ ne participent jamais à l'hybridation σ [22] (ni à sp^3d , ni à f^2sp^3d). Or, en considérant les formes des orbitales f et les signes de leurs lobes [8], on constate que les orbitales f_{xyz} et $f_{z(x^2-y^2)}$ et les orbitales p_x et p_y pleines des F axiaux conduisent à un recouvrement nul. Donc, si déjà recouvrement $f\pi-p\pi$ important il y a, il semble qu'il ne contribuera qu'au renforcement des liaisons π *équatoriales*.

Ainsi dans ReF_7 , le renforcement des ordres de liaison pourrait être dû, en plus de la faible contribution de l'effet néphélauxétique (qui néanmoins, est probablement plus importante que dans IF_7 puisque l'électronégativité de Re est inférieure à celle de I) :

- à de la rétrodonation $d\pi-p\pi$ pour les liaisons axiales;
- à de la rétrodonation $f\pi-p\pi$ pour les liaisons équatoriales.

Seul, un calcul O. M. détaillé pourrait confirmer ces hypothèses de façon définitive.

REMARQUES DE L'UN DES RAPPORTEURS. — L'interprétation donnée peut être faite sans faire intervenir les orbitales 6 f , bien plus élevées que les 5 f . D'autre part, l'origine de la différence entre ReF_7 et IF_7 réside probablement dans le fait que les liaisons simples dans ReF_7 sont construites à peu près exclusivement au moyen d'une hybridation (6 s) (6 p)₃ (5 d)₃, les 5 f étant éloignées, alors que dans IF_7 il faut envisager une combinaison des deux hybridations (5 s) (5 p)₃ (5 d)₃ et (5 s) (5 p)₃ (4 f)₃ (5 d).

Dans les deux édifices, quelle que soit l'hybridation adoptée, ce sont les mêmes orbitales atomiques qui entrent dans les systèmes π .

Par conséquent, ce ne sont pas des considérations de symétrie sur les orbitales qui peuvent expliquer la différence qui existe entre les ordres de liaisons pour ReF_7 et IF_7 . On pourrait peut-être dire que les coefficients des exponentielles entrant dans l'expression des orbitales s et p , étant pratiquement les mêmes pour les $5s$ et $5p$ de I et $6s$ et $6p$ de Re (celui des orbitales $5d$ étant le même), les ordres de liaisons dans ReF_7 et IF_7 pour les hybridations : sp_3d_3 doivent être pratiquement égaux, alors que pour hybridation sp_3df_2 l'ordre est plus faible, les orbitales f étant plus diffuses. Il semblerait donc que la différence fondamentale provienne des liaisons σ construites sur une hybridation intermédiaire entre sp_3d_3 et sp_3df_2 pour IF_7 , alors qu'elle est sp_3d_3 dans ReF_7 .

4. Amplitudes carrées moyennes (A. C. M.) et amplitudes moyennes de vibration (A. M. V.)

A notre connaissance, on n'a jamais « calculé » [11] les A. M. V. de ReF_7 . Par contre, Jacob et Bartell [10] ont « observé » [18] une A. M. V. moyenne d'environ $0,03 \text{ \AA}$ pour les liaisons $\text{Re}-\text{F}$ dans ReF_7 . En raison des difficultés expérimentales rencontrées, ils estiment que cette A. M. V. moyenne est sous-estimée d'au moins 30 %. Comme les longueurs de liaisons sont très voisines dans ReF_6 et ReF_7 , ils s'attendaient à une A. M. V. proche de celle « observée » [9] pour ReF_6 ($0,044 \text{ \AA}$).

REMARQUE. — Il nous semble que l'A. M. V. « observée » pour ReF_6 [9] est, pour sa part, surestimée d'environ 13 %. En effet, Cyvin [5] avait calculé $u_r(\text{ReF}_6) = 0,0385 \text{ \AA}$. Nous avons nous-mêmes obtenu $0,0397$ (attribution ancienne) et $0,0386 \text{ \AA}$ (attribution récente) grâce à la M. P. L. (150 pas). Quant à la formule de Müller [13], elle conduit respectivement à $0,038$ et $0,037 \text{ \AA}$.

Le tableau VII résume les A. C. M. (en $\text{\AA}^2$) et A. M. V. (en $\text{\AA}$) calculées pour ReF_7 à 0 et 298 K grâce à la M. P. L. (150 pas) en nous basant sur l'attribution W.-M. Le calcul a été effectué en posant successivement $\rho = 1$ puis $\rho = (1,85/1,79)$ (on note que les A. C. M. ne sont pas très perturbées si l'on se contente de poser $\rho = 1$).

L'ordre de grandeur des A. M. V. (298 K) $u_r = 0,0402$ et $u_R = 0,0368 \text{ \AA}$ peut être prévu grâce à la formule de Müller [13] d'après laquelle $u_r = 0,039$ et $u_R = 0,036 \text{ \AA}$. Les A. M. V. « calculées » pour ReF_7 sont cohérentes si on les compare à celles « calculées » pour ReF_6 puisque l'on a l'inégalité :

$$(10) \quad u_r(\text{ReF}_7) > u_r(\text{ReF}_6) > u_R(\text{ReF}_6),$$

conséquence directe de l'inégalité (4).

TABLEAU VII
*Amplitudes carrées moyennes σ (en Å²)
et amplitudes moyennes de vibration u (en Å) pour $\text{ReF}_7(\text{g})$*

	0°K W.-M.		298°K W.-M.	
	$\rho=1$	$\rho=(1,85/1,79)$	$\rho=1$	$\rho=(1,85/1,79)$
σ_r	0,0014964	0,0014964	0,0016123	0,0016123
σ_R	0,0012960	0,0012960	0,0013517	0,0013517
σ_a	0,0061784	0,0061784	0,0106430	0,0106430
σ_B	0,0055323	0,0057279	0,0086088	0,0088982
σ_{rr}	-0,0000356	-0,0000356	-0,0000688	-0,0000688
σ'_{rr}	-0,0001098	-0,0001098	-0,0000989	-0,0000989
σ_{RR}	-0,0000905	-0,0000905	-0,0000748	-0,0000748
σ_{aa}	-0,0021692	-0,0021692	-0,0026137	-0,0026137
σ'_{aa}	-0,0009201	-0,0009201	-0,0027078	-0,0027078
σ_{BB}	0,0005398	0,0006002	0,0002157	0,0003051
σ'_{BB}	-0,0020584	-0,0019970	-0,0029774	-0,0028502
σ''_{BB}	-0,0015815	-0,0017397	-0,0019962	-0,0022303
σ'''_{BB}	0,0005337	0,0005527	0,0015245	0,0015638
σ''''_{BB}	-0,0012289	-0,0012786	-0,0025597	-0,0026626
σ_{aB}	0,0000443	0,0000459	0,0000383	0,0000397
σ'_{aB}	-0,0000169	-0,0000175	-0,0000146	-0,0000152
σ''_{aB}	-0,0000547	-0,0000567	-0,0000474	-0,0000491
σ'''_{aB}	-0,0000152	-0,0000152	-0,0000102	-0,0000102
σ_{ra}	0,0000058	0,0000058	0,0000039	0,0000039
σ'_{ra}	0,0000188	0,0000188	0,0000127	0,0000126
σ_{rB}	-0,0000094	-0,0000098	-0,0000055	-0,0000057
σ'_{rB}	-0,0000029	-0,0000030	-0,0000017	-0,0000018
σ''_{rB}	0,0000076	0,0000079	0,0000045	0,0000046
σ_{RB}	-0,0000180	-0,0000180	-0,0000123	-0,0000123
u_r	0,0387	0,0387	0,0402	0,0402
u_R	0,0360	0,0360	0,0368	0,0368

5. Fonctions thermodynamiques

A partir de l'attribution des fondamentales W.-M., nous avons calculé les *fonctions thermodynamiques statistiques* de 250 à 1000 K en reprenant les mêmes approximations que pour IF_7 [22] : ces fonctions n'ont jamais été calculées à notre connaissance.

Pour $\text{ReF}_7(g)$, nous envisageons les quatre modèles moléculaires statiques (modèles A, B, C et D; cf. Table I de la référence [10] : les longueurs r_e et R_e ont été estimées comme indiqué en début de paragraphe 2) proposés par Jacob et Bartell [10]. Nous n'envisageons pas le cas de pseudorotation dynamique. Il vient :

Modèle	Symétrie	σ	$I_A \cdot I_B \cdot I_C$
A.....	D_{3h}	10	$121,3 \cdot 10^{-114} \text{ g}^3 \cdot \text{cm}^6$
B.....	C_s	1	121,3 " "
C.....	C_s	1	121,0 " "
D.....	C_2	2	121,1 " "

REMARQUE. — Les produits $I_A \cdot I_B \cdot I_C$ sont très voisins de ceux obtenus pour IF_7 : c'est normal puisque $I_A \cdot I_B \cdot I_C$ n'est fonction que des distances qui sont très voisines dans IF_7 et ReF_7 et de la masse du coordina fluor.

Le tableau VIII reproduit les résultats. Comme pour IF_7 , deux fonctions $\frac{H^0 - E_0^0}{T}$ et C_p^0 ne dépendent que de l'attribution des fondamentales tandis que les deux fonctions $\frac{G^0 - E_0^0}{T}$ et S^0 dépendent à la fois de l'attribution et du modèle par l'intermédiaire du produit $I_A \cdot I_B \cdot I_C$ et du nombre de symétrie σ . $I_A \cdot I_B \cdot I_C$ étant pratiquement constant pour les quatre modèles, les fonctions $\frac{G^0 - E_0^0}{T}$ et S^0 dépendent surtout de σ .

TABLEAU VIII

Enthalpie, enthalpie libre, entropie et chaleur spécifique pour quatre modèles moléculaires de $\text{ReF}_7(g)$ de symétrie D_{3h} , C_{2v} , C_s et C_2

Les fonctions thermodynamiques statistiques sont exprimées en Clausius ($\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$).
 E_0^0 représente l'énergie d'une mole de gaz parfait au zéro absolu.

$T(^{\circ}\text{K})$	$(H^0 - E_0^0)/T$	$-(G^0 - E_0^0)/T$				S^0				C_p^0
	A, B, C, D	A	B	C	D	A	B	C	D	A, B, C, D
250	16,897	62,467	67,043	67,041	65,664	79,364	83,940	83,938	82,561	28,661
273,16	17,961	64,010	68,587	68,585	67,208	81,971	86,548	86,545	85,169	30,193
298,16	19,049	65,631	70,207	70,205	68,828	84,679	89,256	89,253	87,877	31,644
300	19,126	65,748	70,325	70,322	68,946	84,874	89,451	89,448	88,072	31,743
400	22,841	71,782	76,358	76,356	74,980	94,623	99,199	99,197	97,821	35,852
500	25,704	77,200	81,777	81,774	80,398	102,905	107,481	107,479	106,102	38,263
600	27,931	82,092	86,668	86,666	85,289	110,022	114,599	114,597	113,220	39,751
700	29,693	86,535	91,111	91,109	89,732	116,228	120,804	120,802	119,425	40,718
800	31,115	90,596	95,172	95,170	93,793	121,711	126,287	126,285	124,908	41,377
900	32,282	94,330	98,907	98,904	97,528	126,612	131,189	131,187	129,810	41,843
1000	33,256	97,783	102,360	102,357	100,981	131,040	135,616	135,614	134,237	42,185

Si la molécule $\text{ReF}_{7(g)}$ existe réellement à l'état de l'un des quatre modèles statiques A, B, C ou D, il ne peut s'agir que de l'un des deux modèles de symétrie C_4 et non de la bipyramide régulière A de symétrie D_{5h} . En effet, les deux modèles B et C, indiscernables du point de vue des valeurs numériques des fonctions thermodynamiques compte tenu des incertitudes de calcul, sont thermodynamiquement les plus stables.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. J. ADAMS, H. B. THOMPSON et L. S. BARTELL, *J. Chem. Phys.*, t. 53, 1970, p. 4040.
- [2] H. H. CLAASSEN et H. SELIG, *J. Chem. Phys.*, t. 43, 1965, p. 103.
- [3] H. H. CLAASSEN, E. L. GASNER et H. SELIG, *J. Chem. Phys.*, t. 49, 1968, p. 1803.
- [4] H. H. CLAASSEN, G. L. GOODMAN, J. H. HOLLOWAY et H. SELIG, *J. Chem. Phys.*, t. 53, 1970, p. 341.
- [5] S. J. CYVIN, *Molecular vibrations and mean square amplitudes*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [6] J. C. EISENSTEIN, *J. Chem. Phys.*, t. 25, 1956, p. 142.
- [7] J. GAUNT, *Trans. Faraday Soc.*, t. 50, 1954, p. 546.
- [8] H. B. GRAY, *Les électrons et la liaison chimique*, Ediscience, Paris, 1969.
- [9] E. J. JACOB et L. S. BARTELL, *J. Chem. Phys.*, t. 53, 1970, p. 2231.
- [10] E. J. JACOB et L. S. BARTELL, *J. Chem. Phys.*, t. 53, 1970, p. 2235.
- [11] M. KIMURA, V. SCHOMAKER, D. W. SMITH et B. WEINSTOCK, *J. Chem. Phys.*, t. 48, 1968, p. 4001.
- [12] J. G. MALM, H. SELIG et S. FRIED, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 82, 1960, p. 1510.
- [13] A. MÜLLER, B. KREBS et C. J. PEACOCK, *Z. für Naturforschung*, t. 23 a, 1968, p. 1024.
- [14] NGUYEN-QUY-DAO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3976.
- [15] C. W. F. T. PISTORIUS, *J. Chem. Phys.*, t. 29, 1958, p. 1328.
- [16] H. SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 273, 1953, p. 170.
- [17] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *C. R. Acad. Sc.*, t. 271, série C, 1970, p. 5.
- [18] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. min.*, t. 7, 1970, p. 1007.
- [19] E. J. L. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MACCORDICK, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1747.
- [20] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopia* (U. R. S. S.), t 32, p 492, 1972
- [21] E. WENDLING, S. MAHMOUDI et C. CERF, *Spectroscopy Letters*, t. 4, 1971, p. 297.
- [22] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 33 et 40.

CHAPITRE II-8

ETUDE DES SPECTRES IR ET RAMAN DU DIOXOPENTAFLUOROURANATE (VI) DE POTASSIUM

ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DE L'ION $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ BIPYRAMIDAL PENTAGONAL

*Ce chapitre a été publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France
t. 1, p. 40, (1972)*

Nous rapportons pour la première fois le spectre vibrationnel complet (IR et Raman, de 4 000 à 33 cm^{-1}) de l'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$ de symétrie approximativement pentagonale bipyramidale ($\approx D_{5h}$) tel qu'il existe dans le dioxopentafluorouranate (VI) de potassium. Une analyse en coordonnées normales grâce à la méthode des pas logarithmiques, dans le cadre du champ de forces de valence généralisé, permet de préciser fondamentales et bandes de combinaison. L'une des douze attributions qui peuvent se résumer : $\nu_1(A'_1) = 455$, $\nu_2(A'_1) = 805$, $\nu_3(A''_2) = 859$, $\nu_4(E'_1) = 380$, $287 \pm 225 \pm 195$ [$\nu_4(A''_2)$, $\nu_5(E'_1)$, $\nu_7(E'_1)$], $\nu_6(E'_2) = 275$, 427 ± 255 [$\nu_6(E'_2)$, $\nu_{10}(E''_1)$] et $\nu_{11}(E''_2) \approx 0,543 \nu_{10}(E''_1) \text{ cm}^{-1}$, constitue nécessairement l'attribution exacte des fondamentales mais il est impossible de la préciser davantage tant que l'on ignore l'ordre de grandeur de la constante de déformation angulaire $f_a(F-U-F)$. Les constantes de force de valence sont de 1,33 et 6,11 $\text{mdyn/\AA}$, les amplitudes moyennes de vibration (à 298 °K) de 0,0655 et 0,0375 Å et les ordres de liaison de 0,62 et 2,30 respectivement pour les liaisons U—F et U—O. Les liaisons entre coordinats F⁻ et groupement uranyle sont donc de nature essentiellement électrostatique. Enfin, nous avons établi la relation empirique $r(\text{\AA}) = -0,577 f(\text{mdyn/\AA})^{+0,371} + 2,915$ qui permet de calculer la longueur des liaisons U—O et U—F à $\pm 0,03$ Å près en moyenne.

Introduction.

L'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$ qui existe dans les composés $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (38, 26, 7, 8) est l'un des rares ions connu à posséder, comme les molécules IF_7 et ReF_7 , une symétrie quasi-pentagonale bipyramidale ($\approx D_{5h}$) (36, 37). Dans ce travail, nous reprenons l'analyse détaillée de cet ion tel qu'il se présente dans le sel de potassium $\text{K}_2\text{UO}_2\text{F}_6$.

Jusqu'à présent, on s'est avant tout préoccupé de savoir si à partir des seules fréquences ν_1 et ν_{11} de l'ion $\text{UO}_2^{18}\text{O}^{2+}$ ou de celles des ions $\text{UO}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{2+}$ et $\text{UO}_2^{18}\text{O}^{2+}$, on peut, en négligeant totalement les autres coordinats, calculer sans erreur excessive la constante de force de la liaison U—O du groupement uranyle (méthode de JONES) (14, 22, 18, 16, 31).

Remarque. — Pour obtenir ces fréquences, l'examen du seul spectre IR suffit d'ailleurs :

- ν_{11} apparaît à l'état de bande très intense observée par les divers auteurs entre 858 et 873 cm^{-1} (voir tableau I);
- ν_1 , en principe inactive en IR, se calcule aisément puisqu'il apparaît sur le spectre IR la bande de combinaison ($\nu_{11} + \nu_1$) vers 1 660-1 700 cm^{-1} .

JONES estime que sa méthode permet de calculer la constante à 3 % près (14). KHARITONOV et BUSLAEV (18) pensent que l'incertitude se monte à 5 % au minimum. De plus, il subsiste des controverses sur l'attribution même des bandes des ions $\text{UO}_2^{18}\text{O}^{2+}$, $\text{UO}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{2+}$ et $\text{UO}_2^{18}\text{O}^{2+}$ (18, 16).

Cependant, NGUYEN-QUY-DAO et coll. (6, 27) ont effectué une analyse en coordonnées normales pour l'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$ complet, assimilé à une bipyramide pentagonale régulière de symétrie D_{5h} . A partir de 5 bandes IR considérées par eux comme fondamentales (elles sont rappelées dans le tableau I), ils ont calculé 5 constantes du CFVG (champ de forces de valence généralisé) en négligeant arbitrairement les 22 autres (35) et ont prévu par le calcul la position des 5 raies Raman et de la fondamentale inactive $\nu_{11}(E''_2)$. Plusieurs points nous ont surpris dans leur travail (voir tableau I) :

- leur spectre IR est en flagrante contradiction avec

ceux publiés très récemment par plusieurs auteurs russes (19, 5, 28, 32). En particulier, la bande faible à 740 cm^{-1} considérée comme la fondamentale $\nu_6(E'_1)$ [$\nu(U-F)$] ne se retrouve pas chez les auteurs russes qui proposent comme vibration de valence U—F la bande forte située de 375 à 395 cm^{-1} suivant les auteurs. De même, l'épaule à 425 cm^{-1} considéré comme la fondamentale $\nu_4(E'_1)$ par NGUYEN-QUY-DAO n'a pas son équivalent chez les russes. Enfin, 3 bandes fortes situées chez les russes vers 286-289, 211-232 et 189-195 cm^{-1} et considérées comme des fondamentales ne se retrouvent nullement sur le spectre de NGUYEN-QUY-DAO;

- le spectre Raman calculé par NGUYEN-QUY-DAO est incompatible avec le spectre expérimental publié très récemment par BOUKALOV et coll. (5). Ce spectre expérimental n'est pas d'ailleurs satisfaisant non plus puisqu'il ne présente que 3 raies alors que la théorie des groupes prévoit 5 raies ($2 A'_1 + 2 E'_2 + E''_1$) actives en Raman. En particulier, la raie $\nu_1(E'_1)$ [$\nu(U-F)$] qui devrait être grossièrement voisine de la fondamentale IR $\nu_6(E'_1)$ [$\nu(U-F)$], semble absente;

- la constante de force (6,2 $\text{mdyn/\AA}$) proposée par NGUYEN-QUY-DAO (6, 27) bien qu'en accord avec les valeurs 6,16 (15), 6,03 (22) et 6,15 $\text{mdyn/\AA}$ (31) calculées par la méthode de JONES, est incompatible avec la longueur de liaison U—O moyenne (1,9 Å) admise (6, 26, 27, 7) dans le groupement $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$. En effet, d'après la relation empirique [15] que nous établirons par la suite, il ne devrait correspondre à une liaison de cette longueur qu'une constante d'environ 4,6 $\text{mdyn/\AA}$.

- la constante de force (5,0 $\text{mdyn/\AA}$) proposée par NGUYEN-QUY-DAO (6, 27) pour la liaison U—F est, elle aussi, incompatible avec la longueur de liaison U—F moyenne (2,2 Å) admise (26, 7). D'après la relation empirique [15], à une telle longueur de liaison, il ne peut correspondre qu'une constante d'environ 1,8 $\text{mdyn/\AA}$!

Cette constante de 5,0 $\text{mdyn/\AA}$ conduit d'ailleurs à un ordre de liaison $N(U-F)$ selon SIEBERT (33) de 1,76, ordre totalement aberrant en comparaison de celui, 1,40, des liaisons U—F dans UF_6 pour lesquelles on a : $r(U-F) = 1,997$ Å (20) et $f_r(U-F) = 3,77$ $\text{mdyn/\AA}$ (34).

KHARITONOV et coll. (19), ont, de leur côté, tenté une analyse en coordonnées normales très partielle en se basant également sur les seules fondamentales IR, non seulement celles de l'ion $\text{UO}_2^{18}\text{O}^{18}\text{F}_6^{3-}$ mais aussi celles des ions isotopiques $\text{UO}^{18}\text{O}^{18}\text{F}_6^{3-}$ et $\text{UO}_2^{18}\text{F}_6^{3-}$. Ils ont résolu l'équation

TABLEAU I

Spectres IR et Raman proposés dans la littérature pour $K_3UO_2F_6$.

Les bandes considérées comme non fondamentales par les divers auteurs sont indiquées en italique, les raies calculées sont indiquées entre crochets. Pour les bandes IR, on utilise les abréviations : f, m, F, l : bandes faible, moyenne, forte, large; t : très; ép: épaulement. Les intensités des raies Raman sont chiffrées de 0 à 10.

Spectres	Positions des bandes et raies (en cm^{-1})										Réf.
IR	1 700 tf	863	ces auteurs ne se sont intéressés qu'à $\nu_{as}(UO_2^{2+})$								(15, 16)
		858									(18)
		863 789									(3)
		873 tF 740 m	425 ép	380 F				230 ml			(6, 27)
		1 678 ép tf	1 660 tf	861 F	375 F	288 m	253 f	218 m	193 ép		(19)
				865 F	390 F	370 ép	286 m	232 ép	220 m		(32)
				1 660 tf	865 F	585 f	379 F	289 F	256 tf	243 tf	(28)
Ra		862			395	365	286	220	195		(5)
			[816]	[668]	[660]	[526]	[409]				(6, 27)
			809	(10)			268 (0l)		221 (0)		(5)

séculaire pour le bloc A''_2 et partiellement pour le bloc A'_1 , en ne considérant que 8 constantes de force (rappelons que le CFVG conduit à 14 constantes pour ces deux blocs) puis, à partir des constantes calculées, ils ont essayé de préciser l'attribution des fondamentales IR du bloc E'_1 . Ils proposent respectivement 6,025 et 3,5 mdyn/Å pour les constantes de force des liaisons U—O et U—F. La première est très plausible; la seconde, très surestimée pour la longueur de liaison moyenne U—F admise (2,24 Å) (38), conduit à un ordre aberrant de 1,32.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'établir définitivement le spectre vibrationnel (IR et Raman) de l'ion $UO_2F_6^{2-}$ que nous assimilerons à un édifice de symétrie D_{3h} et d'effectuer une analyse en coordonnées normales complète de cet ion dans le cadre de CFVG. Nous serons ainsi amenés à :

- préciser la nature des diverses bandes et raies (fondamentales, harmoniques, bandes de combinaison);
- préciser l'attribution des fondamentales de manière à la rendre compatible avec les données structurales (38) proposées pour $K_3UO_2F_6$;
- $R_e(U—O) = 1,76 \pm 0,03$ Å,
- $r_e(U—F)$ moyen = 2,24 Å (la longueur des liaisons U—F n'est pas tout à fait constante d'une liaison U—F à l'autre: on a observé deux liaisons de 2,22 Å, une de 2,23 Å et deux de 2,26 Å);
- calculer les constantes de force, les ordres et les AMV (amplitudes moyennes de vibration) des liaisons de cet ion;
- proposer une relation empirique permettant de prévoir les longueurs des liaisons U—O et U—F à partir de leurs constantes de force.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — Préparation et identification du composé $K_3UO_2F_6$.

Ce sel a été préparé en ajoutant, sous agitation, une solution de fluorure de potassium (14 g de fluorure dissous dans ~ 15 cm³ d'eau) à une solution de nitrate d'uranyle (20 g de nitrate dissous dans ~ 12 cm³ d'eau). Il se forme instantanément un précipité microcristallin jaune qui est filtré sur verre fritté et redissous dans ~ 100 cm³ d'eau chaude. La solution est placée dans un dessiccateur sur «silica gel». Le composé $K_3UO_2F_6$ cristallise après quelques jours à l'état de gros monocristaux jaune verdâtres. Il a été identifié par dépouillement de son cliché de poudre: nos valeurs de d_{hkl} se rapprochent davantage de celles de la fiche ASTM reproduite par (4) et (27) que de celles observées par NGUYEN-QUY-DAO (27).

2. — Spectres infrarouges et Raman.

Les spectres IR publiés étant contradictoires et le spectre Raman incomplet, nous nous sommes efforcés d'obtenir ces spectres « au mieux » en modifiant les conditions expérimentales d'enregistrement.

Les spectres IR de la poudre cristalline ont été enregistrés sur :

- un spectrophotomètre Beckmann IR 12 entre 4 000 et 400 cm^{-1} ;
- un spectrophotomètre Beckmann IR 11 entre 400 et 33 cm^{-1} ;
- un spectrophotomètre IR Perkin-Elmer 457 entre 4 000 et 250 cm^{-1} .

Nous avons utilisé :

- la technique du pastillage dans le bromure de potassium entre 4 000 et 600 cm^{-1} , celle du pastillage dans l'iodure de césium entre 1 200 et 250 cm^{-1} ;
- la technique de l'émulsion dans le nujol déposée sur plaques de KBr entre 4 000 et 600 cm^{-1} , sur plaques de CsI entre 1 200 et 250 cm^{-1} et sur film de polyéthylène entre 400 et 33 cm^{-1} .

Les spectres Raman des cristaux ont été réalisés à l'aide :

- d'un spectromètre Raman Laser Coderg, utilisant un laser He—Ne d'une puissance de 170 mW comme source excitatrice;
- d'un spectromètre Raman à laser Perkin-Elmer LR 2, équipé d'une source 50 MW He—Ne.

Les spectres IR et Raman sont reproduits sur la figure 1. Le spectre IR est un spectre « idéalisé » sur lequel nous avons regroupé toutes les informations recueillies; certaines d'entre elles ne sont obtenues qu'avec un spectrophotomètre ou une technique de préparation de l'échantillon donnés :

- l'épaulement à 915 n'apparaît qu'au pastillage dans KBr

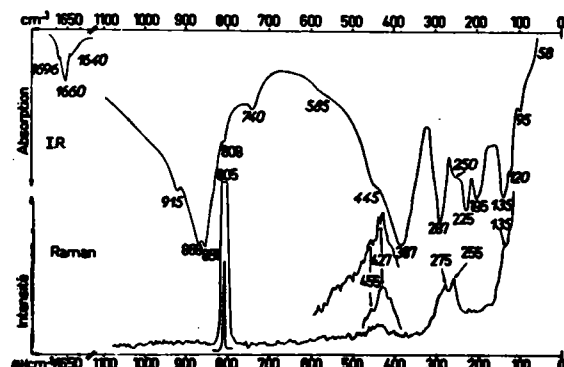


Fig. 1. — Spectres IR et Raman de $K_3UO_2F_6$ cristallisé. Les nombres d'ondes (en cm^{-1}) des fondamentales sont indiqués en caractères romains, ceux des bandes de combinaison en italique.

mais est absent ou à peine visible si l'on procède par pastillage dans CsI ou empâtage dans le nujol;

— avec le spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, la bande forte vers 859 cm^{-1} apparaît nettement *dédoublee* (851 et 868 cm^{-1}) si l'on procède par pastillage dans KBr ou CsI. Par empâtage dans le nujol, on ne distingue pas de *dédoublement*. De même, avec le spectrophotomètre Beckmann, ce détail spectral passe inaperçu. Jusqu'à présent, il semble que l'on n'ait jamais signalé ce *dédoublement*;

— l'épaulement très faible à 808 n'apparaît bien qu'au pastillage dans CsI mais est à peine visible au pastillage dans KBr ou à l'empâtage dans le nujol;

— la bande faible à 740 n'est apparente qu'au pastillage dans KBr mais inexistante au pastillage dans CsI. A l'empâtage dans le nujol, elle est partiellement masquée par une bande du nujol située à 721 cm^{-1} ;

— l'épaulement à 585 apparaît surtout au pastillage dans CsI.

Dans son ensemble, le spectre IR que nous observons, est essentiellement proche de celui des auteurs russes (19, 5, 28, 32). Cependant, nous confirmons certains détails spectraux, les bandes faibles et épaulement à 740 et 445 cm^{-1} par exemple, que NGUYEN-QUY-DAO (6, 27) considérait comme des fondamentales mais que les russes ne signalent pas.

Sur notre spectre Raman, plus riche en raies que celui de BOUKALOV et coll. (5), nous retrouvons les 5 raies fondamentales prévues par la théorie. La raie d'intensité « nulle » observée à 221 cm^{-1} par BOUKALOV n'a été confirmée par aucun des deux spectromètres. La raie *large* d'intensité « nulle » observée à 268 cm^{-1} par BOUKALOV apparaît nettement *dédoublee* et plus intense sur notre spectre. Enfin, nous trouvons à 427 et 455 cm^{-1} , deux autres raies d'intensité extrêmement faible que BOUKALOV n'avait pas notées. Leur présence a été confirmée par les deux spectromètres mais, en raison de leur trop faible intensité, le *dédoublement* n'apparaît nettement qu'avec le spectromètre Coderg.

Analyse en coordonnées normales. Attribution des fondamentales.

La théorie des groupes prévoit 5 fondamentales ($2 A'_2 + 3 E'_1$) actives en IR, 5 fondamentales actives en Raman (cf. introduction) ainsi qu'une fondamentale $\nu_{11}(E''_2)$ inactive aussi bien en IR qu'en Raman (27, 19, 35, 36, 37). Ainsi, si l'on « bloque » (36, 37) ν_{11} , les 5 fondamentales IR et les 5 fondamentales Raman donnent lieu à (51)² soit 14 400 combinaisons de fréquences possibles. Nous avons réduit le nombre de combinaisons à analyser en imposant certaines « contraintes » justifiables :

— par analogie avec d'autres dérivés d'uranyle (14, 15, 22, 31) la bande forte à 859 cm^{-1} constitue nécessairement la fondamentale $\nu_3(A''_2)$ c'est-à-dire en première approximation (si l'on néglige les coordinats F) la vibration de valence antisymétrique de l'ion uranyle $\nu_{as}(UO_2^{2+})$. La position de la fondamentale $\nu_4(A'_1)$ c'est-à-dire (si l'on néglige les coordinats F) de la vibration de valence symétrique $\nu_s(UO_2^{2+})$, peut alors être prévue approximativement grâce à la formule empirique de MCGLYNN (22) :

$$\nu_{K(\text{cm}^{-1})} \approx 21 + 0,89 \nu_{as(\text{cm}^{-1})} \quad [1]$$

proche de celle

$$\nu_{K(\text{cm}^{-1})} \approx 0,94 \nu_{as(\text{cm}^{-1})} \quad [2]$$

que l'on peut établir en considérant un groupement uranyle isolé dans le cadre du CFVS (CF de valence simple). On prévoit ainsi $\nu_s \approx 786$ et 807 cm^{-1} respectivement d'après [1] et [2]. La raie Raman très intense et très fine à 805 cm^{-1} constitue donc nécessairement la fondamentale $\nu_2(A'_1)$.

Remarques. — Cette valeur admise, la formule empirique de VOZHENKO et coll. (31) :

$$\nu_{as(\text{cm}^{-1})} \approx 1,276 \nu_{K(\text{cm}^{-1})} - 164 \quad [3]$$

conduit à $\nu_{as} = 863 \text{ cm}^{-1}$, en excellent accord avec la position de bande observée.

— L'attribution des fondamentales $\nu_3(A''_2)$ et $\nu_2(A'_1)$ se trouve confirmée par l'existence de la bande de combinaison faible

$\nu_3(A''_2) + \nu_2(A'_1)$ qui apparaît à 1 660 cm^{-1} sur le spectre IR (cf. tableau IV).

— Notons que la fondamentale $\nu_3(A'_1)$ bien qu'interdite en IR y apparaît très faiblement (épaulement à 808 cm^{-1}). Par ailleurs, nous avons déjà signalé que la fondamentale $\nu_3(A''_2)$ est assez fortement *dédoublee* pour $K_2UO_2F_6$. Ces deux « anomalies » ne constituent donc nullement l'apanage du seul sel $(NH_4)_2UO_2F_6$ comme le pensaient NGUYEN-QUY-DAO et coll. (27) (7) qui y voyaient l'indice de l'existence dans la maille élémentaire de « deux sortes de groupements UO_2 , la différence entre eux étant un léger écart à la linéarité entraînant une légère distorsion de l'ion UO_2F_6 — par rapport à sa configuration idéale de bipyramide pentagonale » (27).

— l'une des 2 raies Raman à 455 et 427 constitue nécessairement la fondamentale $\nu_1(A'_1)$ qui est une vibration de valence $U - F$ (27). Commençons, *pour diminuer le nombre de combinaisons à analyser*, par attribuer une valeur « moyenne » de 441 cm^{-1} à $\nu_1(A'_1)$.

— de même, remplaçons les 2 raies à 275 et 255 cm^{-1} par 2 raies « dégénérées en première approximation » et situées à 265 cm^{-1} .

— comme pour les molécules IF_7 et ReF_7 (36, 37), on a :

$$\nu_{11}/\nu_{10} \approx (G_{11,11}/G_{10,10})^{1/2} \quad [4]$$

[pour les notations, cf. (35)].

soit

$$\nu_{11}(E''_2)_{(\text{cm}^{-1})} \approx 0,543 \nu_{10}(E''_1)_{(\text{cm}^{-1})} \quad [5]$$

compte tenu des masses atomiques des coordinats O et F ainsi que de la valeur expérimentale moyenne du rapport

$$\rho = (r_e(U - F)/R_e(U - O)) = (2,24/1,76) = \rho_{\text{exp}} \quad (38).$$

Moyennant ces « contraintes », il ne reste que (1/2) (31 41) soit 72 combinaisons à analyser. Elles peuvent se résumer :

$$\nu_1 = 441, \nu_2 = 805, \nu_3 = 859, 380 \gtrless 287 \gtrless 225 \gtrless 195$$

$$(\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7), 441 \gtrless 265 \gtrless 265 (\nu_8, \nu_9, \nu_{10}) \text{ et } \nu_{11} \approx 0,543 \nu_{10}.$$

Pour ces combinaisons, nous avons calculé les constantes de force du CFVG [pour leurs notations, cf. (35, 36, 37)] grâce à la MPL (méthode des pas logarithmiques, 150 pas, $\rho = \rho_{\text{exp}}$).

Pour qu'une attribution de fondamentales soit plausible, il est nécessaire que f_r et f_R , conjointement, aient des valeurs *proches* de celles prévisibles d'après la relation empirique [15] : pour $2,22 \leq r_e(U - F) \leq 2,26 \text{ \AA}$, il vient $1,65 \geq f_r \geq 1,41 \text{ mdyn/\AA}$ [6] et pour

$$1,73 \leq R_e(U - O) \leq 1,79 \text{ \AA},$$

il vient $6,96 \geq f_R \geq 6,05 \text{ mdyn/\AA}$ [7].

De plus, comme les F « voisins » dans le « pentagone équatorial » sont distants d'environ 2,63 $\text{\AA}$ alors que les F « non proches voisins » le sont de 4,26 $\text{\AA}$, on s'attend normalement à des constantes de force d'interaction répulsive positives telles que :

$$f_{rr} \gg f'_{rr} \quad [8]$$

Sur les 72 combinaisons analysées, seules 12 qui se résument :

$$\nu_1 = 441, \nu_2 = 805, \nu_3 = 859, \nu_4 = 380,$$

$$287 \gtrless 225 \gtrless 195 (\nu_4, \nu_5, \nu_7), \nu_8 = 265,$$

$$441 \gtrless 265 (\nu_9, \nu_{10}) \text{ et } \nu_{11} \approx 0,543 \nu_{10}$$

satisfont *simultanément* aux conditions [6], [7] et [8].

Cette étude préliminaire démontre donc que :

— la bande à 380 cm^{-1} constitue nécessairement la fondamentale $\nu_5(E'_1)$, vibration de valence $U - F$;

— contrairement à ce qui se passe pour IF_7 (36) et ReF_7 (37), des trois fondamentales $\nu_2(E'_1)$, $\nu_3(E'_2)$ et $\nu_{10}(E''_1)$, ce n'est plus à $\nu_8(E'_2)$ que revient le nombre d'ondes le plus élevé.

Remarque. — Si l'on posait $\nu_8 = 441 \text{ cm}^{-1}$, on calculerait d'ailleurs des f_{rr} négatifs et donc aberrants, de $-0,1$ à $-0,2 \text{ mdyn/\AA}$.

TABLEAU II

Les XII attributions plausibles des fondamentales de l'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{--}$
(les fréquences calculées sont indiquées entre crochets).

Attribution	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$R \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 (A'_1) \\ \nu_2 (A'_1) \end{array} \right\}$	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805	455 805
$IR \left\{ \begin{array}{l} \nu_3 (A'_2) \\ \nu_4 (A'_2) \\ \nu_5 (E'_1) \\ \nu_6 (E'_1) \\ \nu_7 (E'_1) \end{array} \right\}$	859 225 380 195 287	859 287 380 195 225	859 287 380 225 195	859 195 380 225 287	859 195 380 287 225	859 225 380 287 195	859 225 380 195 287	859 287 380 195 225	859 287 380 225 195	859 195 380 225 287	859 195 380 287 225	859 225 380 287 195
$R \left\{ \begin{array}{l} \nu_8 (E'_2) \\ \nu_9 (E'_2) \\ \nu_{10} (E'_1) \end{array} \right\}$	275 255 427	275 255 427	275 255 427	275 255 427	275 255 427	275 255 427	275 427 255	275 427 255	275 427 255	275 427 255	275 427 255	275 427 255
in. $\nu_{11} (E_2^-)$	[232]	[232]	[232]	[232]	[232]	[232]	[138]	[138]	[138]	[138]	[138]	[138]

A présent, on peut « lever la dégénérescence » des raies à 441 et 265 cm^{-1} : il vient ainsi, pour chacune des 12 combinaisons initiales, 4 combinaisons-fille. Le calcul montre que ces 4 combinaisons conduisent toujours à des constantes f_r comprises entre 1,22 et 1,33 $\text{mdyn}/\text{\AA}$: il est raisonnable de ne retenir que les 12 combinaisons-fille auxquelles correspondent les plus fortes valeurs de f_r et ce, pour respecter au mieux l'inégalité [6]. Ces 12 combinaisons-fille (I à XII) parmi lesquelles figure nécessairement l'attribution exacte des fondamentales, sont résumées dans le tableau II.

Constantes de force, ordres de liaison
et amplitudes moyennes de vibration.

Les constantes de force calculées (en $\text{mdyn}/\text{\AA}$) pour les 12 attributions plausibles du tableau II (MPL, 150 pas, $\rho = \rho_{\text{exp}}$) figurent dans le tableau III.

On constate que les attributions I à XII sont équivalentes si l'on ne considère que les valeurs des constantes $f_r, f_R, f_{rr}, f'_{rr}$ et f_{RR} .

La constante f_R calculée par la MPL est très proche de la moyenne des valeurs proposées dans la littérature (15, 22, 31). Les deux constantes calculées f_r et f_R sont pleinement satisfaisantes puisqu'elles conduisent respectivement (relation [15]) à des longueurs de liaison $\text{U}-\text{F}$ et $\text{U}-\text{O}$ de 2,27 et 1,79 $\text{\AA}$, en excellent accord avec les longueurs expérimentales (38).

Remarque. — Les valeurs calculées pour f_{RR} sont quasi-nulles. Or, la distance $\text{O} \leftrightarrow \text{O}$, de 3,52 $\text{\AA}$ dans l'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{--}$, est inférieure à celle de deux F^- non proches voisins. Dans l'hypothèse de répulsions de LENNARD-JONES (21), on s'attend donc à :

$$f_{RR} \gg f'_{rr} \quad [9]$$

LENNARD-JONES prévoit en effet qu'à distances égales, la répulsion est plus de quatre fois plus importante pour $\text{O}^- \leftrightarrow \text{O}^-$ que pour $\text{F}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ ($B = 17,6 \text{ dyn.}\text{\AA}^{11}$ pour $\text{O}^- \leftrightarrow \text{O}^-$ et

TABLEAU III

Constantes de force (en $\text{mdyn}/\text{\AA}$) calculées pour les XII attributions plausibles des fondamentales de l'ion $\text{UO}_2\text{F}_6^{--}$.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
f_r	1,3232	1,3301	1,3295	1,3206	1,3187	1,3207	1,3232	1,3301	1,3295	1,3206	1,3187	1,3207
f_R	6,1121	6,1069	6,1069	6,1140	6,1121	6,1121	6,1069	6,1140	6,1069	6,1140	6,1121	6,1121
f_a	0,1895	0,1915	0,2191	0,2271	0,3133	0,3147	0,3347	0,3367	0,3643	0,3723	0,4585	0,4599
f_b	0,1763	0,1753	0,1712	0,1708	0,1580	0,1576	0,0988	0,0978	0,0937	0,0933	0,0805	0,0801
f_{rr}	0,3506	0,3527	0,3525	0,3498	0,3492	0,3498	0,3506	0,3527	0,3525	0,3498	0,3492	0,3498
f'_{rr}	0,1465	0,1409	0,1414	0,1486	0,1502	0,1485	0,1465	0,1409	0,1414	0,1486	0,1502	0,1485
f_{RR}	-0,0039	0,0013	0,0013	-0,0059	-0,0059	-0,0039	-0,0039	0,0013	0,0013	-0,0059	-0,0059	-0,0039
f'_{RR}	-0,0314	-0,0308	-0,0223	-0,0198	0,0069	0,0073	-0,1488	-0,1482	-0,1397	-0,1372	-0,1106	-0,1102
f''_{RR}	-0,0634	-0,0650	-0,0873	-0,0938	-0,1635	-0,1646	-0,0185	-0,0201	-0,0424	-0,0489	-0,1187	-0,1198
f_{RR}	0,0016	0,0105	0,0092	-0,0037	-0,0076	-0,0041	0,0212	0,0301	0,0288	0,0159	0,0119	0,0154
f'_{RR}	-0,1062	-0,1336	-0,1377	-0,1011	-0,1139	-0,1248	-0,0287	-0,0561	-0,0602	-0,0236	-0,0364	-0,0473
f''_{RR}	-0,0372	-0,0125	-0,0092	-0,0423	-0,0319	-0,0221	-0,0181	0,0066	0,0100	-0,0232	-0,0128	-0,0030
f_{RR}	0,0200	0,0024	0,0011	0,0252	0,0213	0,0143	0,0005	-0,0172	-0,0184	0,0056	0,0017	-0,0053
f'_{RR}	-0,0195	-0,0213	-0,0179	-0,0141	-0,0037	-0,0044	-0,0387	-0,0404	-0,0371	-0,0333	-0,0229	-0,0236
f''_{RR}	-0,0002	-0,0008	-0,0006	-0,0004	-0,0002	0,0003	-0,0002	-0,0008	-0,0006	-0,0004	-0,0002	0,0000
f_{RR}	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0001	0,0000
f'_{RR}	0,0002	0,0009	0,0007	0,0005	0,0002	0,0001	0,0002	0,0009	0,0007	0,0005	0,0002	0,0001
f''_{RR}	0,0015	0,0012	0,0006	0,0025	0,0052	0,0053	0,0015	0,0012	0,0006	0,0025	0,0052	0,0053
f_{RR}	-0,0006	-0,0004	-0,0002	-0,0009	-0,0020	-0,0020	-0,0006	-0,0004	-0,0002	-0,0009	-0,0020	-0,0020
f'_{RR}	-0,0018	-0,0015	-0,0008	-0,0031	-0,0064	-0,0065	-0,0018	-0,0015	-0,0008	-0,0031	-0,0064	-0,0065
f''_{RR}	0,0016	0,0001	0,0004	0,0016	0,0010	0,0006	0,0016	0,0001	0,0004	0,0016	0,0010	0,0006
f_{RR}	0,0005	0,0000	0,0001	0,0005	0,0003	0,0002	0,0005	0,0000	0,0001	0,0005	0,0003	0,0002
f'_{RR}	-0,0013	-0,0001	-0,0004	-0,0013	-0,0008	-0,0005	-0,0013	-0,0001	-0,0004	-0,0013	-0,0008	-0,0005
f''_{RR}	0,0003	0,0006	0,0006	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0006	0,0006	0,0002	0,0002	0,0003

3,81 dyn. Å¹¹ pour $F^- \leftrightarrow F^-$). On constate au contraire que :

$$f_{RR} (\approx 0) \ll f'_{rr} \quad [10]$$

On peut en conclure que la contribution à la répulsion des forces de LENNARD-JONES est négligeable dans l'ion $UO_2F_6^{3-}$ et qu'il y prévaut un autre type de répulsion forte entre les coordina^{ts} F.

Du point de vue des valeurs de f_a et f_b , les attributions I à XII se classent en 5 groupes : groupe 1 (attributions I à IV), groupe 2 (V et VI), groupe 3 (VII et VIII), groupe 4 (IX et X) et groupe 5 (XI et XII). Dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est impossible de préciser dans quel groupe se trouve l'attribution exacte des fondamentales.

Remarques.

— Peut-être pourra-t-on le préciser dès que l'on aura une idée de l'ordre de grandeur de f_a , par exemple après avoir effectué une analyse en coordonnées normales complète d'un fluorouranate comportant des longueurs de liaison U—F voisines de celles de l'ion $UO_2F_6^{3-}$.

— KHARITONOV et coll. (19), à partir d'un raisonnement assez différent du nôtre, ont opté pour $\nu_4 = 225$, $\nu_6 = 195$ et $\nu_8 = 287$ cm⁻¹ (28). Cela reviendrait donc à ne considérer que l'une des 2 attributions I ou VII comme l'attribution exacte des fondamentales. Cependant, le choix de KHARITONOV n'est pas totalement convaincant puisque basé sur une valeur surestimée de $f_r(U—F)$.

Pour les attributions I à III et VI à XII, les bandes peu intenses et les épaulements situés au-dessus de 200 cm⁻¹ s'interprètent facilement comme des bandes de combinaison (voir tableau IV).

Pour les attributions IV et V, il en est de même sauf pour l'épaulement à 445 cm⁻¹ qui s'interprète mal. Les bandes situées entre 58 et 135 cm⁻¹ sont probablement dues aux vibrations du réseau.

Remarque. — Les bandes faible et forte à 250 et 135 cm⁻¹ sont proches des valeurs [232] et [138] cm⁻¹ prévues d'après la relation [5] pour $\nu_{11}(E'_g)$ (cf. tableau II). Comme nous avons déjà signalé que les règles de sélection du groupe D_{3h} ne sont pas strictement respectées pour l'ion $UO_2F_6^{3-}$ en raison de sa légère déformation, il se pourrait que l'une de ces deux bandes, 250 ou 135 cm⁻¹, corresponde à la fondamentale $\nu_{11}(E'_g)$ en principe inactive en IR et Raman suivant que c'est l'une des attributions I à VI ou VII à XII qui constitue l'attribution exacte des fondamentales.

Quelle que soit l'attribution de I à XII considérée, on calcule des ordres de liaison selon Siebert (33), de 2,30 et 0,62 pour les liaisons U—O et U—F respectivement.

Remarque. — $Rb_3UO_2F_6$ présente un spectre IR (28) et une structure très voisine (8) de ceux de $K_3UO_2F_6$: les ions $UO_2F_6^{3-}$ existants dans les sels de Rb et K sont donc très similaires. En utilisant la méthode de JONES (14) basée sur la seule connaissance de $\nu_4(UO_2^{2+})$ et $\nu_{6a}(UO_2^{2+})$, SERGIENKO et DAVIDOVICH (29) ont estimé des ordres de liaison selon PAULING de 2,02 et 0,39 respectivement pour les liaisons U—O et U—F dans $Rb_3UO_2F_6$, valeurs en accord satisfaisant avec les nôtres compte tenu des nombreuses approximations inhérentes au calcul de SERGIENKO. De plus, dans un cas, il s'agit d'ordres selon SIEBERT et dans l'autre, d'ordres selon PAULING.

La nature des liaisons dans $UO_2F_6^{3-}$ est très différente de ce qu'elle est dans IF_7 et ReF_7 (36, 37) et il ne saurait être question d'hybridation sp^3d^3 ou f^2sp^3d .

D'après les valeurs d'ordre, l'ion complexe $UO_2F_6^{3-}$ peut être assimilé à un groupement uranyle [la nature des liaisons et la stabilité particulière de ce groupement confirmée par la forte valeur de l'ordre des liaisons U—O, ont déjà fait l'objet de nombreuses interprétations (11, 22, 23)] entouré de 5 coordina^{ts} F⁻ liés à lui par des forces de nature avant tout électrostatique : la très faible valeur de l'ordre des liaisons U—F, en comparaison de celui, 1,40, calculé dans UF_6 par exemple (34), en témoigne. Aussi, les répulsions entre les coordina^{ts} F⁻ sont-elles essentiellement coulombiennes ce qui justifie l'inégalité [10]. La nature des liaisons dans $UO_2F_6^{3-}$ rappelle donc celle dans $UO_2Cl_2^{2-}$ (17).

Quelle que soit l'attribution I à XII considérée, on calcule des AMV très similaires grâce à la MPL (150 pas). On trouve :

$$\begin{aligned} \mu_r(U—F) &= 0,0535 \text{ et } \mu_r(U—O) = 0,0369 \text{ Å à } 0^\circ \text{ K} \\ \text{et } \mu_r(U—F) &= 0,0655 \text{ et } \mu_r(U—O) = 0,0375 \text{ Å à } 298^\circ \text{ K.} \end{aligned}$$

Remarque.

— La formule de MÜLLER (25) déjà signalée ailleurs (36, 37) appliquée aux liaisons U—F et U—O, conduit respectivement à 0,061 et 0,037 Å : on retrouve l'ordre de grandeur des AMV obtenues par la MPL à 298 °K.

— La constante de force de 1,33 mdyne/Å et l'AMV de 0,0655 Å des liaisons U—F dans $UO_2F_6^{3-}$ se justifient encore indirectement d'une façon fort différente. Soient en effet f_{x-x_0} , f_{x-x_0} , u_{x-x_0} , u_{x-x_0} les constantes de force et les AMV de 2 liaisons

TABLEAU IV

Analyse des bandes de combinaison du spectre IR de $K_3UO_2F_6$
(les écarts entre combinaisons calculées et fréquences expérimentales sont indiqués en italique entre crochets).

Bandes et raies non fondamentales	Attributions I à III et VI à XII	Attributions IV et V
1 696? IR	?	?
1 660 IR	859 + 805 [4]	859 + 805 [4]
1 640? IR	?	?
915 IR	380 + 275 + 255 [5]	380 + 275 + 255 [5]
740 IR	455 + 287 [2]	455 + 287 [2]
585 IR	805 — 225 [5]	805 — 225 [5]
445 IR	255 + 195 [5]	859 — 427 [13]
250 IR	(2 × 225) — 195 [5]	(2 × 225) — 195 [5]
135 IR et Ra		
120 IR		
95 IR		
58 IR		
	Vibrations de réseau	

Pour les bandes à 250 et 135 cm⁻¹, cf. également la remarque dans le texte.

X — Y dans 2 composés a et b différents. La seconde relation de MÜLLER (24, 25) valable à 298 °K s'écrit alors:

$$(u_{x-r_a})^2 - (u_{x-r_b})^2 \approx 0,004114 [(f_{x-r_a})^{-1} - (f_{x-r_b})^{-1}] \quad [11]$$

Prenons les liaisons U — F dans l'ion $UO_2F_6^{2-}$ (composé a) et dans la molécule UF_6 (composé b): $f_{x-r_a} \approx 1,33$, $f_{x-r_b} = 3,769$ mdyn/Å et $u_{x-r_b} = 0,0424$ Å (34); il vient alors un $u_x(U-F)$ dans $UO_2F_6^{2-}$ de 0,062 Å. Il y a accord relativement satisfaisant avec l'AMV calculée par la MPL: c'est remarquable si l'on songe à la nature très différente des liaisons U — F dans $UO_2F_6^{2-}$ et UF_6 (34).

Relation empirique entre longueur r et constante de force de liaison f dans le groupement uranyle.

La longueur des liaisons U — O dans le groupement uranyle varie suivant la nature des autres coordinats liés à UO_2^{2+} (40). On a toujours cherché à prévoir la longueur des liaisons U — O grâce à une relation simple ne mettant en jeu que la « force de liaison » (40) ou la constante de force de liaison (12, 14, 22, 30).

VDOVENKO et coll. (30) ont proposé la relation (nous avons rectifié l'erreur que comporte cette relation dans la référence (30)):

$$r = [\log(3,33/(f + 0,73))] + 2,07 \quad [12]$$

On a également envisagé l'utilisation de la règle de Badger. Plusieurs couples de coefficients $C_{ij}^{1/3}$ et d_{ij} ont été proposés suivant les composés utilisés pour les calculer (voir légende de la figure 2). Mais ces coefficients n'ont été calculés qu'à partir de deux longueurs de liaison expérimentales, trop voisines de surcroît, et des deux constantes de force correspondantes (12, 14, 22): *a priori*, elles risquent donc de ne présenter aucun caractère de généralité et de ne s'appliquer que dans un domaine très restreint de longueurs de liaison.

Nous nous sommes proposés d'établir une relation empirique reliant r à f, valable dans le plus grand domaine de longueurs de liaison possible, du même type que celle de BADGER:

$$r = af^e + b \quad [13]$$

et s'appliquant, comme elle, à toute liaison de type i:j = 1.6 [donc aussi bien aux liaisons Me — O (Me = U, Np, Pu...) que Me — F].

Remarque. — Nous indiquons ci-après les valeurs de r (en Å, notées en caractères romains) et de f (en mdyn/Å, notées en italique) tirées de la littérature sur lesquelles sont basées notre étude:

- a) UO_2 (2,36, 1,05) (30).
- b) $K_2UO_2F_6$ (U — F: 2,24, 1,33; U — O: 1,76, 6,11) (le présent travail).
- c) $\alpha-UO_2$ (2,08, 2,6) (30).
- d) UF_6 (1,996, 3,762)
- e) NpF_6 (1,981, 3,737)
- f) PuF_6 (1,971, 3,585)

Pour d, e et f, les constantes f ont été recalculées par la MPL (150 pas) (34) en utilisant les attributions « les meilleures » proposées très récemment par CLAASSEN et coll. (10).

- g) Uranates alcalino-terreux (1,92, 4,95) (9).
- h) $SrUO_2O_2$ (1,91, 4,04) (30).
- i) $Ca_2UO_2Cl_6$ (x ≈ 0,9) (1,83, 6,23) (1, 2).
- j) $Ca_2UO_2Cl_6$ (1,81, 6,6) (13) (17).
- k) $Ca_2(UO_2)_2(SO_4)_2$ (1,74, 6,03) (30).
- l) $NaUO_2(AC)_2$ (1,71, 7,152, 7,0) (18, 30).
- m) UO_2CO_3 (1,67, 7,59) (30).
- n) UO_2^{2+} (ion non coordonné par ailleurs) (1,59, 9,21) (30).

Les lettres renvoient aux points correspondants de la figure 2.

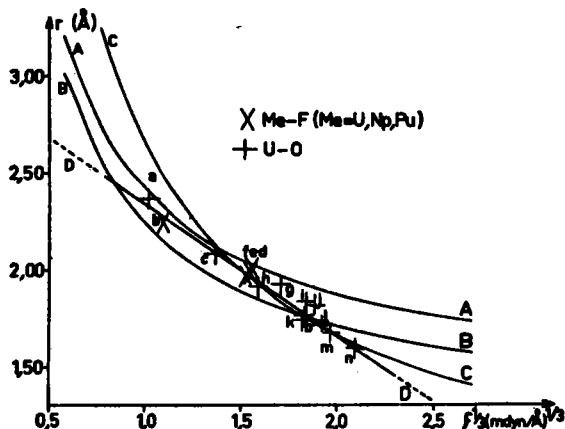


Fig. 2.

→ Règle de BADGER $r = C_{ij}^{1/3} f^{-(1/3)} + d_{ij}$

A: avec les coefficients de GAUNT (12),

$$[C_{ij}^{1/3} = 1,105 \text{ (mdyn/Å)}^{1/3} \text{ et } d_{ij} = 1,32 \text{ Å}]$$

B: avec les coefficients de JONGS (14),

$$[C_{ij}^{1/3} = 1,08 \text{ (mdyn/Å)}^{1/3} \text{ et } d_{ij} = 1,17 \text{ Å}]$$

C: avec les coefficients de MCGLYNN (22),

$$[C_{ij}^{1/3} = 1,993 \text{ (mdyn/Å)}^{1/3} \text{ et } d_{ij} = 0,666 \text{ Å}]$$

→ D: Droite d'équation $r(\text{Å}) = -0,683 f(\text{mdyn/Å})^{+0,430} + 3,027$

Pour chaque valeur de l'exposant e, nous avons déterminé les coefficients a et b optimaux par une méthode de moindres carrés basée sur la minimalisation de la variance:

$$S = \sum_{i=1}^{15} (r_{\text{exp}} - r_{\text{calc}})^2 \quad [14]$$

e	a _{optimal}	b _{optimal}	S
— 0,330	1,399	1,023	0,04513
+ 0,330	— 0,683	3,027	0,01814
+ 0,371	— 0,577	2,915	0,01705

La variance optimale (0,01705) est obtenue en posant e = + 0,371. À partir des mêmes données, la relation de VDOVENKO [12] conduit à une variance supérieure (0,02734); elle est donc moins satisfaisante que la nôtre:

$$r = -0,577 f^{+0,371} + 2,915 \quad [15]$$

On note qu'en donnant à e la valeur (— 1/3) préconisée par BADGER, la variance est nettement supérieure à celle obtenue en posant e ≈ + (1/3). Sur la figure 2, nous avons représenté de façon synoptique les 3 relations de BADGER (courbes A, B et C) proposées dans la littérature, la droite D correspondant à un exposant de + 0,33 ainsi que les points expérimentaux: visiblement, les relations A et B sont mauvaises et la relation C n'est satisfaisante en première approximation qu'entre 1,6 et 2,0 Å. Ce n'est qu'en adoptant un exposant e voisin de + (1/3) qu'il y a bon accord pour tous les points expérimentaux entre 1,59 et 2,36 Å.

Nous n'avons pas cherché à interpréter la relation empirique [15]. Il convient cependant de noter qu'elle s'applique *excellamment* puisqu'elle permet de retrouver les longueurs de liaison expérimentales moyennes avec une incertitude absolue *moyenne* de 0,03 Å seulement (l'incertitude *maximale* n'étant d'ailleurs que de 0,06 Å); c'est remarquable si l'on sait que fréquemment, les longueurs des liaisons U — O ne peuvent être déterminées qu'à 0,1 (30), voire 0,2 Å (26, 7) près seulement.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. G. ALLPRESS et A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.*, 1964, **17**, 41.
- (2) J. G. ALLPRESS, J. S. ANDERSON et A. N. HAMBLY, *J. inorg. nucl. Chem.*, 1968, **30**, 1195.
- (3) K. W. BAGNALL, *The Coordination Chemistry of the Actinides Halides*, *Coordin. Chem. Rev.*, 1967, **2**, 156.
- (4) A. E. BAKER et H. M. HAENDLER, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 127.
- (5) C. C. BOUKALOV, V. M. VDOVENKO, I. N. LADYGUINE et D. N. SOUGLOBOV, *Zh. priklad. spektros.*, 1970, **12**, 341.
- (6) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et NGUYEN-QUY-DAO, *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1967, **265**, 1209.
- (7) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et NGUYEN-QUY-DAO, *Acta Crystallogr.*, 1969, **B25**, 67.
- (8) H. BRUSSET, NGUYEN-QUY-DAO et Mme A. RUBINSTEIN, Assemblée annuelle de la Soc. Chim. de France, Lyon, Mai 1971.
- (9) P. CAILLET et R. BROCHU, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 41.
- (10) H. H. CLAASSEN, G. L. GOODMAN, J. H. HOLLOWAY et H. SELIG, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 341.
- (11) J. C. EISENSTEIN, *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 142.
- (12) J. GAUNT, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 546.
- (13) D. HALL, A. D. RAE et T. N. WATERS, *Acta Crystallogr.*, 1966, **20**, 160.
- (14) L. H. JONES, *Spectrochim. Acta*, 1958, **10**, 395.
- (15) L. H. JONES, *Spectrochim. Acta*, 1959, **11**, 409.
- (16) L. H. JONES, *J. opt. Soc. Amer.*, 1964, **54**, 1283.
- (17) G. KAUFMANN, M. LEROY et R. ROHMER, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 2880.
- (18) Yu. Ya. KHARITONOV et Yu. A. BUSLAEV, *Optika i Spektroskopia*, 1963, **14**, 586.
- (19) Yu. Ya. KHARITONOV, N. A. KNJAZEVA et Yu. A. BUSLAEV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1969, **14**, 1034.
- (20) M. KIMURA, V. SCHOMAKER, D. W. SMITH et B. WEINSTOCK, *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 4001.
- (21) J. E. LENNARD-JONES et B. M. DENT, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **A 112**, 230.
- (22) S. P. MCGLYNN, J. K. SMITH et W. C. NEELEY, *J. chem. Phys.*, 1961, **35**, 105.
- (23) S. P. MCGLYNN et J. K. SMITH, *J. Mol. Spectry*, 1961, **6**, 164.
- (24) A. MÜLLER, *Z. phys. Chem.*, 1967, **236**, 305.
- (25) A. MÜLLER, B. KREBS et C. J. PEACOCK, *Z. für Naturforschungs*, 1968, **23a**, 1024.
- (26) NGUYEN-QUY-DAO, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3542.
- (27) NGUYEN-QUY-DAO, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3976.
- (28) V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Spectroscopy Letters*, 1970, **3**, 27.
- (29) V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Spectroscopy Letters*, 1970, **3**, 35.
- (30) V. M. VDOVENKO, L. G. MACHIROV et D. N. SOUGLOBOV, *Dokl. Akad. Nauk*, 1966, **167**, 1299.
- (31) V. M. VDOVENKO, L. G. MACHIROV et D. N. SOUGLOBOV, *Dokl. Akad. Nauk*, 1969, **185**, 824.
- (32) V. M. VDOVENKO, I. N. LADYGUINE et D. N. SOUGLOBOV, *Zhur. neorg. Khim.*, 1970, **15**, 265.
- (33) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1970, **271**, 5.
- (34) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopia* **t 32, p. 492, 1970**
- (35) E. WENDLING, S. MAHMOUDI et C. CERF, *Spectroscopy Letters*, 1971, **4**, n° 9, p. 297
- (36) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 21.
- (37) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Min.*, 1972, **t 9, p. 291, 1972**
- (38) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, 1954, **7**, 783.
- (39) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, 1954, **7**, 792.
- (40) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, 1954, **7**, 795.

CHAPITRE II-9

G-, F-, AND Σ -MATRICES FOR XY_4Z MOLECULES OF C_{4v} SYMMETRY

Ce chapitre a été publié dans Spectroscopy Letters, t. 10, p. 947, (1977)



XY_4Z molecules or ions with a square-pyramid structure (C_{4v}) are relatively rare. This explains the infrequency of investigations of their vibrational spectra, with analysis in normal coordinates and computation of the mean-square amplitudes of vibration.

In order to determine the force constants, the authors:

- (1) have mainly used simple force fields such as the Urey-Bradley^{1,2} force field (U.B.F.F.), the modified U.B.F.F.³⁻⁶, the orbital valence force field⁷ (O.V.F.F.), and simplified valence force fields⁸⁻¹⁷. For the latter, they calculated 8 to 12 constants of a foreseeable total of 20 within the framework of the generalized valence force field (G.V.F.F.). Only Goulet¹⁸ used the G.V.F.F. and determined all the constants for ClF_5 . Unfortunately, for five of these: $f_{R\alpha}$, $f_{r\alpha}$, $f'_{r\alpha}$, $f_{\alpha\beta}$ and $f'_{\alpha\beta}$, the values are meaningless;
- (2) did not use the general G-matrix accounting for three possible types of structure for an XY_4Z group with C_{4v} symmetry: as shown in the figure, the X atom, in effect, can be above, in or below the plane of the four Y atoms. The G-

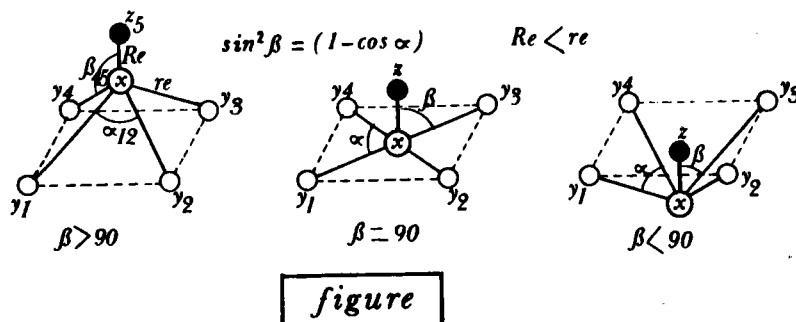
matrices proposed by Stephenson⁸ and Khanna⁹ are intended to be general, but they are in fact incorrect (see remark concerning the U-matrix). Moreover, these authors set the ratio $\rho = (r_e/R_e)$ at 1 (see figure). As for the G-matrix suggested by Begun et al¹⁰, it is specific to the case in which $\beta = 90^\circ$, whereas that of Brunvoll and Cyvin¹⁹ has not been published.

Hence it proved interesting to reconsider the determination of G-, F-, and Σ -matrices, in order to compute all the force constants f and mean-square amplitudes of vibration σ of the XY_4Z (C_{4v}) within the framework of the G.V.F.F., and thanks to the logarithmic steps method (L.S.M.)^{20,21}.

The notations used here are similar to those in References 20 and 21, and are therefore not redefined here.

Only the results will be given here, but it can be readily seen from the tables that formal analogies exist between the G' -, F' -, and Σ' -, the G'' -, F'' -, and Σ'' -, and finally the G-, F-, and Σ -matrices

For a molecule XY_4Z of C_{4v} symmetry, the numbering of the ligands and the notation for the internal co-ordinates can be seen from the figure.



The general quadratic potential function may be expressed

$$2V = \mathbf{R} \mathbf{F}' \mathbf{\tilde{R}}.$$

$\mathbf{R}$ is the column matrix $(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{34}, \Delta \alpha_{41}, \Delta R, \Delta \beta_{15}, \Delta \beta_{25}, \Delta \beta_{35}, \Delta \beta_{45})$. $\mathbf{\tilde{R}}$ is its transpose. Then, the elements of the 13×13 $\mathbf{G}'$ -, $\mathbf{F}'$ -, and $\mathbf{\Sigma}'$ -matrices can be written as indicated on table 1. The expressions for the $\mathbf{G}'$ -, and $\mathbf{F}'$ -matrix elements are given in table 2. μ_X , μ_Y , and μ_Z denote respectively the reciprocal masses of the atoms X, Y, and Z. The expressions for the $\mathbf{\Sigma}'$ -matrix elements are derived from those of the $\mathbf{F}'$ -matrix by substituting σ for f , $|(1/r_e)\sigma|$ for $|r_e f|$, $|(1/r_e^2)\sigma|$ for $|r_e^2 f|$, $|(1/\sqrt{r_e R_e})\sigma|$ for $|(\sqrt{r_e R_e})f|$, $|(1/r_e R_e)\sigma|$ for $|(r_e R_e)f|$, and $|(1/r_e \sqrt{r_e R_e})\sigma|$ for $|(r_e \sqrt{r_e R_e})f|$, whereby the indices remain unchanged.

The G.V.F.F. leads to 20 force constants and to 20 mean-square amplitudes of vibration. Their corresponding definitions are readily derived from table 1.

TABLE 1
G'-, F'-, AND I'-MATRICES

[illegible]

TABLE 2		F'-MATRIX ELEMENTS
	G'-MATRIX ELEMENTS	
A	$G_r = u_X + u_Y$	f_r
B	$G_{rr} = \cos^2 \theta u_X$	f_{rr}
C	$G_{rr}^i = (2\cos^2 \theta - 1)u_X$	f_{rr}^i
D	$G_{ra} = -(1/r_e) \sin \theta \sqrt{1 + \cos^2 \theta} u_X$	$r_e f_{ra}$
E	$G_{ra}^i = -(1/r_e) [\sin \theta (3\cos^2 \theta - 1) / \sqrt{1 + \cos^2 \theta}] u_X$	$r_e f_{ra}^i$
F	$G_a = (1/r_e^2) (2\sin^2 \theta u_X + 2u_Y)$	$r_e^2 f_a$
G	$G_{aa} = (1/r_e^2) [\sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta)] (4\cos^2 \theta u_X - u_Y)$	$r_e^2 f_{aa}$
H	$G_{aa}^i = (1/r_e^2) [2\sin^2 \theta (3\cos^2 \theta - 1) / (1 + \cos^2 \theta)] u_X$	$r_e^2 f_{aa}^i$
I	$G_{rR} = \cos \theta u_X$	f_{rR}
J	$G_{r\theta} = -(1/r_e) \rho \sin \theta u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}$
K	$G_{r\theta}^i = -(1/r_e) \cos \theta \sin \theta u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}^i$
L	$G_{r\theta}^u = -(1/r_e) \sin \theta (2\cos \theta - \rho) u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}^u$
M	$G_{Ra} = -(1/r_e) (2\cos \theta \sin \theta / \sqrt{1 + \cos^2 \theta}) u_X$	$r_e f_{Ra}$
N	$G_{a\theta} = (1/r_e^2) (1/\sqrt{1 + \cos^2 \theta}) [\sin^2 \theta (\cos \theta + \rho) u_X + \cos \theta u_Y]$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{a\theta}$
O	$G_{a\theta}^i = (1/r_e^2) [(3\cos \theta - \rho) \sin^2 \theta / \sqrt{1 + \cos^2 \theta}] u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{a\theta}^i$
P	$G_R = u_X + u_Z$	f_R
Q	$G_{R\theta} = -(1/r_e) \sin \theta u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{R\theta}$
R	$G_\theta = (1/r_e^2) [(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \theta) u_X + u_Y + \rho^2 u_Z]$	$r_e R_e f_\theta$
S	$G_{\theta\theta} = (1/r_e^2) \sin^2 \theta u_X$	$r_e R_e f_{\theta\theta}$
T	$G_{\theta\theta}^i = -(1/r_e^2) \{[\rho^2 - 1 - 2\rho \cos \theta (\rho - \cos \theta)] u_X + \rho^2 u_Z\}$	$r_e R_e f_{\theta\theta}^i$

Remarks about units:

In order to express all the force constants of the G.V.F.F. in mdyne $\text{\AA}^{-1}$, we have, as suggested by L.H.Jones²², multiplied:

- . the bond-angle interaction constants of type $f_{r\theta}$, by r_0
 - . the angle-angle interaction constants of type $f_{\theta\theta}$, by $r_0 r_0'$
 - . the angular deformation constants of type f_θ , by r_0^2
- where $r_0 = \sqrt{r_i r_j}$ and $r_0' = \sqrt{r_i' r_j'}$. r_i (or r_i') and r_j (or r_j') are the lengths at equilibrium of the bonds forming the angle θ (or θ').

The orthogonal matrix U is formed by the 13 following symmetry coordinates: $S_1(A_1)$, $S_2(A_1)$, $S_3(A_1)$, $S_4(B_1)$, $S_5(B_1)$, $S_6(B_2)$, $S_{7a}(E)$, $S_{8a}(E)$, $S_{9a}(E)$, $S_{10}(A_1)$, $S_{7b}(E)$, $S_{8b}(E)$, $S_{9b}(E)$.

The basic equation $UG'U = G^*$ leads to a blocked out diagonal G^* -matrix, with the elements noted '0[†]' all null (see below). Similar equations are applicable to the F' and Σ' matrices, and also lead to blocked out diagonal F^* -, and Σ^* -matrices.

The elements of the G^* -, F^* -, and Σ^* -matrices can be written as indicated on table 3. The various elements are assigned as follows: 1,1; 1,2; 1,3; 2,2; 2,3; and 3,3 refer to the normal vibrations $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_1)$, and $\nu_3(A_1)$. 4,4; 4,5; and 5,5 refer to $\nu_4(B_1)$ and $\nu_5(B_1)$. 6,6 refers to $\nu_6(B_2)$. 7,7; 7,8; 7,9; 8,8; 8,9; and 9,9 refer to $\nu_7(E)$, $\nu_8(E)$, and $\nu_9(E)$. The elements 1,10; 2,10; 3,10; and 10,10 are noted '0[†]'. The

TABLE 3
 G^* -, F^* -, AND Σ^* -MATRICES

1,1	1,2	1,3	0	0	0	0	0	0	0 [†]	0	0	0
1,2	2,2	2,3	0	0	0	0	0	0	0 [†]	0	0	0
1,3	2,3	3,3	0	0	0	0	0	0	0 [†]	0	0	0
S Y M .			4,4	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0
			4,5	5,5	0	0	0	0	0	0	0	0
			6,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			7,7	7,8	7,9	0	0	0	0	0	0	0
			7,8	8,8	8,9	0	0	0	0	0	0	0
			7,9	8,9	9,9	0	0	0	0	0	0	0
			0 [†]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			7,7	7,8	7,9	0	0	0	0	0	0	0
			7,8	8,8	8,9	0	0	0	0	0	0	0
			7,9	8,9	9,9	0	0	0	0	0	0	0

existence of the redundant coordinate $S_{10}(A_1)$ leads to the voiding of these elements.

In the literature we noted the symmetry coordinates proposed by Stephenson⁸, Khanna⁹, Begun¹⁰, Pillai³, Brunvoll¹⁹ and Ramaswamy⁴. By comparing these symmetry coordinates (after uniformization of notations), one observes:

- that only the U-matrix of Brunvoll¹⁹ is not orthogonal;
- that the symmetry coordinates $S_{10}(A_1)$ of Stephenson⁸ and Khanna⁹ do not nullify all the elements noted '0[†]' irrespective of the value of the angle β . It follows that the U-matrices proposed by Stephenson⁸ on the one hand, and Khanna⁹ on the other, are not acceptable, and lead to incorrect G^* -matrices;
- the U-matrices proposed by Begun¹⁰, Pillai³ and Ramaswamy⁴, all three orthogonal, lead to the same G^* -matrix and nullify all the elements noted '0[†]' irrespective of the value of angle β : they are said to be equivalent.

Remarks:

- The symmetry coordinate noted $S(E)$ by Begun¹⁰ is erroneous. This is certainly due to a typographic error. It must be written $S(E) = (1/\sqrt{2})(-\Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_4)$ instead of: $(1/2)(-\Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_4)$.
- This applies also to the symmetry coordinate noted S_{11a} by Ramaswamy⁴. The latter must be written:
 $S_{11a} = (1/\sqrt{2})(\Delta d_1 - \Delta d_3)$ instead of: $(1/\sqrt{2})(\Delta d_1 - \Delta d_2)$.

By adopting one or the other of these three latter U-matrices, one can determine the expressions of the elements of the G^* -, and F^* -matrices. Those expressions are given in table 4 and 5. The Σ^* -matrix elements can be derived from those of the F^* -matrix in the same way as for the Σ' -, F' -matrix pair.

TABLE 4
G-MATRIX ELEMENTS

1,1	$\nu_X + \nu_Z$
1,2	$2\cos\theta \nu_X$
1,3	$(-1/r_e) [2\sin\theta \sqrt{(5\cos^2\theta + 1)/(1 + \cos^2\theta)}] \nu_X$
2,2	$4\cos^2\theta \nu_X + \nu_Y$
2,3	$(-1/r_e) [4\cos\theta \sin\theta \sqrt{(5\cos^2\theta + 1)/(1 + \cos^2\theta)}] \nu_X$
3,3	$(1/r_e^2) \{ [16\cos^4\theta / (1 + \cos^2\theta) + 9\cos^2\theta + 1] [4\sin^2\theta \nu_X + \nu_Y] \} / (5\cos^2\theta + 1)$
4,4	ν_Y
4,5	0
5,5	$(1/r_e^2) \nu_Y$
6,6	$(1/r_e^2) [4/(1 + \cos^2\theta)] \nu_Y$
7,7	$2\sin^2\theta \nu_X + \nu_Y$
7,8	$(1/r_e) [2\sin\theta (\cos\theta - \rho)] \nu_X$
7,9	$(-1/r_e) (2\sqrt{2} \sin^3\theta / \sqrt{1 + \cos^2\theta}) \nu_X$
8,8	$(1/r_e^2) [2(\rho - \cos\theta)^2 \nu_X + \nu_Y + 2\rho^2 \nu_Z]$
8,9	$(1/r_e^2) \sqrt{2} [2\sin^2\theta (\rho - \cos\theta) \nu_X + \cos\theta \nu_Y] / \sqrt{(1 + \cos^2\theta)}$
9,9	$(1/r_e^2) \{ [4\sin^4\theta / (1 + \cos^2\theta)] \nu_X + 2\nu_Y \}$
1,10	0
2,10	0
3,10	0
10,10	0

The 9x9 submatrix shown in the upper left corner of the Table 3 indicates the distribution of the G-, F-, and E-matrix elements.

Remarks:

- Owing to the molecular symmetry, the element $G_{4,5}$ is null so that necessarily $F_{4,5}$ and $E_{4,5} = 0$, for all XY_4Z groups with C_{4v} symmetry.
- With respect to blocking off, note that F' and F^* are related by the basic formula: $F^* = U F' U$. Any element F_{ij}^* can thus be written in the form of a linear combination as follows:

$$F_{ij}^* = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n (U_{ik} U_{jl}) F_{kl}'$$

where n = order of F' , F^* , and U -matrices.

TABLE 5
F*-MATRIX ELEMENTS

1,1	f_R
1,2	$2f_{rR}$
1,3	$2N_2 r_e f_{Ra} - 2N_1 \sqrt{r_e R_e} f_{RB}$
2,2	$f_r + 2f_{rr} + f'_{rr}$
2,3	$2N_2 r_e (f_{ra} + f'_{ra}) - N_1 \sqrt{r_e R_e} (f_{rB} + 2f'_{rB} + f''_{rB})$
3,3	$N_2^2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + f'_{aa}) - 4N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{aB} + f'_{aB})$ $+ N_1^2 r_e R_e (f_B + 2f_{BB} + f'_{BB})$
4,4	$f_r - 2f_{rr} + f'_{rr}$
4,5	$\sqrt{r_e R_e} (f_{rB} - 2f'_{rB} + f''_{rB})$
5,5	$r_e R_e (f_B - 2f_{BB} + f'_{BB})$
6,6	$r_e^2 (f_a - 2f_{aa} + f'_{aa})$
7,7	$f_r - f'_{rr}$
7,8	$\sqrt{r_e R_e} (f_{rB} - f''_{rB})$
7,9	$r_e \sqrt{2} (f_{ra} - f'_{ra})$
8,8	$r_e R_e (f_B - f'_{BB})$
8,9	$\sqrt{2} r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{aB} - f'_{aB})$
9,9	$r_e^2 (f_a - f'_{aa})$
1,10	$2N_1 r_e f_{Ra} + 2N_2 \sqrt{r_e R_e} f_{RB} \equiv 0$
2,10	$2N_1 r_e (f_{ra} + f'_{ra}) + N_2 \sqrt{r_e R_e} (f_{rB} + 2f'_{rB} + f''_{rB}) \equiv 0$
3,10	$N_1 N_2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + f'_{aa}) + 2(N_2^2 - N_1^2) r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{aB} + f'_{aB})$ $- N_1 N_2 r_e R_e (f_B + 2f_{BB} + f'_{BB}) \equiv 0$
10,10	$N_1^2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + f'_{aa}) + 4N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{aB} + f'_{aB})$ $+ N_2^2 r_e R_e (f_B + 2f_{BB} + f'_{BB}) \equiv 0$

The F_{ij}^* elements may be non-null and are noted 'i,j' in table 3. They may also be nullified:

- . when all the products $(U_{ik} U_{jl})$ are null. These elements are noted '0' in table 3;
- . when the sum is null, without all the products $(U_{ik} U_{jl})$ being null. These elements are noted '0⁺' in table 3.

Finally, the equations relating the force constants are those for which the products $(U_{ik} U_{jl})$ are not all null,

namely, those which are related to the elements noted 'i,j' and '0[†]' in table 3.

For all groups which we investigated XY_4 , XY_3Z_2 , XY_6 , XY_5Z_2 and XY_4Z (see references in 23), the number of equations previously defined is equal to the number of force constants (of the G.V.F.F.) of the group in question. Hence in every case we have as many equations as unknowns, and the resolution of such a system yields precisely the result of the blocking off. The solutions of the system of 20 equations with 20 unknowns (the force constants f) obtained for an XY_4Z group is shown in table 6. The expressions of σ are derived

TABLE 6

$$\begin{aligned}
 f_r &= (1/4)F_{2,2} + (1/4)F_{4,4} + (1/2)F_{7,7} \\
 f_{rr} &= (1/4)F_{2,2} - (1/4)F_{4,4} \\
 f'_{rr} &= (1/4)F_{2,2} + (1/4)F_{4,4} - (1/2)F_{7,7} \\
 r_o f_{ra} &= (N_2/4)F_{2,3} + (N_1/4)F_{2,10} + (1/\sqrt{8})F_{7,9} \\
 r_o f'_{ra} &= (N_2/4)F_{2,3} + (N_1/4)F_{2,10} - (1/\sqrt{8})F_{7,9} \\
 r_o^2 f_a &= (N_2^2/4)F_{3,3} + (N_1N_2/2)F_{3,10} + (1/4)F_{6,6} + (1/2)F_{9,9} + (N_1^2/4)F_{10,10} \\
 r_o^2 f_{aa} &= (N_2^2/4)F_{3,3} + (N_1N_2/2)F_{3,10} - (1/4)F_{6,6} + (N_1^2/4)F_{10,10} \\
 r_o^2 f'_{aa} &= (N_2^2/4)F_{3,3} + (N_1N_2/2)F_{3,10} + (1/4)F_{6,6} - (1/2)F_{9,9} + (N_1^2/4)F_{10,10} \\
 f_{rr} &= (1/2)F_{1,2} \\
 \sqrt{r_o r_o} f_{r\beta} &= -(N_1/4)F_{2,3} + (N_2/4)F_{2,10} + (1/4)F_{4,5} + (1/2)F_{7,8} \\
 \sqrt{r_o r_o} f'_{r\beta} &= -(N_1/4)F_{2,3} + (N_2/4)F_{2,10} - (1/4)F_{4,5} \\
 \sqrt{r_o r_o} f''_{r\beta} &= -(N_1/4)F_{2,3} + (N_2/4)F_{2,10} + (1/4)F_{4,5} - (1/2)F_{7,8} \\
 r_o f_{ra} &= (N_2/2)F_{1,3} + (N_1/2)F_{1,10} \\
 r_o \sqrt{r_o r_o} f_{a\beta} &= -(N_1N_2/4)F_{3,3} + [(N_2^2 - N_1^2)/4]F_{3,10} + (1/\sqrt{8})F_{8,9} + (N_1N_2/4)F_{10,10} \\
 r_o \sqrt{r_o r_o} f'_{a\beta} &= -(N_1N_2/4)F_{3,3} + [(N_2^2 - N_1^2)/4]F_{3,10} - (1/\sqrt{8})F_{8,9} + (N_1N_2/4)F_{10,10} \\
 f_R &= F_{1,1} \\
 \sqrt{r_o r_o} f_{R\beta} &= -(N_1/2)F_{1,3} + (N_2/2)F_{1,10} \\
 r_o^2 f_{\beta} &= (N_1^2/4)F_{3,3} - (N_1N_2/2)F_{3,10} + (1/4)F_{5,5} + (1/2)F_{8,8} + (N_2^2/4)F_{10,10} \\
 r_o^2 f_{\beta\beta} &= (N_1^2/4)F_{3,3} - (N_1N_2/2)F_{3,10} - (1/4)F_{5,5} + (N_2^2/4)F_{10,10} \\
 r_o^2 f'_{\beta\beta} &= (N_1^2/4)F_{3,3} - (N_1N_2/2)F_{3,10} + (1/4)F_{5,5} - (1/2)F_{8,8} + (N_2^2/4)F_{10,10}
 \end{aligned}$$

from those of f just as the elements of Σ' -are derived from those of F' , and by replacing F by Σ .

REFERENCES

1. K.Venkateswarlu, C.Purushothaman, Acta Phys. Budapest, 25, 133 (1968)
2. K.Venkateswarlu, K.Babu Joseph, Acta Phys. Budapest, 24, 139 (1968).
3. M.G.K.Pillai, P.P.Pillai, Can.J.Chem. 46, 2393 (1968).
4. K.Ramaswamy, P.Muthusubramanian, J.Mol.Struct. 6, 205 (1970).
5. K.Ramaswamy, P.Muthusubramanian, J.Mol.Struct. 7, 45 (1971).
6. R.D.Willet, P.Labonville, J.R.Ferraro, J.Chem.Phys. 63, 1474 (1975).
7. P.Tsao, C.C.Cobb, H.H.Claassen, J.Chem.Phys. 54, 5247 (1971).
8. C.V.Stephenson, E.A.Jones, J.Chem.Phys. 20, 1830 (1952).
9. R.K.Khanna, J.Sci.Ind.Res.India. 21B, 352 (1962).
10. G.M.Begun, W.H.Fletcher, D.F.Smith, J.Chem.Phys. 54, 2236 (1965)
11. K.O.Christe, W.Sawodny, Z.Anorg.Allg.Chem. 357, 125 (1968).
12. E.C.Curtis, Spectrochim.Acta A 27, 1989 (1971).
13. K.O.Christe, E.C.Curtis, C.J.Schack, D.Pilipovich, Inorg.Chem. 11, 1679 (1972).
14. K.O.Christe, E.C.Curtis, Inorg.Chem. 11, 2209 (1972).
15. R.J.Collin, W.P.Griffith, D.Pawson, J.Mol.Struct. 19, 531 (1973).
16. R.S.Joshi, K.Sathianandan, Indian.J.Phys. 49, 628 (1975).
17. K.O.Christe, E.C.Curtis, R.D.Wilson, Inorg.Nucl.Chem.Herbert H.Hyman Mem.Vol., 159 (1976).
18. P.Goulet, R.Jurek, J.Chanussot, J.Phys. 37, 495 (1976).
19. J.Brunvoll, S.J.Cyvin, J.Mol.Struct. 6, 289 (1970).
20. E.Wendling, S.Mahmoudi, Bull.Soc.Chim.France 4248 (1970).

21. E.Wendling, S.Mahmoudi, Rev.Chim.Minérale 7, 1007 (1970).
22. L.H.Jones, Inorganic Vibrational Spectroscopy M.Dekker Inc. New York 1, 48 (1971).
23. E.Wendling, S.Mahmoudi, Bull.Soc.Chim.France 33 (1972).

CHAPITRE II-10

CONSTANTES DE FORCES ET AMPLITUDES CARREES MOYENNES DE VIBRATION

DE 24 GROUPEMENTS XY_4Z DE SYMETRIE C_{4v} , CALCULEES GRACE A LA

METHODE DES PAS LOGARITHMIQUES DANS LE CADRE DU CHAMP

DE FORCE DE VALENCE GENERALISE

Ce chapitre a été publié dans la Revue de Chimie Minérale, t. 15, p. 254, (1978)

Résumé. — Pour 24 groupements XY_4Z de symétrie C_{4v} , nous précisons les attributions des fondamentales des spectres vibrationnels, et nous proposons pour la première fois les jeux complets des 20 constantes de force (f) et des 20 amplitudes carrées moyennes de vibration (σ) du champ de force de valence généralisé (C. F. V. G.), ainsi que les ordres N_r et N_R et amplitudes moyennes de vibration u_r et u_R des liaisons, respectivement équatoriales et axiales. Enfin, pour IF_5 et WOF_4 , nous calculons les fonctions thermodynamiques statistiques entre 250 et 1 000° K.

SUMMARY. — We have precised the assignments of the fundamentals of the vibrational spectra for 24 XY_4Z molecules with C_{4v} symmetry, and we are proposing for the first time the complete sets of twenty generalized valence force field (G. V. F. F.) force constants (f) and of twenty G. V. F. F. mean square amplitudes (σ) of vibration, as well as the orders N_r and N_R and the mean vibration amplitudes u_r and u_R of the equatorial and axial bonds. The statistical thermodynamical functions are calculated for IF_5 and WOF_4 between 250 and 1.000° K.

Pour les molécules ou ions de structure pyramidale à base carrée (C_{4v}), aucun jeu complet de constantes de forces ou d'amplitudes carrées moyennes de vibration n'a été calculé à notre connaissance. Aussi, nous sommes-

nous proposé de calculer la totalité des 20 constantes de force (f) et des 20 amplitudes carrées moyennes de vibration (σ) pour l'ensemble des groupements XY_4Z (C_{4v}) rencontrés dans la littérature, et ce, dans le cadre du champ de force de valence généralisé (C. F. V. G.) et grâce à la méthode des pas logarithmiques (M. P. L.) [35-36].

Ceci nous a conduit, dans un premier temps, à reconsidérer pour cette symétrie la détermination des matrices G , F et Σ [26] intervenant dans les équations séculaires de Wilson [41]. Pour la suite de notre travail, les notations sont similaires à celles utilisées en [26]; nous ne les redéfinirons plus ici.

Rappelons qu'une molécule XY_4Z de symétrie C_{4v} donne lieu à 12 modes normaux de vibration, ce qui conduit à 9 raies Raman ($3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$) et 6 bandes I. R. ($3A_1 + 3E$).

Dans le tableau I, nous avons noté pour 24 groupements, les nombres d'ondes (en cm^{-1}) de ces différents modes normaux de vibration, tels qu'ils ont été attribués par les auteurs, les références des spectres vibrationnels, ainsi que celles (en italique) se rapportant aux paramètres géométriques r_e , R_e et β .

Pour 9 groupements, l'une au moins des deux raies Raman, $\nu_4(B_1)$ ou $\nu_5(B_1)$, n'a pas été observée par les auteurs. Nous les avons alors calculées comme suit et notées entre parenthèses dans le tableau I.

L'examen du tableau VI de la référence [26] nous montre que l'on peut calculer :

— $F_{4,4}(B_1)$ en posant une des trois conditions :

$$\begin{array}{lll} f_{rr} = 0 & \text{ce qui entraîne} & F_{4,4} = F_{2,2} \\ f'_{rr} = 0 & \text{ce qui entraîne} & F_{4,4} = 2 F_{7,7} - F_{2,2} \\ f_{rr} = f'_{rr} & \text{ce qui entraîne} & F_{4,4} = F_{7,7} \end{array}$$

— $F_{5,5}(B_1)$ en posant une des trois conditions :

$$\begin{array}{lll} f_{\beta\beta} = 0 & \text{ce qui entraîne} & F_{5,5} = N_1^2 F_{3,3} \\ f'_{\beta\beta} = 0 & \text{ce qui entraîne} & F_{5,5} = 2 F_{8,8} - N_1^2 F_{3,3} \\ f_{\beta\beta} = f'_{\beta\beta} & \text{ce qui entraîne} & F_{5,5} = F_{8,8} \end{array}$$

Par ailleurs, comme $F_{4,5} = 0$, nous avons

$$\bar{\nu}_i = 1302,844 \sqrt{G_{i,i} F_{i,i}} \quad i = 4 \text{ ou } 5$$

Pour tous les groupements dont $\bar{\nu}_i$ ($i = 4$ ou 5) est connu, nous avons

calculé ce nombre d'ondes des trois manières citées plus haut, et à chaque fois, nous avons déterminé l'écart absolu moyen :

$$\left(\sum_{i=1}^{n_i} | \bar{\nu}_{i \text{ exp}} - \bar{\nu}_{i \text{ cal}} | \right) / n_i$$

$\bar{\nu}_{i \text{ exp}}$: nombre d'ondes expérimental,

$\bar{\nu}_{i \text{ cal}}$: nombre d'ondes calculé,

n_i : nombre de groupements pour lesquels $\bar{\nu}_{i \text{ exp}}$ est connu.

Les différents écarts moyens sont groupés dans le tableau suivant :

$\bar{\nu}_4(\text{B}_1)$	$f_{rr} = 0$ 92,6 cm ⁻¹	$f'_{rr} = 0$ 60,6 cm ⁻¹	$f_{rr} = f'_{rr1}$ 24,9 cm ⁻¹
$\bar{\nu}_5(\text{B}_1)$	$f_{\beta\beta} = 0$ 38,5 cm ⁻¹	$f'_{\beta\beta} = 0$ 90,1 cm ⁻¹	$f_{\beta\beta} = f'_{\beta\beta}$ 70,3 cm ⁻¹

Nous remarquons donc que pour calculer :

— $\bar{\nu}_4(\text{B}_1)$, il est préférable de poser $f_{rr} = f'_{rr}$.

— $\bar{\nu}_5(\text{B}_1)$, il vaut mieux poser $f_{\beta\beta} = 0$, comme l'ont déjà fait Begun et coll. [5].

Pour MoOF₄, $\nu_4(\text{B}_1)$, $\nu_5(\text{B}_1)$ et $\nu_6(\text{B}_2)$ n'ont pas été observées par Alexander et coll. [16]. Comme l'ont déjà fait remarquer ces auteurs, les spectres de MoOF₄ et WOF₄ sont très similaires ; en effet, la différence

$$| \bar{\nu}_i(\text{MoOF}_4) - \bar{\nu}_i(\text{WOF}_4) | \quad i = 1, 2, 3, 7, 8 \text{ et } 9$$

n'excède pas 22 cm⁻¹. Aussi avons-nous admis pour $\bar{\nu}_4(\text{B}_1)$, $\bar{\nu}_5(\text{B}_1)$ et $\bar{\nu}_6(\text{B}_2)$ de MoOF₄ les nombres d'onde correspondants de WOF₄.

Malheureusement, pour de nombreux groupements, les paramètres géométriques n'ont pas été déterminés expérimentalement. C'est le cas des molécules ou ions marqués « † » dans la dernière colonne du tableau I.

Pour SF₅⁻ et SeF₅⁻, nous avons estimé ces paramètres géométriques à la manière de Begun et coll. [5]. Nous avons considéré que

$$r_e(R_e \text{ ou } \beta)_{\text{SF}_5^-} = r_e(R_e \text{ ou } \beta)_{\text{ClF}_5}$$

et

$$r_e(R_e \text{ ou } \beta)_{\text{SeF}_5^-} = r_e(R_e \text{ ou } \beta)_{\text{BrF}_5}$$

Pour TeOF₄⁻, Milne et coll. [29] suggèrent que r_e et R_e doivent être plus

petits que ceux correspondants à l'ion isoélectronique SbF_5^- , tandis que l'angle doit être plus grand : soit

$$r_e < 2,075 \text{ \AA}, \quad R_e < 1,916 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta > 79^\circ 4$$

TABLEAU I

Attributions des fondamentales de 24 groupements XY_4Z (C_{4v})

	$\bar{\nu}_1$ (A_1)	$\bar{\nu}_2$ (A_1)	$\bar{\nu}_3$ (A_1)	$\bar{\nu}_4$ (B_1)	$\bar{\nu}_5$ (B_1)	$\bar{\nu}_6$ (B_2)	$\bar{\nu}_7$ (E)	$\bar{\nu}_8$ (E)	$\bar{\nu}_9$ (E)	Attribution des bandes de combinaison	Références
XeF_5^+	679 679	625 625	355 355	$\begin{Bmatrix} 610 \\ 672 \end{Bmatrix}$ (571,7)	261 300	300 281	652 652	410 410	218 218	$\begin{Bmatrix} 610=355+261 \\ 672=355+300 \\ 672=410+261 \end{Bmatrix}$ (6) (17) ou (11)	[10], [24]
ClF_5	709 709	538 538	480 480	480 480	(319,9) (319,9)	375 375	732 732	480 480	293 293		[5], [16]
BrF_5	683 683	587 587	369 369	539 539	(273,2) (273,2)	316 316	644 644	415 415	240 240	[644=415+240] (11)	[5], [32], [6]
IF_5	710 710	614 614	318 318	602 (551,4)	(237,9) (237,9)	274 274	631 631	370 370	200 200	[602=318+274] (10)	[2], [23]
SF_5^-	796 796	522 522	469 469	435 (382,6)	269 269	342 435	590 590	435 435	241 241	[342=590-241] (7)	[9], +
SeF_5^-	666 666	515 515	332 332	460 (381,6)	236 236	282 460	480 480	399 399	202 202	[282=480-202] (4)	[9], +
TeF_5^-	611 611	504 504	282 282	$\begin{Bmatrix} 572 \\ 472 \end{Bmatrix}$ (203,1) (411,6)	231 231	472 472	472 472	338 338	164 164	[572=231+338] (3)	[17], [9], [28]
SbF_5^{--}	556 556	428 428	273 273	490 230	(198) (198)	230 490	389 389	308 308	142 142		[1], [33]
InCl_5^{--}	294 294	289 289	143 143	211 193	165 165	273 273	124 124	106 106			[25], [7]
MoOF_4	1048 1048	714 714	264 264	631 (609,6)	291 291	328 328	720 720	294 294	236 236		[3], [21]
XeOF_4	920 920	567 567	285 285	527 527	(231,1) (231,1)	233 233	608 608	365 365	161 161		[5], [27]
WOF_4	1057 1057	732 732	248 248	631 631	291 291	328 328	698 698	301 301	234 234		[3], +
ReOF_4	1072 1072	701 701	303 303	667 (658,8)	245 245	256 256	722 722	216 216	168 168	[667=2x216-245] (10)	[31], [14]
WOCl_4	877 877	402 402	176 176	(324,2) (324,2)	111 111	219 219	390 390	330 330	147 147		[4], [18]
ClOF_4^-	1203 1203	456 456	339 339	345 (217,1)	283 (217,1)	578 578	406 406	204 204			[8], +
TeOF_4^{--}	837 837	461 461	265 265	390 265	(206,5) 190	190 390	360 360	335 335	129 129		[29], +
$\text{Mo}^{16}\text{OCl}_4^-$	1008 1008	354 354	184 184	327 240	158 158	167 167	364 364	240 240	114 114	[327=184+158] (15) ou [327= 2x167] (7)	[11], +
$\text{Mo}^{18}\text{OCl}_4^-$	1009 1009	354 354	180 180	327 241	162 162	163 163	364 364	241 241	120 120	[327=180+162] (15) ou [327= 2x163] (1)	[11], +
$\text{Os}^{14}\text{NCl}_4^-$	1123 1123	358 358	184 184	352 271	149 149	174 174	365 365	271 271	132 132	[352=184+174] (8)	[11], +
$\text{Os}^{15}\text{NCl}_4^-$	1123 1123	358 358	184 184	352 270	140 140	174 174	365 365	270 270	140 140	[352=184+174] (8)	[11], +
RuNCl_4^-	1092 1092	346 346	197 197	304 287	154 154	172 172	378 378	267 267	163 163	[304=154+163] (13) ou [304= 2x154] (4)	[11], +
$\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-$	1119 1119	162 162	122 122	156 110	110 120	120 156	220 162	273 273	98 98	[220=122+98] (10)	[11], +
$\text{Os}^{15}\text{NBr}_4^-$	1118 1118	162 162	122 122	156 104	104 120	120 156	221 162	274 274	103 103	[221=122+103] (4)	[11], +
RuNBr_4^-	1088 1088	224 156	156 122	187 103	103 128	128 187	304 156	211 273	98 98	[224=103+128] (7) [304= 2x156] (8) [211=103+98] (10)	[11], +

Par ailleurs, si l'on considère les variations de r_e , R_e et β dans la série isoélectronique suivante :

	TeOF_4^{--}	IOF_4^-	XeOF_4
r_e	$r_e < 2,075 \text{ \AA}$	1,965 $\text{\AA}$	1,900 $\text{\AA}$
R_e	$R_e < 1,916 \text{ \AA}$	1,720 $\text{\AA}$	1,703 $\text{\AA}$
β	$\beta < 79^\circ,4$	88°,5	91°,8

on peut poser :

$$r_e(R_e)_{\text{IOF}_4^-} < r_e(R_e)_{\text{TeOF}_4^{--}} < r_e(R_e)_{\text{SbF}_5^-}$$

ainsi que

$$\beta_{\text{SbF}_5^-} < \beta_{\text{TeOF}_4^{--}} < \beta_{\text{IOF}_4^-}$$

Ce qui nous a conduit à admettre pour TeOF_4^{--} les paramètres géométriques moyens suivants :

$$r_e < 2,02 \text{ \AA} \quad R_e = 1,82 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 84^\circ.$$

Pour les autres ions ou molécules, les paramètres structuraux ont été estimés par les auteurs mêmes qui ont proposé le spectre vibrationnel du groupement considéré.

CALCUL ET DISCUSSION

Comme pour IF_7 , $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ et ReF_7 , nous retiendrons les 5 constantes de force (f_R , f_r , f_{rr} , f'_{rr} et f_{rR}) comme guides pour préciser les attributions les plus plausibles. Ces constantes de force doivent satisfaire aux 3 conditions suivantes :

Première condition :

Pour tous les groupements que nous avons recensés, on note, en accord avec la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence (V. S. E. P. R.) [15], des liaisons équatoriales anormalement plus longues que les liaisons axiales ($r_e > R_e$). Ceci entraîne pour les constantes de force de valence l'inégalité : $f_R > f_r$.

Deuxième condition :

f_{rr} et f'_{rr} sont des constantes d'interaction répulsive et sont les équivalents des constantes de répulsion F_{rr} et F'_{rr} du champ de force Urey-Bradley

(C. F. U. B.). Comme ces dernières, elles doivent être positives et augmenter quand la distance entre atomes « non liés » diminue. De plus comme la distance entre deux atomes Y proches voisins est toujours plus petite que celle entre deux atomes Y non proches voisins, nous aurons pour tous nos groupements $f_{rr} > f'_{rr}$.

Remarque :

Signalons que ce type d'interaction est parfois négatif tant qu'il concerne des groupements comprenant des coordinats hydrogène ou deutérium (H_2O , D_2O , H_2S , H_2Se , D_2Se), par contre, comme nous l'avons observé, il est positif pour un très grand nombre de groupements XY_4 , XY_6 , XY_8 et XY_4Z_2 [35, 40].

Troisième condition :

f_{rR} est une constante d'interaction répulsive. Elle devrait donc être positive. D'autre part, pour un angle $\beta = 90^\circ$, cette constante est nulle par raison de symétrie. Or, pour la plupart des composés, β est voisin de 90° à $\pm 10^\circ$ près : on s'attend donc à ce que f_{rR} soit voisin de zéro.

En résumé, les trois conditions qui doivent être satisfaites par les constantes de force d'un groupement XY_4Z , sont les suivantes :

- 1° $f_R > f_r$
- 2° $f_{rr} > f'_{rr} > 0$
- 3° $f_{rR} \simeq 0$ mais positive.

Dans un premier temps, nous avons calculé les constantes de force pour l'ensemble des 24 groupements en tenant compte des spectres vibrationnels et des attributions proposées par les auteurs. Nous avons constaté que pour 5 groupements seulement (ClF_3 , $XeOF_4$, WOF_4 , $WOCl_4$ et $ClOF_4^-$) les quatre conditions étaient respectées par les constantes de forces calculées alors que, pour les 19 autres groupements, la 2° condition n'était pas respectée et nous avions toujours l'inégalité $f_{rr} < f'_{rr}$. Ceci est incompatible avec le fait que ces deux constantes de forces sont des constantes de répulsion.

Il nous fallait donc rétablir l'inégalité $f_{rr} > f'_{rr}$ en modifiant l'attribution des spectres vibrationnels originaux.

A partir du tableau VI de la référence [26], nous constatons que f_{rr} et f'_{rr} varient en fonction de $F_{2,2}$, $F_{4,4}$ et $F_{7,7}$ et sont donc sensibles aux nombres d'ondes $\bar{\nu}_2(A_1)$, $\bar{\nu}_4(B_1)$ et $\bar{\nu}_7(E)$.

Les variations ($\uparrow$ augmentation ou $\downarrow$ diminution) des constantes de force f_{rr} et f'_{rr} en fonction de la variation de $\bar{\nu}_2(A_1)$, $\bar{\nu}_4(B_1)$ ou $\bar{\nu}_7(E)$ sont résumées dans le tableau suivant.

↑	f_{rr}	f'_{rr}	↓	f_{rr}	f'_{rr}
$\bar{\nu}_3(A_1)$	↑	↑	$\bar{\nu}_3(A_1)$	↓	↓
$\bar{\nu}_4(B_1)$	↓	↑	$\bar{\nu}_4(B_1)$	↑	↓
$\bar{\nu}_7(E)$		↓	$\bar{\nu}_7(E)$		↑

Nous remarquerons d'après ce tableau que l'inégalité $f_{rr} > f'_{rr}$ pourrait être rétablie principalement en diminuant $\bar{\nu}_4(B_1)$ ou en augmentant $\bar{\nu}_7(E)$.

1° Pour diminuer $\bar{\nu}_4(B_1)$, nous pouvons :

— Permuter les 3 raies $\nu_4(B_1)$, $\nu_5(B_1)$ et $\nu_6(B_2)$ (ces trois modes normaux de vibration ne sont actifs qu'en Raman) bien que $\nu_4(B_1)$ ait toujours été considérée par les auteurs comme la raie la moins basse des trois. En effet, K. O. Christie [7 bis] a vérifié expérimentalement dans le cas de ClF_5 que

TABLEAU 11a
Constantes de force (en mdyn/Å)

	f_r	f_{rr}	f'_{rr}	f_{rr}	f_{ra}	f'_{ra}	f_{rb}	f'_{rb}	f''_{rb}	f_R	f_{Ra}	f_{RB}
XeF_5^+	3,83	0,17	0,17	-0,02	0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	4,39	0,00	0,01
ClF_5	2,78	0,17	0,12	0,00	0,03	-0,03	0,07	0,02	-0,04	3,44	0,03	0,19
BrF_5	3,49	0,15	0,06	-0,01	0,01	-0,01	0,01	0,00	-0,00	4,07	0,00	0,03
IF_5	3,60	0,20	0,20	-0,01	0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	4,82	0,00	0,01
SF_5^-	1,99	0,35	0,35	0,01	0,02	-0,02	0,09	0,02	-0,06	4,19	0,02	0,16
SeF_5^-	1,96	0,33	0,33	-0,00	0,01	-0,01	0,03	0,00	-0,03	3,88	0,00	0,02
TeF_5^-	2,12	0,23	0,23	-0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	3,57	0,00	0,01
SbF_5^{--}	1,28	0,36	0,02	-0,00	0,00	-0,00	0,01	0,00	-0,00	2,94	0,00	0,01
InCl_5^{--}	1,10	0,24	0,17	-0,02	0,00	-0,00	0,00	0,00	0,00	1,33	0,00	0,01
MoOF_4	4,50	0,34	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,79	0,00	0,00
XeOF_4	3,26	0,12	0,09	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	-0,00	7,08	-0,00	0,00
WOF_4	4,85	0,37	0,34	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	-0,00	9,67	-0,00	0,00
ReOF_4	5,00	0,15	0,15	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	-0,00	9,95	-0,00	0,00
WOCl_4	2,48	0,28	0,28	0,00	0,00	-0,00	-0,00	-0,00	-0,00	6,66	-0,00	0,00
ClOF_4^-	1,74	0,25	0,09	-0,00	0,01	-0,00	0,05	-0,00	-0,05	9,26	-0,00	0,03
TeOF_4^{--}	1,30	0,39	0,28	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	-0,02	5,84	0,00	0,00
$\text{Mo}^{16}\text{OCl}_4^-$	1,71	0,35	0,20	0,00	0,00	-0,00	0,01	0,00	-0,01	8,19	0,00	0,00
$\text{Mo}^{18}\text{OCl}_4^-$	1,71	0,35	0,20	0,00	0,00	-0,00	0,01	0,00	-0,01	9,06	0,00	0,00
$\text{Os}^{14}\text{NCl}_4^-$	2,04	0,29	0,07	0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00	0,00	9,68	0,00	0,00
$\text{Os}^{15}\text{NCl}_4^-$	2,03	0,29	0,07	0,00	0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	10,32	0,00	0,00
RuNCl_4^-	1,82	0,25	0,18	0,00	0,01	-0,00	0,01	0,00	-0,00	8,62	0,00	0,00
$\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-$	0,78	0,17	0,12	0,00	0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	9,61	0,00	0,00
$\text{Os}^{15}\text{NBr}_4^-$	0,77	0,18	0,10	0,00	0,01	-0,01	-0,00	0,00	0,00	10,23	0,00	0,00
RuNBr_4^-	0,65	0,16	0,17	0,00	0,02	-0,02	-0,00	0,00	0,00	8,57	0,00	0,00

les modes d'élongation et de déformation pouvaient, peu fréquemment il est vrai, apparaître dans le même domaine de fréquences.

— Admettre les coïncidences des nombres d'ondes

$$\bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_i(A_1) \quad \text{avec} \quad i = 1, 2 \text{ ou } 3$$

ou $\bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_i(E) \quad \text{avec} \quad i = 7, 8 \text{ ou } 9.$

A partir des tableaux IV et V de la référence [26], on peut montrer, en négligeant les termes extra-diagonaux des matrices F et G, que $\bar{\nu}_4(B_1)$ est inférieur à $\bar{\nu}_1(A_1)$, $\bar{\nu}_2(A_1)$ et à $\bar{\nu}_7(E)$.

D'autre part, en admettant la coïncidence $\bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_9(E)$, nous avons toujours obtenu $f'_{rr} < 0$ ce qui est contraire à l'hypothèse de départ. Il est donc exclu de poser $\bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_9(E)$.

TABLEAU 11b
Constantes de force (en mdyn/Å) (suite) et ordres des liaisons équatoriales N_E et axiales N_R

	f_a	f_{aa}	f'_{aa}	f_{ab}	f'_{ab}	f_b	f_{bb}	f'_{bb}	N_E	N_R	μ_E	μ_R
XeF ₅ ⁺	0,19	-0,03	-0,05	0,06	0,07	0,76	-0,06	0,17	1,07	1,20	0,0411	0,0394
ClF ₅	0,28	-0,09	-0,08	0,03	0,05	0,99	0,00	0,22	0,63	0,74	0,0480	0,0449
BrF ₅	0,21	-0,06	-0,05	0,04	0,04	0,73	-0,00	0,15	0,83	0,94	0,0429	0,0409
IF ₅	0,17	-0,04	-0,03	0,05	0,05	0,57	-0,00	0,09	1,04	1,31	0,0419	0,0383
SF ₅ ⁻	0,26	-0,13	0,02	0,03	0,04	0,81	0,06	0,17	0,51	0,90	0,0540	0,0428
SeF ₅ ⁻	0,25	-0,14	0,06	0,03	0,03	0,62	0,01	0,06	0,55	0,92	0,0526	0,0415
TeF ₅ ⁻	0,24	-0,14	0,11	0,04	0,05	0,48	-0,04	0,08	0,70	1,05	0,0505	0,0420
SbF ₅ ⁻	0,24	-0,16	-0,14	0,04	0,04	0,40	-0,00	0,07	0,49	0,91	0,0619	0,0450
InCl ₅ ⁻	0,11	-0,06	0,01	0,00	0,01	0,25	-0,09	0,15	0,69	0,80	0,0643	0,0589
MoOF ₄	0,22	-0,06	-0,03	-0,04	-0,04	0,48	-0,17	0,23	1,29	2,47	0,0395	0,0348
XeOF ₄	0,10	-0,04	-0,02	-0,01	-0,01	0,53	0,00	0,14	0,95	1,95	0,0433	0,0360
WOF ₄	0,22	-0,07	-0,04	-0,04	-0,04	0,51	-0,00	0,25	1,38	2,70	0,0379	0,0334
ReOF ₄	0,13	-0,03	0,00	-0,06	-0,06	0,51	-0,02	0,39	1,40	2,74	0,0376	0,0332
WOCl ₄	0,15	-0,06	-0,00	-0,03	-0,03	0,36	0,02	0,01	1,28	1,97	0,0447	0,0362
ClOF ₄ ⁻	0,14	-0,06	-0,03	0,00	0,00	0,55	0,00	0,10	0,45	1,78	0,0564	0,0370
TeOF ₄ ⁻	0,15	-0,10	0,07	-0,00	0,03	0,44	0,00	0,08	0,49	1,71	0,0630	0,0377
Mo ¹⁶ OCl ₄ ⁻	0,09	-0,04	-0,01	0,00	0,00	0,36	-0,07	0,19	0,95	2,32	0,0529	0,0353
Mo ¹⁸ OCl ₄ ⁻	0,09	-0,03	-0,02	-0,00	0,00	0,38	-0,08	0,19	0,95	2,53	0,0529	0,0335
Os ¹⁴ NCI ₄ ⁻	0,11	-0,04	-0,03	-0,00	0,00	0,41	-0,02	0,23	1,07	2,97	0,0486	0,0347
Os ¹⁵ NCI ₄ ⁻	0,12	-0,04	-0,04	-0,00	0,00	0,40	0,00	0,21	1,07	3,13	0,0486	0,0336
RuNCI ₄ ⁻	0,14	-0,04	-0,07	-0,00	0,00	0,41	-0,05	0,23	0,96	2,61	0,0515	0,0361
Os ¹⁴ NBr ₄ ⁻	0,16	-0,07	-0,01	-0,00	0,00	0,47	-0,16	0,30	0,58	2,95	0,0737	0,0348
Os ¹⁵ NBr ₄ ⁻	0,17	-0,07	-0,02	-0,00	0,00	0,48	-0,16	0,30	0,57	3,11	0,0744	0,0337
RuNBr ₄ ⁻	0,18	-0,10	0,02	-0,00	0,00	0,47	-0,24	0,31	0,49	2,60	0,0809	0,0362

Finalement, les seules coïncidences vraisemblables sont :

$$\bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_3(A_1) \quad \bar{\nu}_4(B_1) = \bar{\nu}_8(E).$$

— Au cas où aucune des possibilités citées plus haut ne nous permet de rétablir l'ordre $f_{rr} > f'_{rr}$, on peut admettre que $\nu_4(B_1)$ n'a pas été observée et nous la calculerons en posant $f_{rr} = f'_{rr}$.

2° Pour augmenter $\nu_7(E)$, nous pouvons admettre la coïncidence $\bar{\nu}_7(E) = \bar{\nu}_i(A_1)$ avec $i = 1, 2$ ou 3 , puisque les trois modes normaux de vibrations A_1 sont actifs en infra-rouge et Raman comme $\nu_7(E)$.

Comme pour tous les groupements, nous avons $\bar{\nu}_7(E) > \bar{\nu}_3(A_1)$, nous ne pourrions poser que $\bar{\nu}_7(E) = \bar{\nu}_1(A_1)$ ou $\bar{\nu}_7(E) = \bar{\nu}_2(A_1)$.

Compte tenu de ces différentes remarques, nous avons sélectionné pour chaque groupement le spectre vibrationnel complet qui nous a permis de calculer grâce à la M. P. L. des jeux de constantes de force vérifiant au mieux nos trois hypothèses de départ.

Comme les spectres de RuNBr_4^- et $\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-$ sont très voisins et que nous

TABLEAU IIIa
Amplitudes carrées moyennes de vibration σ (en Å²) à 0°K

	σ_F	σ_{FF}	σ'_{FF}	σ_{FR}	σ_{RR}	σ'_{FR}	σ_{FB}	σ'_{FB}	σ''_{FB}	σ_R	σ_{RB}
XeF_5^+	0,00166	-0,00003	-0,00017	0,00002	-0,00003	0,00003	-0,00003	-0,00001	0,00001	0,00157	-0,00001
ClF_5	0,00233	-0,00005	-0,00058	0,00002	-0,00039	0,00038	-0,00046	-0,00003	0,00040	0,00211	-0,00007
BrF_5	0,00183	-0,00003	-0,00025	0,00001	-0,00009	0,00008	-0,00010	-0,00001	0,00008	0,00173	-0,00002
IF_5	0,00171	-0,00004	-0,00018	0,00001	-0,00003	0,00003	-0,00002	-0,00000	0,00001	0,00150	-0,00001
SF_5^+	0,00289	-0,00015	-0,00088	0,00001	-0,00056	0,00055	-0,00074	-0,00003	0,00068	0,00197	-0,00006
SeF_5^+	0,00252	-0,00015	-0,00049	0,00001	-0,00017	0,00016	-0,00032	-0,00001	0,00031	0,00177	-0,00002
TeF_5^+	0,00226	-0,00009	-0,00030	0,00001	-0,00005	0,00005	-0,00006	-0,00001	0,00005	0,00175	-0,00001
SbF_5^+	0,00308	-0,00044	-0,00010	0,00001	-0,00008	0,00007	-0,00014	-0,00001	0,00012	0,00194	-0,00002
InCl_5^-	0,00259	-0,00020	-0,00053	0,00003	-0,00018	0,00017	-0,00012	-0,00001	0,00009	0,00228	-0,00002
MoOF_4	0,00158	-0,00004	-0,00021	-0,00000	-0,00004	0,00003	-0,00004	0,00000	0,00005	0,00121	0,00001
XeOF_4	0,00179	-0,00003	-0,00017	-0,00000	-0,00002	0,00002	-0,00003	0,00000	0,00004	0,00131	0,00000
WOF_4	0,00144	-0,00005	-0,00012	-0,00000	-0,00001	0,00001	-0,00001	0,00000	0,00001	0,00109	0,00000
ReOF_4	0,00140	-0,00002	-0,00009	-0,00000	-0,00001	0,00000	-0,00000	0,00000	0,00001	0,00108	0,00000
WOCl_4	0,00157	-0,00007	-0,00024	0,00000	-0,00005	0,00005	-0,00017	0,00000	0,00018	0,00132	0,00000
ClOF_4^-	0,00296	-0,00016	-0,00070	0,00000	-0,00046	0,00046	-0,00069	0,00000	0,00069	0,00135	0,00000
TeOF_4^-	0,00300	-0,00035	-0,00035	0,00000	-0,00008	0,00007	-0,00030	-0,00000	0,00030	0,00144	-0,00000
$\text{Mo}^{15}\text{OCl}_4^-$	0,00210	-0,00016	-0,00044	0,00000	-0,00018	0,00018	-0,00026	0,00000	0,00026	0,00124	0,00000
$\text{Mo}^{18}\text{OCl}_4^-$	0,00211	-0,00016	-0,00045	0,00000	-0,00019	0,00019	-0,00027	0,00000	0,00027	0,00112	0,00000
$\text{Os}^{14}\text{NCl}_4^-$	0,00173	-0,00011	-0,00019	0,00000	-0,00005	0,00005	-0,00010	0,00000	0,00010	0,00116	0,00000
$\text{Os}^{15}\text{NCl}_4^-$	0,00173	-0,00011	-0,00019	0,00000	-0,00005	0,00005	-0,00010	0,00000	0,00010	0,00109	0,00000
RuNCl_4^-	0,00200	-0,00010	-0,00042	0,00000	-0,00020	0,00020	-0,00029	0,00000	0,00029	0,00127	0,00000
$\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-$	0,00201	-0,00015	-0,00040	0,00000	-0,00026	0,00026	0,00001	0,00000	-0,00001	0,00116	0,00000
$\text{Os}^{15}\text{NBr}_4^-$	0,00203	-0,00018	-0,00036	0,00000	-0,00027	0,00027	0,00001	0,00000	-0,00001	0,00109	0,00000
RuNBr_4^-	0,00244	-0,00017	-0,00074	0,00000	-0,00059	0,00059	-0,00013	0,00000	0,00013	0,00127	0,00000

n'avons pas réussi à rétablir l'ordre $f_{rr} > f'_{rr}$, nous avons dû admettre

$$\bar{\nu}_i(\text{RuNBr}_4^-) = \bar{\nu}_i(\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-) \quad i = 3 \text{ et } 8$$

Nous proposons par ailleurs, dans le tableau I, l'attribution en tant que bandes de combinaison de certaines bandes ou raies considérées jusqu'à présent comme des fondamentales par les auteurs. L'écart absolu entre combinaison calculée et nombre d'onde expérimental est indiqué entre parenthèses en italique.

Les 20 constantes du C. F. V. G., les ordres de liaison N_r et N_R selon Siebert [34], ainsi que les amplitudes moyennes de vibration u_r et u_R selon Müller [30] figurent dans les tableaux IIa et IIb.

Amplitudes carrées moyennes (A. C. M.) et amplitudes moyennes de vibration (A. M. V.)

A partir de nos attributions des fondamentales (en italique dans le

TABLEAU IIb

Amplitudes carrées moyennes σ (en $\text{\AA}^2$) (suite) et amplitudes moyennes de vibration (en $\text{\AA}$) des liaisons équatoriales u_r et axiales u_R à 0°K

	σ_{R5}	σ_a	σ_{aa}	σ'_{aa}	σ_{a8}	σ'_{a8}	σ_B	σ_{B8}	σ'_{B8}	u_r	u_R
XeF ₅ ⁺	-0,00004	0,00798	-0,00321	-0,00118	0,00034	0,00024	0,00502	0,00015	-0,00186	0,04071	0,03969
ClF ₅	-0,00049	0,00659	-0,00233	-0,00184	0,00053	-0,00023	0,00488	0,00041	-0,00143	0,04625	0,04597
BrF ₅	-0,00010	0,03728	-0,00275	-0,00164	0,00028	0,00009	0,00517	0,00017	-0,00176	0,04282	0,04164
IF ₅	-0,00003	0,00828	-0,00306	-0,00176	0,00037	0,00025	0,00571	0,00008	-0,00194	0,04140	0,03874
SF ₅ ⁻	-0,00044	0,00740	-0,00201	-0,00329	0,00073	-0,00041	0,00555	0,00032	-0,00178	0,05372	0,04440
SeF ₅ ⁻	-0,00010	0,00729	-0,00187	-0,00339	0,00038	0,00003	0,00557	0,00016	-0,00170	0,05016	0,04208
TeF ₅ ⁻	-0,00004	0,00804	-0,00165	-0,00408	0,00049	0,00036	0,00614	0,00016	-0,00216	0,04755	0,04181
SbF ₅ ⁻	-0,00005	0,00898	-0,00160	-0,00516	0,00049	0,00033	0,00671	0,00005	-0,00246	0,05546	0,04403
InCl ₅ ⁻	-0,00018	0,00791	-0,00223	-0,00337	0,00058	-0,00024	0,00843	0,00078	-0,00404	0,05090	0,04778
MoOF ₄	-0,00002	0,00737	-0,00227	-0,00168	-0,00056	-0,00061	0,00779	0,00051	-0,00403	0,03971	0,03481
XeOF ₄	-0,00001	0,01036	-0,00380	-0,00274	-0,00005	-0,00009	0,00643	0,00018	-0,00263	0,04238	0,03615
WOF ₄	-0,00000	0,00710	-0,00248	-0,00156	-0,00039	-0,00039	0,00733	0,00040	-0,00384	0,03792	0,03307
ReOF ₄	-0,00000	0,00952	-0,00325	-0,00256	-0,00028	-0,00029	0,01021	0,00006	-0,00750	0,03745	0,03284
WCl ₄	-0,00000	0,00653	-0,00205	-0,00210	-0,00022	-0,00033	0,00648	0,00004	-0,00299	0,03964	0,03631
ClOF ₄ ⁻	-0,00011	0,00929	-0,00314	-0,00302	0,00050	-0,00050	0,00678	0,00042	-0,00262	0,05438	0,03672
TeuF ₄ ⁻	-0,00001	0,01031	-0,00220	-0,00570	0,00035	0,00015	0,00709	0,00007	-0,00274	0,05474	0,03799
Mo ¹⁶ OCl ₄ ⁻	-0,00002	0,00840	-0,00285	-0,00271	0,00020	-0,00020	0,00845	0,00052	-0,00515	0,04584	0,03523
Mo ¹⁸ OCl ₄ ⁻	-0,00002	0,00818	-0,00292	-0,00234	0,00021	-0,00021	0,00780	0,00054	-0,00451	0,04588	0,03351
Os ¹⁴ NCI ₄ ⁻	-0,00000	0,00711	-0,00273	-0,00165	0,00005	-0,00005	0,00851	0,00020	-0,00593	0,04157	0,03402
Os ¹⁵ NCI ₄ ⁻	-0,00000	0,00685	-0,00273	-0,00139	0,00006	-0,00006	0,00814	0,00016	-0,00550	0,04164	0,03296
RuNCI ₄ ⁻	-0,00001	0,00660	-0,00276	-0,00107	0,00024	-0,00024	0,00889	0,00038	-0,00605	0,04471	0,03569
Os ¹⁴ NBr ₄ ⁻	-0,00000	0,00424	-0,00135	-0,00154	0,00005	-0,00005	0,00947	0,00041	-0,00757	0,04482	0,03408
Os ¹⁵ NBr ₄ ⁻	-0,00000	0,00411	-0,00135	-0,00141	0,00005	-0,00005	0,00897	0,00041	-0,00707	0,04505	0,03302
RuNBr ₄ ⁻	-0,00001	0,00460	-0,00113	-0,00235	0,00020	-0,00020	0,01084	0,00074	-0,00635	0,04943	0,03569

tableau I), nous avons calculé grâce à la M. P. L. et pour la première fois, le jeu complet des A. C. M. V. ainsi que les A. M. V. pour l'ensemble des groupements (voir tableaux IIIa, IIIb, IVa et IVb).

Rappelons que cette méthode a déjà été appliquée avec succès à 4 groupements $XY_4(T_d)$, 16 $XY_6(O_h)$, 8 $XY_5(D_{3h})$ et 2 $XY_7(D_{5h})$ [36-40].

Comme nous l'avons signalé en [39], la relation simple et générale de Müller et coll. [30] permet d'obtenir, à 298° K, le bon ordre de grandeur des u_r et u_R à partir des constantes de force f_r et f_R . Il est donc tentant de comparer nos A. M. V. $u(M. P. L.)$ à 298° K (voir tableau IVb) à celles déterminées par la relation de Müller et coll. $u(Müller)$ (voir tableau IIb). L'écart $\Delta = |u(M. P. L.) - u(Müller)|$ est inférieur à 0,005 Å pour l'ensemble des groupements, sauf pour $u_r(SbF_5^-)$ et $u_r(RuNBr_4^-)$ où il atteint 0,007 Å. L'accord entre ces deux méthodes reste néanmoins satisfaisant.

TABLEAU IVa
Amplitudes carrées moyennes de vibration σ en (Å²) à 298°K

	σ_F	σ_{FF}	$\sigma_{F'F}$	σ_{FH}	σ_{FH}	$\sigma_{F'F}$	σ_{FH}	$\sigma_{F'F}$	σ_{FH}	$\sigma_{F'F}$	σ_{FH}
XeF_5^+	0,00181	-0,00005	-0,00014	0,00001	-0,00002	0,00002	-0,00002	-0,00000	0,00001	0,00168	-0,00001
ClF_5	0,00256	-0,00008	-0,00048	0,00001	-0,00033	0,00032	-0,00039	-0,00003	0,00033	0,00228	-0,00007
BrF_5	0,00199	-0,00005	-0,00019	0,00001	-0,00006	0,00006	-0,00006	-0,00001	0,00004	0,00183	-0,00001
IF_5	0,00189	-0,00006	-0,00016	0,00001	-0,00002	0,00002	-0,00001	-0,00000	0,00001	0,00158	-0,00001
SF_5^-	0,00340	-0,00030	-0,00081	0,00001	-0,00050	0,00049	-0,00068	-0,00003	0,00061	0,00206	-0,00006
SeF_5^-	0,00312	-0,00029	-0,00050	0,00000	-0,00013	0,00013	-0,00027	-0,00001	0,00025	0,00188	-0,00001
TeF_5^-	0,00277	-0,00018	-0,00029	0,00001	-0,00003	0,00003	-0,00003	-0,00000	0,00002	0,00191	-0,00001
SbF_5^-	0,00469	-0,00123	0,00049	0,00000	-0,00006	0,00005	-0,00008	-0,00001	0,00007	0,00218	-0,00001
$InCl_5^-$	0,00464	-0,00073	-0,00044	0,00004	-0,00016	0,00016	-0,00004	-0,00001	0,00001	0,00362	-0,00002
$MoOF_4$	0,00167	-0,00006	-0,00018	-0,00000	-0,00002	0,00002	-0,00002	0,00000	0,00003	0,00121	0,00001
$XeOF_4$	0,00201	-0,00005	-0,00013	0,00000	-0,00002	0,00002	-0,00002	0,00000	0,00002	0,00133	0,00000
MOF_4	0,00154	-0,00006	-0,00012	-0,00000	-0,00000	0,00000	-0,00000	0,00000	0,00001	0,00110	0,00000
$ReOF_4$	0,00149	-0,00002	-0,00008	-0,00000	-0,00000	0,00000	-0,00000	0,00000	0,00000	0,00109	0,00000
WCl_4	0,00217	-0,00016	-0,00025	0,00000	-0,00004	0,00004	-0,00014	0,00000	0,00014	0,00135	0,00000
$ClOF_4$	0,00358	-0,00034	-0,00048	0,00000	-0,00039	0,00039	-0,00059	0,00000	0,00059	0,00133	0,00000
$TeOF_4^-$	0,00447	-0,00088	-0,00030	0,00000	-0,00007	0,00007	-0,00031	-0,00000	0,00031	0,00148	-0,00000
$Mo^{18}OCl_4^-$	0,00315	-0,00046	-0,00028	0,00000	-0,00015	0,00015	-0,00017	0,00000	0,00017	0,00125	0,00000
$Mo^{18}OCl_4^-$	0,00315	-0,00046	-0,00030	0,00000	-0,00016	0,00016	-0,00018	0,00000	0,00018	0,00113	0,00000
$Os^{14}NCl_4^-$	0,00255	-0,00029	-0,00007	0,00000	-0,00004	0,00004	-0,00005	0,00000	0,00005	0,00116	0,00000
$Os^{15}NCl_4^-$	0,00256	-0,00029	-0,00007	0,00000	-0,00004	0,00004	-0,00006	0,00000	0,00006	0,00109	0,00000
$RuNCl_4^-$	0,00289	-0,00028	-0,00032	0,00000	-0,00016	0,00016	-0,00020	0,00000	0,00020	0,00128	0,00000
$Os^{14}NBr_4^-$	0,00600	-0,00097	-0,00056	0,00000	-0,00046	0,00046	0,00003	0,00000	-0,00003	0,00117	0,00000
$Os^{15}NBr_4^-$	0,00623	-0,00119	-0,00035	0,00000	-0,00050	0,00050	0,00004	0,00000	-0,00004	0,00110	0,00000
$RuNBr_4^-$	0,00776	-0,00116	-0,00168	0,00000	-0,00136	0,00135	0,00002	0,00000	-0,00002	0,00128	0,00000

Il serait très intéressant de comparer nos A. M. V. à celles déterminées par diffraction électronique (A. M. V. dites « observées »). Malheureusement, les seules A. M. V. « observées » connues sont celles de IF_5 [13] et XeOF_4 [22] soit : $u_r = 0,0406 \text{ \AA}$ et $u_R = 0,0390 \text{ \AA}$ pour IF_5 et $u_r = 0,0484 \text{ \AA}$ et $u_R = 0,0364 \text{ \AA}$ pour XeOF_4 . Pour ces deux molécules $\Delta = |u(\text{M. P. L.}) - u \text{ « observée »}|$ est inférieur à $0,004 \text{ \AA}$, et l'accord beaucoup plus satisfaisant pour les liaisons axiales que pour les liaisons équatoriales.

Si l'on compare également nos A. M. V. à celles proposées par Cyvin et coll. [13] pour ClF_5 , BrF_5 , IF_5 et XeOF_4 à 0° et 298° K , l'écart

$$\Delta = |u(\text{M. P. L.}) - u(\text{Cyvin})|$$

reste inférieur à $0,002 \text{ \AA}$, ce qui dénote un bon accord entre ces deux séries d'A. M. V. calculées.

TABLEAU IVb

Amplitudes carrées moyennes σ (en $\text{\AA}^2$) (suite) et amplitudes moyennes de vibration (en $\text{\AA}$) des liaisons équatoriales u_r et axiales u_R à 298° K .

	σ_{Rr}	σ_u	σ_{uu}	σ'_{uu}	σ_{oB}	σ'_{oB}	σ_β	$\sigma_{\beta\beta}$	$\sigma'_{\beta\beta}$	u_r	u_R
XeF_5^+	-0,00003	0,01574	-0,00579	-0,00360	0,00046	0,00038	0,00696	0,00010	-0,00214	0,04251	0,04095
ClF_5	-0,00046	0,01003	-0,00325	-0,00343	0,00049	-0,00013	0,00603	0,00023	-0,00151	0,05059	0,04773
BrF_5	-0,00008	0,01309	-0,00428	-0,00433	0,00034	0,00019	0,00724	0,00001	-0,00192	0,04462	0,04281
IF_5	-0,00002	0,01703	-0,00530	-0,00581	0,00054	0,00044	0,00866	-0,00020	-0,00209	0,04343	0,03972
SF_5^-	-0,00040	0,01251	-0,00257	-0,00727	0,00066	-0,00028	0,00715	-0,00005	-0,00180	0,05830	0,04537
SeF_5^-	-0,00007	0,01444	-0,00231	-0,00956	0,00043	0,00020	0,00810	-0,00012	-0,00144	0,05584	0,04333
TeF_5^-	-0,00002	0,01895	-0,00194	-0,01393	0,00077	0,00067	0,00985	0,00004	-0,00254	0,05262	0,04366
SbF_5^-	-0,00003	0,02426	-0,00184	-0,01949	0,00078	0,00066	0,01153	-0,00041	-0,00305	0,06850	0,04666
InCl_5^{2-}	-0,00016	0,02753	-0,00472	-0,01783	0,00166	-0,00060	0,02085	0,00272	-0,01592	0,06812	0,06015
MoOF_4	-0,00001	0,01330	-0,00337	-0,00451	-0,00102	-0,00107	0,01307	0,00101	-0,00653	0,04088	0,03483
XeOF_4	-0,00001	0,02537	-0,00745	-0,01043	-0,00010	-0,00013	0,00991	0,00006	-0,00300	0,04481	0,03643
WOF_4	-0,00000	0,01277	-0,00372	-0,00427	-0,00073	-0,00073	0,01216	0,00089	-0,00592	0,03921	0,03321
ReOF_4	-0,00000	0,02209	-0,00593	-0,00948	-0,00045	-0,00047	0,02091	-0,00008	-0,01618	0,03866	0,03296
WCl_4	-0,00000	0,01862	-0,00419	-0,00940	-0,00065	-0,00072	0,01260	-0,00100	-0,00161	0,04657	0,03673
ClOF_4^-	-0,00009	0,01868	-0,00528	-0,00812	0,00039	-0,00039	0,00962	0,00016	-0,00241	0,05985	0,03648
TeOF_4^-	-0,00001	0,03013	-0,00296	-0,02382	0,00052	0,00036	0,01166	-0,00044	-0,00273	0,06685	0,03849
$\text{Mo}^{16}\text{OCl}_4^-$	-0,00001	0,02862	-0,00744	-0,01374	0,00018	-0,00018	0,01733	0,00107	-0,00898	0,05608	0,03531
$\text{Mo}^{18}\text{OCl}_4^-$	-0,00001	0,02687	-0,00779	-0,01129	0,00018	-0,00018	0,01603	0,00122	-0,00765	0,05611	0,03358
$\text{Os}^{14}\text{NCl}_4^-$	-0,00000	0,02139	-0,00688	-0,00762	0,00004	-0,00004	0,01606	0,00021	-0,00932	0,05050	0,03412
$\text{Os}^{15}\text{NCl}_4^-$	-0,00000	0,01979	-0,00688	-0,00603	0,00004	-0,00004	0,01559	0,00000	-0,00846	0,05058	0,03304
RuNCl_4^-	-0,00001	0,01744	-0,00704	-0,00337	0,00020	-0,00020	0,01672	0,00058	-0,00968	0,05380	0,03572
$\text{Os}^{14}\text{NBr}_4^-$	-0,00000	0,01625	-0,00376	-0,00874	0,00006	-0,00008	0,01740	0,00143	-0,01070	0,07748	0,03417
$\text{Os}^{15}\text{NBr}_4^-$	-0,00000	0,01504	-0,00376	-0,00752	0,00007	-0,00007	0,01650	0,00142	-0,00981	0,07891	0,03311
RuNBr_4^-	-0,00001	0,01669	-0,00267	-0,01135	0,00019	-0,00019	0,01970	0,00265	-0,01101	0,08897	0,03673

Fonctions thermodynamiques

A partir des attributions des fondamentales (voir tableau I), nous avons calculé les fonctions thermodynamiques statistiques de 250 à 1 000° K, pour les deux seules molécules (IF₅ et WOF₄) dont le spectre vibrationnel à l'état gazeux soit connu. La méthode de calcul est indiquée en détail dans les références [12, 18], ainsi que les notations. Le nombre de symétrie est égal à 4. Les produits des moments d'inertie I_A.I_B.I_C ont été calculés par la méthode de Hirshfelder [20] : 40,6 10⁻¹¹⁴ g³cm⁶ pour IF₅ et 33,8 10⁻¹¹⁴ g³cm⁶ pour WOF₄. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V

Enthalpie, enthalpie libre, entropie et chaleur spécifique de WOF₄ et IF₅

WOF ₄					IF ₅			
T(°K)	(H°-E°)/T	-(G°-E°)/T	S°	C _p °	(H°-E°)/T	-(G°-E°)/T	S°	C _p °
250	14,284	61,365	75,649	21,075	14,664	61,171	75,835	22,835
273,16	14,967	62,660	77,628	22,791	15,399	62,503	77,902	23,812
298,16	15,656	63,993	79,649	23,662	16,139	63,875	80,014	24,717
300	15,710	64,098	79,808	23,728	16,196	63,984	80,180	24,784
400	18,062	68,024	87,016	26,298	18,687	69,001	87,688	27,288
500	19,880	73,188	93,069	27,897	20,562	73,382	93,944	28,708
600	21,306	76,944	98,250	28,905	21,902	77,263	99,260	29,567
700	22,443	80,317	102,760	29,584	23,120	80,742	103,862	30,118
800	23,367	83,376	106,743	30,056	24,020	83,890	107,910	30,491
900	24,131	86,174	110,304	30,395	24,754	86,763	111,517	30,753
1000	24,769	88,750	113,520	30,645	25,364	89,404	114,768	30,945

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. J. ADAMS et A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, p. 1534.
- [2] L. E. ALEXANDER et I. R. BEATTIE, *J. Chem. Soc. (A)*, t. 19, 1971, p. 3091.
- [3] L. E. ALEXANDER, I. R. BEATTIE, A. BUKOVSKY, P. J. JONES, C. J. MARSDEN et G. J. VAN SCHALKWYK, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, t. 1, 1974, p. 81.
- [4] I. R. BEATTIE, L. M. S. LIVINGSTON, D. J. RENOLDS et G. A. OZIN, *J. Chem. Soc. (A)*, t. 8, 1970, p. 1210.
- [5] G. M. BEGUN, W. H. FLETCHER et D. F. SMITH, *J. Chem. Phys.*, t. 54, 1965, p. 2236.
- [6] R. D. BURBANK et F. N. BENSEY, Jr., *J. Chem. Phys.*, t. 27, 1957, p. 982.
- [7] D. S. BROWN, F. W. B. EINSTEIN et D. G. TURCK, *Inorg. Chem.*, t. 8, 1969, p. 14.
- [7 bis] K. O. CHRISTE, *Spectrochim. Acta*, t. 27 A, 1971, p. 631.
- [8] K. O. CHRISTE et E. C. CURTIS, *Inorg. Chem.*, t. 11, 1972, p. 2209.
- [9] K. O. CHRISTE, E. C. CURTIS, C. J. SCHACK et D. PILIPOVICH, *Inorg. Chem.*, t. 11, 1972, p. 1679.
- [10] K. O. CHRISTE, E. C. CURTIS et R. D. WILSON, *Inorg. Nucl. Chem. Herbert H. Hyman Mem. Vol.*, 1976, p. 159.

- [11] R. J. COLLIN, W. P. GRIFFITH et D. PAWSON, *J. Mol. Struct.*, t. 19, 1973, p. 531.
- [12] N. B. COLTHUP, L. H. DALY et S. E. WIBERLEY, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964, p. 463.
- [13] S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL et A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Struct.*, t. 3, 1969, p. 259.
- [14] A. J. EDWARDS et G. R. JONES, *J. Chem. Soc. (A)*, t. 10, 1968, p. 2511.
- [15] R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4672.
- [16] P. GOULET, R. JUREK et J. CHANUSSOT, *J. Phys.*, t. 37, 1976, p. 495.
- [17] N. N. GREENWOOD, A. C. SARMA et B. P. STRAUGHAN, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, p. 1446.
- [18] G. HERZBERG, *Infrared and Raman spectra of polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Company, Ind., New York, 1945, p. 501.
- [19] H. HESS et H. HARTUNG, *Z. Anorg. Chem.*, t. 344, 1966, p. 157.
- [20] J. O. HIRSHFELDER, *J. Chem. Phys.*, t. 8, 1940, p. 431.
- [21] K. IJIMA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, t. 50, 1977, p. 373.
- [22] E. J. JACOB, H. B. THOMPSON et S. S. BARTELL, *J. Mol. Struct.*, t. 8, 1971, p. 383.
- [23] G. R. JONES, R. D. BURBANK et N. BARTLLET, *Inorg. Chem.*, t. 9, 1970, p. 2264.
- [24] K. LEARY, D. H. TEMPLETON, A. ZALKIN et N. BARTLLET, *Inorg. Chem.*, t. 12, 1973, p. 1726.
- [25] S. R. LEONE, B. SWANSAN et D. F. SHRIVER, *Inorg. Chem.*, t. 9, 1970, p. 2189.
- [26] S. MAHMOUDI et E. WENDLING, *Spectroscopy Letters*, t. 10 (12), 1977.
- [27] J. MARTINS, et E. B. WILSON, Jr., *J. Mol. Spectry.*, t. 26, 1968, p. 410.
- [28] S. H. MASTIN, R. R. RYAN et L. B. ASPREY, *Inorg. Chem.*, t. 9, 1970, p. 2100.
- [29] J. B. MILNE et D. MOFFETT, *J. Inorg. Chem.*, t. 12, 1973, p. 2240.
- [30] A. MÜLLER, B. KREBS et C. J. PEACOCK, *Z. für Naturforschung*, t. 23a, 1968, p. 1024.
- [31] R. T. PAINE, K. L. TREUIL et F. E. STAFFORD, *Spectrochim. Acta*, t. 29 A, 1973, p. 1891.
- [32] R. ROUSSON et M. DRIFFORD, *J. Chem. Phys.*, t. 62, 1975, p. 1806.
- [33] R. R. RYAN et D. T. CROMER, *Inorg. Chem.*, t. 11, 1972, p. 2322.
- [34] H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, t. 274, p. 1953, p. 34.
- [35] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, p. 4248.
- [36] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Minérale*, t. 7, 1970, p. 1007.
- [37] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Optika i Spektroskopia (U. R. S. S.)*, t. 32, 1972, p. 492.
- [38] E. WENDLING, S. MAHMOUDI et H. J. MACCORDICK, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, p. 1747.
- [39] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, p. 33 et 40.
- [40] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Minérale*, t. 9, 1972, p. 291.
- [41] E. B. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill, New York, 1955.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE III-1

MATRICES G, F ET Σ POUR DES MOLECULES XY_8

DE SYMETRIE D_{2d}

RÉSUMÉ. — Dans le but de déterminer ultérieurement le jeu complet des constantes de force et des amplitudes carrées moyennes de vibration du champ de force de valence généralisé, nous proposons les matrices G , F et Σ (méthode de Wilson) pour les groupements dodécaédriques $XY_8(D_{2d})$.

SUMMARY. — In order to compute later all the force constants and mean-square amplitudes of the generalized valence force field, we are proposing the G -, F - and Σ -matrices (Wilson's method) for dodecahedral $XY_8(D_{2d})$ molecules.

Pour les très rares groupements XY_8 de symétrie D_{2d} , aucune analyse en coordonnées normales ou calcul des amplitudes carrées moyennes de vibration (A. C. M. V.) n'a été publié à ce jour. Aussi, nous sommes-nous proposés de déterminer le jeu complet des constantes de force (f) et des A. C. M. V. (σ) dans le cadre du champ de forces de valence généralisé (C. F. V. G.), grâce à la méthode des pas logarithmiques M. P. L. [4, 5].

A cette fin, il nous fallait déterminer les matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson [6]. Dans tout ce qui suivra, les notations sont celles utilisées dans nos travaux antérieurs [4, 5]; nous ne les redéfinirons plus ici.

Pour le numérotage des coordinats et les notations, on se reportera à la figure. Notons cependant que les atomes y_1 , y_2 , y_5 et y_6 se trouvent dans le plan P_1 , tandis que les atomes y_3 , y_4 , y_7 et y_8 se trouvent dans le plan P_2 perpendiculaire à P_1 .

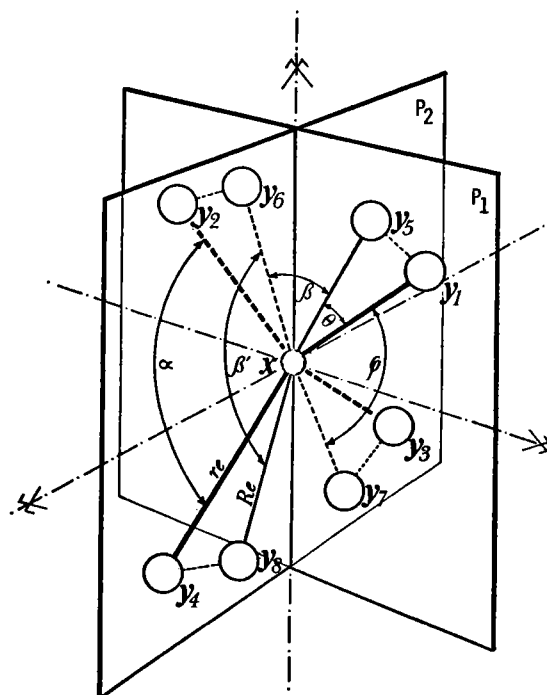


Fig. 1.

Choix des coordonnées internes

Pour un groupement $XY_8(D_{2d})$, nous pouvons définir :

- 4 coordonnées internes d'élongation Δr ;
- 4 coordonnées internes d'élongation ΔR ;
- et au maximum $m(m - 1)/2$ (m étant la « multiplicité » de l'atome X au sens de Decius [1], soit 28 coordonnées internes de déformation d'angle. Ce nombre se trouve réduit à 22 du fait que nous ne devons considérer que les déformations d'angles formés par deux liaisons adjacentes [1].

Il intervient donc un total de 30 coordonnées internes qui, par raison de symétrie, se groupent en 7 types :

- $4\Delta r$: $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$ et Δr_4 ;
- $4\Delta R$: $\Delta R_5, \Delta R_6, \Delta R_7$ et ΔR_8 ;
- $8\Delta\phi$: $\Delta\phi_{17}, \Delta\phi_{18}, \Delta\phi_{27}, \Delta\phi_{28}, \Delta\phi_{35}, \Delta\phi_{36}, \Delta\phi_{45}$ et $\Delta\phi_{46}$;
- $4\Delta\beta'$: $\Delta\beta'_{57}, \Delta\beta'_{58}, \Delta\beta'_{67}$ et $\Delta\beta'_{68}$;
- $2\Delta\beta$: $\Delta\beta_{56}$ et $\Delta\beta_{78}$;

- $4\Delta\alpha$: $\Delta\alpha_{13}$, $\Delta\alpha_{14}$, $\Delta\alpha_{23}$ et $\Delta\alpha_{24}$;
- $4\Delta\theta$: $\Delta\theta_{15}$, $\Delta\theta_{26}$, $\Delta\theta_{37}$ et $\Delta\theta_{48}$.

Pour un type donné, les coordonnées internes sont équivalentes entre elles.

Si, pour une molécule $XY_8(D_{2d})$, l'on tenait compte de ces 30 coordonnées internes, les éléments des matrices G' , F' et Σ' , symétriques, 30×30 , se disposeraient comme le montre le tableau I. Les expressions des éléments de G' et F' figurent dans le tableau II.

TABLEAU I
Matrices G' , F' et Σ' .

[illegible]

μ_X et μ_Y désignent respectivement les inverses des masses des atomes X et Y et nous posons $\rho = r_e/R_e$. Les expressions des éléments de la matrice Σ' se déduisent de ceux de F' en remplaçant $a.f$ par $(1/a)\sigma$, les indices restant inchangés. a est le coefficient de f dans le tableau II (voir remarque sur les unités [2]).

Sur les 22 coordonnées internes de déformation d'angle définies précédemment, $2m-3$, soit 13, sont linéairement indépendantes. Autrement dit, en plus des 8 coordonnées internes Δr et ΔR , seules 13 coordonnées internes de déformation d'angle seront nécessaires pour rendre compte des $3N-6$ modes normaux de vibration de $XY_8(D_{2d})$. Par conséquent, toute

Éléments des matrices G' et F' .

1	G_{rr}	$= u_X + u_Y$	f_{rr}
2	G_{rrr}	$= \cos(2\theta + \delta) u_X$	f_{rrr}
3	$G_{rr\theta}$	$= \cos\theta u_X$	$f_{rr\theta}$
4	$G_{rr\theta\theta}$	$= \cos\theta u_X$	$f_{rr\theta\theta}$
5	$G_{rr\theta\theta\theta}$	$= \cos(\theta + \delta) u_X$	$f_{rr\theta\theta\theta}$
6	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= \cos\theta u_X$	$f_{rr\theta\theta}^*$
7	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) \cos^2\theta u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}^*$
8	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos\theta(1-\cos\theta) + \cos(2\theta+\delta)(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}^*$
9	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos\theta(1-\cos\theta) + \cos\theta(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}^*$
10	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos(\theta+\delta)(1-\cos\theta) + \cos\theta(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}^*$
11	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos(\theta+\delta)(1-\cos\theta)] u_X$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}^*$
12	$G_{rr\theta\theta}^*$	$= -G_{rr\theta\theta}$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}^*$
13	$G_{rr\theta\theta}$	$= (2/r_s^2 \sin\theta) \cos\theta(1-\cos\theta) u_X$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
14	$G_{rr\theta\theta}$	$= -G_{rr\theta\theta}$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
15	G_{rr}	$= u_X + u_Y$	f_{rr}
16	G_{rrr}	$= \cos\theta u_X$	f_{rrr}
17	$G_{rr\theta}$	$= \cos\theta u_X$	$f_{rr\theta}$
18	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) \sin^2\theta u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}$
19	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos\theta(1-\cos\theta) + \cos\theta(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}$
20	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos\theta(1-\cos\theta) + \cos\theta(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}$
21	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2 \sin\theta) [\cos\theta(1-\cos\theta) + \cos(\theta+\delta)(\cos\theta)] u_X$	$\sqrt{r_s^2 \theta} f_{rr\theta\theta}$
22	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2) \cos^2\theta u_X$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
23	$G_{rr\theta\theta}$	$= -G_{rr\theta\theta}$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
24	$G_{rr\theta\theta}$	$= -(1/r_s^2) \cos^2\theta u_X$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
25	$G_{rr\theta\theta}$	$= -G_{rr\theta\theta}$	$R_\theta f_{rr\theta\theta}$
26	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) \sin^2\theta [(1+n^2) u_Y + (1+n^2 - 2n \cos\theta) u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
27	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [(\cos\theta - \cos^2\theta) u_Y + \{ (\cos\theta - \cos^2\theta) (1-\cos\theta) + \cos^2\theta \} u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
28	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\cos(2\theta+\delta) - \cos^2\theta) u_Y + \{ (\cos(2\theta+\delta) - \cos^2\theta) (1-\cos\theta) + \sin^2\theta \} u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
29	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [2 \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) + \cos\theta (1-\cos\theta)^2 + \cos(2\theta+\delta) (1-\cos\theta)^2] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
30	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [2 \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) + \cos\theta (1-\cos\theta)^2 + \cos\theta (1-\cos\theta)^2] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
31	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [-2 \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) + \cos\theta (1-\cos\theta)^2 + \cos\theta (1-\cos\theta)^2] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
32	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [2 \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) + \cos\theta (1-\cos\theta)^2 + \cos\theta (1-\cos\theta)^2] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
33	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) u_Y + \{ (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) (1-\cos\theta) + \sin^2\theta \sin^2\theta \} u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
34	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) u_Y + \{ (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) (1-\cos\theta) + \sin^2\theta \sin^2\theta \} u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
35	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [-\sin^2\theta (1-\cos\theta) + \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) (1-\cos\theta)] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
36	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [-\sin^2\theta (1-\cos\theta) - \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta) (1-\cos\theta)] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
37	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) u_Y + \{ (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) (1-\cos\theta) + \sin^2\theta \sin^2\theta \} u_X]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
38	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [-\sin^2\theta (1-\cos\theta) - 2 \cos\theta (1-\cos\theta) (1-\cos\theta)] u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}^*$
39	$G_{\theta\theta}$	$= (2/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\sin^2\theta u_Y + \sin^2\theta (1-\cos\theta) u_X)]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
40	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\cos\theta - \cos\theta \cos\theta) u_Y]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
41	$G_{\theta\theta}$	$= (2/r_s^2 \sin^2\theta) [n^2 (\sin^2\theta (1-\cos\theta) u_X)]$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
42	$G_{\theta\theta}$	$= -(\sin^2\theta / 2r_s^2 \sin^2\theta) n^2 u_Y$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
43	$G_{\theta\theta}$	$= (2/r_s^2) n^2 (u_Y + (1-\cos\theta) u_X)$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$
44	$G_{\theta\theta}$	$= -(2/r_s^2) n^2 (1-\cos\theta) u_X$	$r_s^2 f_{\theta\theta}$

TABLEAU II (suite)
Éléments des matrices G' et F'.

45	$G_{r\alpha}$	$= - (1/r_e) \sin \alpha \nu_X$	$r_e f_{r\alpha}$
46	$G'_{r\alpha}$	$= (1/r_e) \sin \alpha \nu_X$	$r_e f'_{r\alpha}$
47	$G_{\alpha\alpha}$	$= - (1/r_e \sin \alpha) (\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \alpha) \nu_X$	$r_e f_{\alpha\alpha}$
48	$G'_{\alpha\alpha}$	$= (1/r_e \sin \alpha) (\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \alpha) \nu_X$	$r_e f'_{\alpha\alpha}$
49	$G_{\phi\alpha}$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [(\cos \theta - \cos \alpha \cos \phi) \nu_Y + [(\cos \theta - \cos \alpha \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta] \nu_X]$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}$
50	$G'_{\phi\alpha}$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [(\cos (\theta + \phi) - \cos \alpha \cos \phi) \nu_Y + [(\cos (\theta + \phi) - \cos \alpha \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta] \nu_X]$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\phi\alpha}$
51	$G_{\phi\alpha}^*$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [-\sin^2 \alpha (\rho - \cos \phi) + (\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi)] \nu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}^*$
52	$G_{\phi\alpha}^{**}$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [-\sin^2 \alpha (\rho - \cos \phi) - (\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi)] \nu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}^{**}$
53	$G_{\beta\alpha}$	$= (2/r_e^2 \sin \theta \sin \alpha) \rho (\cos \phi + \cos \theta) (1 - \cos \alpha) (1 - \cos \beta) \nu_X$	$r_e R_e f_{\beta\alpha}$
54	$G'_{\beta\alpha}$	$= 0$	$r_e R_e f'_{\beta\alpha}$
55	$G_{\beta\alpha}^*$	$= - G_{\beta\alpha}$	$r_e R_e f_{\beta\alpha}^*$
56	$G_{\beta\alpha}^{**}$	$= 0$	$r_e R_e f_{\beta\alpha}^{**}$
57	G_{α}	$= (2/r_e^2 \sin^2 \alpha) \sin^2 \alpha [\nu_Y + (1 - \cos \alpha) \nu_X]$	$r_e^2 f_{\alpha}$
58	$G_{\alpha\alpha}$	$= - (1/r_e^2 \sin^2 \alpha) (1 + \cos \alpha)^2 \nu_Y$	$r_e^2 f_{\alpha\alpha}$
59	$G'_{\alpha\alpha}$	$= - (2/r_e^2 \sin^2 \alpha) \sin^2 \alpha (1 - \cos \alpha) \nu_X$	$r_e^2 f'_{\alpha\alpha}$
60	$G_{r\theta}$	$= - (1/r_e \sin \theta) \rho \sin^2 \theta \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}$
61	$G'_{r\theta}$	$= - (1/r_e \sin \theta) [\cos (\theta + \phi) (1 - \rho \cos \phi) + \cos (2\theta + \phi) (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f'_{r\theta}$
62	$G_{r\theta}^*$	$= - (1/r_e \sin \theta) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}^*$
63	$G_{r\theta}^{**}$	$= - (1/r_e \sin \theta) \sin^2 \theta \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\theta}^{**}$
64	$G_{\theta\theta}$	$= - (1/r_e \sin \theta) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos (\theta + \phi) (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{\theta\theta}$
65	$G'_{\theta\theta}$	$= - (1/r_e \sin \theta) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \phi (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f'_{\theta\theta}$
66	$G_{\theta\theta}^*$	$= (1/r_e^2 \sin \theta \sin \phi) [(\cos \beta - \cos \theta \cos \phi) \nu_Y + [(\cos \beta - \cos \theta \cos \phi) (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho \cos \theta) + \sin^2 \theta \sin^2 \phi] \nu_X]$	$r_e R_e f_{\theta\theta}^*$
67	$G'_{\theta\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \theta \sin \phi) [\rho^2 (\cos \alpha - \cos \theta \cos \phi) \nu_Y + [(\cos \alpha - \cos \theta \cos \phi) (\rho - \cos \theta) (\rho - \cos \phi) + \sin^2 \theta \sin^2 \phi] \nu_X]$	$r_e R_e f'_{\theta\theta}$
68	$G_{\theta\theta}^{**}$	$= (1/r_e^2 \sin \theta \sin \phi) [\cos (\theta + \phi) (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \theta) + \cos \phi (\rho - \cos \theta) (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho \cos \theta) + \cos (2\theta + \phi) (\rho - \cos \theta) (\rho - \cos \phi)] \nu_X$	$r_e R_e f_{\theta\theta}^{**}$
69	$G_{\theta\theta}^{**}$	$= (1/r_e^2 \sin \theta \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \theta) + \cos (\theta + \phi) (\rho - \cos \theta) (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho \cos \theta) + \cos \alpha (\rho - \cos \theta) (\rho - \cos \phi)] \nu_X$	$r_e R_e f_{\theta\theta}^{**}$
70	$G_{\beta'\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \beta' \sin \theta) [\rho^2 (\cos \phi - \cos \theta' \cos \phi) \nu_Y + [\rho (\cos \phi - \cos \theta' \cos \phi) (1 - \cos \beta') (\rho - \cos \theta) + \sin^2 \beta' \sin^2 \theta] \nu_X]$	$R_e \sqrt{r_e R_e} f_{\beta'\theta}$
71	$G'_{\beta'\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \beta' \sin \theta) [-\rho \sin^2 \beta' (1 - \rho \cos \phi) - \rho (\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \beta') (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$R_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\beta'\theta}$
72	$G_{\beta\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \beta \sin \theta) [\rho^2 (\cos (\theta + \phi) - \cos \theta \cos \phi) \nu_Y + [\rho (\cos (\theta + \phi) - \cos \theta \cos \phi) (1 - \cos \beta) (\rho - \cos \theta) + \sin^2 \beta \sin^2 \theta] \nu_X]$	$R_e \sqrt{r_e R_e} f_{\beta\theta}$
73	$G'_{\beta\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \beta \sin \theta) [-\rho \sin^2 \beta (1 - \rho \cos \phi) + 2 \rho \cos \phi (1 - \cos \beta) (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$R_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\beta\theta}$
74	$G_{\alpha\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [(\cos \theta - \cos \alpha \cos \phi) \nu_Y + [(\cos \theta - \cos \alpha \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \sin^2 \alpha \sin^2 \theta] \nu_X]$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\alpha\theta}$
75	$G'_{\alpha\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \theta) [(\cos \theta + \cos \phi) (1 - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) - \sin^2 \alpha (\rho - \cos \theta)] \nu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\alpha\theta}$
76	G_{θ}	$= (1/r_e^2 \sin^2 \theta) \sin^2 \theta [(1 + \rho^2) \nu_Y + (1 + \rho^2 - 2 \rho \cos \theta) \nu_X]$	$r_e R_e f_{\theta}$
77	$G_{\theta\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin^2 \theta) [2 \cos (\theta + \phi) (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \theta) + \cos \phi (1 - \rho \cos \phi)^2 + \cos (2\theta + \phi) (\rho - \cos \theta)^2] \nu_X$	$r_e R_e f_{\theta\theta}$
78	$G'_{\theta\theta}$	$= (1/r_e^2 \sin^2 \theta) [2 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \theta) + \cos \beta (1 - \rho \cos \phi)^2 + \cos \alpha (\rho - \cos \theta)^2] \nu_X$	$r_e R_e f'_{\theta\theta}$

coordonnée interne supplémentaire entraînerait une condition de redondance.

Le tableau III indique le nombre et la symétrie des vibrations dues respectivement aux élongations des liaisons Δr et ΔR et aux déformations des différents types d'angles. Les première et dernière colonnes du tableau III précisent respectivement les espèces de symétrie des vibrations fondamentales du groupement $XY_8(D_{2d})$ ainsi que leur nombre.

TABLEAU III

Coordonnées internes	Δr	ΔR	$\Delta \phi$	$\Delta \beta'$	$\Delta \beta$	$\Delta \alpha$	$\Delta \theta$	
Espèces de symétrie des vibrations								Nombre de vibrations fondamentales
A_1	1	1	1	1	1	1	1	4
A_2	0	0	1	0	0	0	0	1
B_1	0	0	1	1	0	1	0	2
B_2	1	1	1	0	1	0	1	4
E	1	1	2	1	0	1	1	5

L'observation de ce tableau nous montre que sur les 13 coordonnées internes de déformation d'angle, nous devons absolument considérer les 8 coordonnées internes de type $\Delta \phi$ qui sont les seules à rendre compte de la vibration fondamentale de symétrie A_2 .

Il nous reste donc à choisir au moins 6 coordonnées internes de déformation d'angle (6 au lieu de $13 - 8 = 5$, puisque nous devons considérer toutes les coordonnées internes appartenant à un même type). Ceci nous conduit à déterminer au moins une condition de redondance de symétrie A_1 , dues aux déformations d'angles. Cette (ou ces) condition(s) de redondance peut (ou peuvent) s'écrire :

$$\begin{aligned}
 & x_1[\Delta \phi_{17} + \Delta \phi_{18} + \Delta \phi_{27} + \Delta \phi_{28} + \Delta \phi_{35} + \Delta \phi_{36} + \Delta \phi_{45} + \Delta \phi_{46}] \\
 & + x_2[\Delta \beta'_{57} + \Delta \beta'_{58} + \Delta \beta'_{67} + \Delta \beta'_{68}] + x_3[\Delta \beta_{56} + \Delta \beta_{78}] \\
 & x_4[\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{24}] + x_5[\Delta \theta_{15} + \Delta \theta_{26} + \Delta \theta_{37} + \Delta \theta_{48}] = 0
 \end{aligned}$$

x_1, x_2, x_3, x_4 et x_5 sont des constantes.

Wilson, Décius et Cross [6] montrent que toute combinaison linéaire nulle des coordonnées internes entraîne la nullité de la combinaison similaire des éléments d'une ligne ou d'une colonne quelconque de la matrice G' .

Ceci se traduit donc par un système de 7 équations linéaires et homogènes à 5 inconnues (x_1, x_2, x_3, x_4 et x_5) que l'on peut écrire :

$$x_1 A_{i1} + x_2 A_{i2} + x_3 A_{i3} + x_4 A_{i4} + x_5 A_{i5} = 0$$

Les expressions des éléments A_{ij} (i de 1 à 7 et j de 1 à 5) en fonction des éléments de la matrice G' sont donnés dans le tableau IV. Notons que les éléments A_{1j} et A_{2j} sont nuls, quel que soit j .

TABLEAU IV

$A_{1,1} = 2(G_{r\phi} + G'_{r\phi} + G''_{r\phi} + G'''_{r\phi}) = 0$	$A_{3,3} = A_{5,1} = G_{\phi\beta} + G'_{\phi\beta}$
$A_{1,2} = 2(G_{r\beta'} + G'_{r\beta'}) = 0$	$A_{3,4} = A_{6,1} = G_{\phi\alpha} + G'_{\phi\alpha} + G''_{\phi\alpha} + G'''_{\phi\alpha}$
$A_{1,3} = G_{r\beta} + G'_{r\beta} = 0$	$A_{3,5} = A_{7,1} = G_{\phi\theta} + G'_{\phi\theta} + G''_{\phi\theta} + G'''_{\phi\theta}$
$A_{1,4} = 2(G_{r\alpha} + G'_{r\alpha}) = 0$	$A_{4,2} = G_{\beta'} + 2 G_{\beta'\beta'} + G_{\beta'\beta'}$
$A_{1,5} = G_{r\theta} + G'_{r\theta} + 2 G''_{r\theta} = 0$	$A_{4,3} = A_{5,2} = 2 G_{\beta'\beta}$
$A_{2,1} = 2(G_{R\phi} + G'_{R\phi} + G''_{R\phi} + G'''_{R\phi}) = 0$	$A_{4,4} = A_{6,2} = G_{\beta'\alpha} + 2 G_{\beta'\alpha} + G_{\beta'\alpha} = 0$
$A_{2,2} = 2(G_{R\beta'} + G'_{R\beta'}) = 0$	$A_{4,5} = A_{7,2} = 2(G_{\beta'\theta} + G_{\beta'\theta})$
$A_{2,3} = G_{R\beta} + G'_{R\beta} = 0$	$A_{5,3} = G_{\beta} + G_{\beta\beta}$
$A_{2,4} = 2(G_{R\alpha} + G'_{R\alpha}) = 0$	$A_{5,4} = A_{6,3} = 4 G_{\beta\alpha} = 0$
$A_{2,5} = G_{R\theta} + G'_{R\theta} + 2 G''_{R\theta} = 0$	$A_{5,5} = A_{7,3} = 2(G_{\beta\theta} + G'_{\beta\theta})$
$A_{3,1} = G_{\phi} + G_{\phi\phi} + G'_{\phi\phi} + G''_{\phi\phi} + G'''_{\phi\phi} + 2 G_{\phi\phi} + G_{\phi\phi}$	$A_{6,4} = G_{\alpha} + 2 G_{\alpha\alpha} + G'_{\alpha\alpha}$
$A_{3,2} = A_{4,1} = C_{\phi\beta'} + G_{\phi\beta'} + G'_{\phi\beta'} + G''_{\phi\beta'}$	$A_{6,5} = A_{7,4} = 2(G_{\alpha\theta} + G'_{\alpha\theta})$
	$A_{7,5} = G_{\theta} + G_{\theta\theta} + 2 G'_{\theta\theta}$

Le système précédent se réduit donc aux 5 dernières équations linéaires et homogènes à 5 inconnues.

Ce système admet, en plus de la solution triviale $x_i = 0$, quel que soit i , une infinité de solutions, toutes proportionnelles entre elles et que l'on peut écrire sous la forme générale :

$$x_1 = 0, \quad x_2 = \lambda \frac{\sin \beta'}{\sin \beta}, \quad x_3 = \lambda, \quad x_4 = 0 \quad \text{et} \quad x_5 = 0.$$

λ est une constante réelle.

Comme toutes ces solutions sont proportionnelles entre elles, nous ne pouvons déterminer qu'une seule condition de redondance de symétrie A_1 .

Cette redondance est uniquement due aux déformations des angles β' et β et peut s'écrire :

$$\frac{\sin \beta'}{\sin \beta} [\Delta\beta'_{57} + \Delta\beta'_{58} + \Delta\beta'_{67} + \Delta\beta'_{68}] + \Delta\beta_{56} + \Delta\beta_{78} = 0$$

en posant $\lambda = 1$.

Par suite, pour rendre compte des 21 modes normaux de vibration d'un groupement $XY_8(D_{2d})$, le seul et unique jeu de coordonnées internes qui convienne, est celui formé par les 22 coordonnées internes suivantes : $4\Delta r$, $4\Delta R$, $8\Delta\phi$, $4\Delta\beta'$ et $2\Delta\beta$.

La matrice G' (F' ou Σ'), 30×30 pour un groupement $XY_8(D_{2d})$, se réduit donc à la matrice 22×22 représentée dans le coin supérieur gauche du tableau I.

Ainsi, le C. F. V. G. fait intervenir 44 constantes de force f et 44 A. C. M. V. σ dont les définitions ressortent clairement du tableau I.

Coordonnées de symétrie

Compte tenu du choix des coordonnées internes, nous avons déterminé la matrice orthogonale U (voir tableau V) formée par 22 coordonnées de symétrie dont l'une, $S_{17}(A_1)$, est redondante.

Cette dernière est déduite de la condition de redondance précédemment établie. Les facteurs de normalisation N_1 et N_2 sont définis comme suit :

$$N_1 = C/\sqrt{2 + 4C^2} \quad \text{et} \quad N_2 = 1/\sqrt{2 + 4C^2} \quad \text{avec} \quad C = \sin \beta' / \sin \beta.$$

Pour la symétrie D_{2d} , les seules coordonnées de symétrie rencontrées dans la littérature sont dues à Salvetti [5]. Malheureusement, la matrice U de Salvetti est obtenue à partir d'un jeu de coordonnées internes différents de l'unique jeu qui convienne. Il s'en suit qu'elle n'est pas orthogonale et qu'elle n'assure pas parfaitement le blocage de la matrice G' (c'est-à-dire que les éléments qui devraient être nuls par redondance, ne le sont pas).

La relation fondamentale $G^* = UG'\tilde{U}$, conduit à une matrice G^* « diagonale par blocs », avec les éléments notés « $0^\dagger$ », nuls par redondance. Les éléments des matrices G^* , F^* et Σ^* « diagonales par blocs » se disposent comme le montre le tableau VI.

La coordonnée de symétrie redondante entraîne la nullité des éléments notés $0^\dagger$ dans le tableau VI.

Les expressions des éléments des matrices G^* et F^* figurent dans les tableaux VII et VIII. Quant aux éléments de la matrice Σ^* , ils se déduisent de F^* comme ceux de Σ' se déduisent de F' .

Remarques

^{1°} En raison de la symétrie moléculaire les éléments $G_{1,2}$; $G_{1,3}$; $G_{1,4}$; $G_{2,3}$ et $G_{2,4}$ sont nuls. Ceci entraîne nécessairement la nullité des éléments correspondants des matrices F et Σ .

π

4	1
4	1
4	1
4	1
6	1

TABLEAU VII
Éléments de la matrice G^* .

1,1	u_y
1,2	0
1,3	0
1,4	0
2,2	u_y
2,3	0
2,4	0
3,3	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) [(1+\rho^2)(1-2\cos^2 \theta) + \cos \theta + \rho^2 \cos(2\theta+\theta)] u_y$
3,4	$(2/r_\theta^2 \sin \theta \sin \theta') \rho^2 \cos \theta (1+\cos \theta') \sqrt{2 \sin^2 \theta + 4 \sin^2 \theta'} u_y$
4,4	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) \rho^2 (\sin^2 \theta + 2 \sin^2 \theta') u_y$
5,5	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) [1-\cos \theta + \rho^2 (1-\cos(2\theta+\theta))] u_y$
6,6	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) [1-\cos \theta + \rho^2 (1-\cos(2\theta+\theta))] u_y$
6,7	$(\sqrt{2}/r_\theta^2 \sin \theta \sin \theta') \rho^2 [\cos \theta - \cos(\theta+\theta')] u_y$
7,7	$(2/r_\theta^2 \sin^2 \theta') \rho^2 (1-\cos \theta) u_y$
8,8	$u_y - 4 \cos \theta u_x$
8,9	$-4 \cos \theta u_x$
8,10	$(-4\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) [\cos \theta (1-\rho \cos \theta) - \cos \theta (\rho - \cos \theta)] u_x$
8,11	$(4\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) \rho \cos \theta (1-\cos \theta) u_x$
9,9	$u_y - 4 \cos \theta' u_x$
9,10	$(\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) [\sin^2 \theta (1+2\cos \theta) (1-\rho \cos \theta) + 3 \cos \theta (\rho - \cos \theta)] u_x$
9,11	$(-2\sqrt{2}/r_\theta) \rho \sin \theta u_x$
10,10	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) \{ [(1-2\cos^2 \theta) (1+\rho^2) + \cos \theta + \rho^2 \cos(2\theta+\theta)] u_y + 4 [\cos \theta (1-\rho \cos \theta)^2 + \cos(2\theta+\theta) (\rho - \cos \theta)^2 + (3 \sin^2 \theta - 2) (1+\rho^2) + 4 \rho \cos^3 \theta] u_x \}$
10,11	$(-2/r_\theta^2 \sin \theta \sin \theta') \{ \rho^2 \cos \theta (1-\cos \theta) u_y + [\rho \cos \theta (1-\cos \theta) (3-\cos \theta) + \rho \sin^2 \theta (\sin^2 \theta + 1-\rho \cos \theta)] u_x \}$
11,11	$(2/r_\theta^2) \rho^2 [u_y + 2(1-\cos \theta) u_x]$
12,12	$u_y + [1-\cos(2\theta+\theta)] u_x$
12,13	$[\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] u_x$
12,14	$(-\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) (\rho - \cos \theta) [1-\cos(2\theta+\theta)] u_x$
12,15	$(-\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) [\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] (1-\rho \cos \theta) u_x$
12,16	$(-2\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta') \rho (\cos \theta + \cos \theta') (1-\cos \theta') u_x$
13,13	$u_y + (1-\cos \theta) u_x$
13,14	$(-\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) [\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] (\rho - \cos \theta) u_x$
13,15	$(-\sqrt{2}/r_\theta \sin \theta) (1-\cos \theta) (1-\rho \cos \theta) u_x$
13,16	$(-2\sqrt{2}/r_\theta) \rho \sin \theta' u_x$
14,14	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) \{ [1+\cos \theta - 2\cos^2 \theta + \rho^2 (1-\cos(2\theta+\theta))] u_y + 2(1-\cos(2\theta+\theta)) (\rho - \cos \theta)^2 u_x \}$
14,15	$(2/r_\theta^2 \sin^2 \theta) [\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] (1-\rho \cos \theta) (\rho - \cos \theta) u_x$
14,16	$(1/r_\theta^2 \sin \theta \sin \theta') \{ \rho^2 [\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] u_y + 2\rho (1-\cos \theta') (\rho - \cos \theta) [\cos \theta - \cos(\theta+\theta)] u_x \}$
15,15	$(1/r_\theta^2 \sin^2 \theta) \{ [1-\cos \theta + \rho^2 (1-2\cos^2 \theta + \cos(2\theta+\theta))] u_y + 2(1-\cos \theta) (1-\rho \cos \theta)^2 u_x \}$
15,16	$(1/r_\theta^2 \sin \theta \sin \theta') \{ -2\rho^2 \cos \theta (1+\cos \theta') u_y + 4\rho \sin^2 \theta' (1-\rho \cos \theta) u_x \}$
16,16	$(2/r_\theta^2) \rho^2 [u_y + 2(1-\cos \theta') u_x]$
1,17	0
2,17	0
3,17	0
4,17	0
17,17	0

TABLEAU VIII
Éléments de la matrice F*.

1,1	$f_r + f_{rr} + 2 f'_{rr}$
1,2	$f_{rr} + f'_{rr} + 2 f''_{rr}$
1,3	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{r0} + f'_{r0} + f''_{r0} + f'''_{r0})$
1,4	$- 2 \sqrt{2} N_2 (f_{r0} + f'_{r0}) + 2 \sqrt{2} N_1 R_o (f_{r0} + f'_{r0})$
2,2	$f_R + f_{RR} + 2 f'_{RR}$
2,3	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{R0} + f'_{R0} + f''_{R0} + f'''_{R0})$
2,4	$- 2 \sqrt{2} N_2 R_o (f_{R0} + f'_{R0}) + 2 \sqrt{2} N_1 R_o (f_{R0} + f'_{R0})$
3,3	$r_a R_o (f_{\theta} + f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta} + 2 f^{(4)}_{\theta\theta} + f^{(5)}_{\theta\theta})$
3,4	$- 2 N_2 R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta}) + 4 N_1 R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta})$
4,4	$2 N_2^2 R_o^2 (f_{\theta\theta} + 2 f_{\theta\theta\theta} + f_{\theta\theta\theta\theta}) - 16 N_1 N_2 R_o^2 f_{\theta\theta} + 4 N_1^2 R_o^2 (f_{\theta\theta} + f_{\theta\theta\theta})$
5,5	$r_a R_o (f_{\theta} - f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta} - 2 f^{(4)}_{\theta\theta} - f^{(5)}_{\theta\theta})$
6,6	$r_a R_o (f_{\theta} - f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta} - 2 f^{(4)}_{\theta\theta} - f^{(5)}_{\theta\theta})$
6,7	$\sqrt{2} R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta})$
7,7	$R_o^2 (f_{\theta} - 2 f_{\theta\theta} + f_{\theta\theta\theta})$
8,8	$f_r + f_{rr} - 2 f'_{rr}$
8,9	$f_{rr} + f'_{rr} - 2 f''_{rr}$
8,10	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{r0} + f'_{r0} - f''_{r0} - f'''_{r0})$
8,11	$\sqrt{2} R_o (f_{r0} - f'_{r0})$
9,9	$f_R + f_{RR} - 2 f'_{RR}$
9,10	$-\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{R0} + f'_{R0} - f''_{R0} - f'''_{R0})$
9,11	$\sqrt{2} R_o (f_{R0} - f'_{R0})$
10,10	$r_a R_o (f_{\theta} + f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta} - 2 f^{(4)}_{\theta\theta} - f^{(5)}_{\theta\theta})$
10,11	$- 2 R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta})$
11,11	$R_o^2 (f_{\theta} - f_{\theta\theta})$
12,12	$f_{\theta} - f_{rr}$
12,13	$f_{rr} - f_{RR}$
12,14	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{r0} - f'_{r0})$
12,15	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f'_{r0} - f''_{r0})$
12,16	$\sqrt{2} R_o (f_{r0} - f'_{r0})$
13,13	$f_R - f_{RR}$
13,14	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f'_{R0} - f''_{R0})$
13,15	$\sqrt{2} \sqrt{r_a r_o} (f_{R0} - f'_{R0})$
13,16	$\sqrt{2} R_o (f_{R0} - f'_{R0})$
14,14	$r_a R_o (f_{\theta} + f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta})$
14,15	$r_a R_o (f^{(4)}_{\theta\theta} - f^{(5)}_{\theta\theta})$
14,16	$R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} - f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta})$
15,15	$r_a R_o (f_{\theta} - f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta})$
15,16	$R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta} - f''_{\theta\theta} - f'''_{\theta\theta})$
16,16	$R_o^2 (f_{\theta} - f'_{\theta\theta})$
1,17	$4 N_1 R_o (f_{r0} + f'_{r0}) + 2 N_2 R_o (f_{r0} + f'_{r0}) = 0$
2,17	$4 N_1 R_o (f_{RR} + f'_{RR}) + 2 N_2 R_o (f_{RR} + f'_{RR}) = 0$
3,17	$2 \sqrt{2} N_1 R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta} + f''_{\theta\theta} + f'''_{\theta\theta}) + 2 \sqrt{2} N_2 R_o \sqrt{r_a r_o} (f_{\theta\theta} + f'_{\theta\theta}) = 0$
4,17	$- 2 \sqrt{2} N_1 N_2 R_o^2 (f_{\theta\theta} + 2 f_{\theta\theta\theta} + f_{\theta\theta\theta\theta}) + 4 \sqrt{2} (2 N_1^2 - N_2^2) R_o^2 f_{\theta\theta} + 2 \sqrt{2} N_1 N_2 R_o^2 (f_{\theta} + f_{\theta\theta}) = 0$
17,17	$4 N_1^2 R_o^2 (f_{\theta} + 2 f_{\theta\theta} + f_{\theta\theta\theta}) + 16 N_1 N_2 R_o^2 f_{\theta\theta} + 2 N_2^2 R_o^2 (f_{\theta} + f_{\theta\theta}) = 0$

TABLEAU IX

f_r	$= (1/4) (F_{1,1} + F_{8,8} + 2F_{12,12})$
f_{rr}	$= (1/4) (F_{1,1} + F_{8,8} - 2F_{12,12})$
$f_{rr'}$	$= (1/4) (F_{1,1} - F_{8,8})$
f_{rR}	$= (1/4) (F_{1,2} + F_{8,9} + 2F_{12,13})$
f_{rR}'	$= (1/4) (F_{1,2} + F_{8,9} - 2F_{12,13})$
f_{rR}''	$= (1/4) (F_{1,2} - F_{8,9})$
$\sqrt{f_r f_{rr}}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{1,3} + F_{8,10} + 2F_{12,14})$
$\sqrt{f_r f_{rr}'}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{1,3} + F_{8,10} - 2F_{12,14})$
$\sqrt{f_r f_{rr}''}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{1,3} - F_{8,10} + 2F_{12,15})$
$\sqrt{f_r f_{rr}'''} $	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{1,3} - F_{8,10} - 2F_{12,15})$
$R_{\theta} f_{rB'}$	$= (1/2\sqrt{2}) (-N_2 F_{1,4} + N_1 \sqrt{2} F_{1,17} + F_{12,16})$
$R_{\theta} f_{rB}''$	$= (1/2\sqrt{2}) (-N_2 F_{1,4} + N_1 \sqrt{2} F_{1,17} - F_{12,16})$
$R_{\theta} f_{rB}$	$= (1/2\sqrt{2}) (2N_1 F_{1,4} + N_2 \sqrt{2} F_{1,17} + F_{8,11})$
$R_{\theta} f_{rB}'$	$= (1/2\sqrt{2}) (2N_1 F_{1,4} + N_2 \sqrt{2} F_{1,17} - F_{8,11})$
f_R	$= (1/4) (F_{2,2} + F_{9,9} + 2F_{13,13})$
f_{RR}	$= (1/4) (F_{2,2} + F_{9,9} - 2F_{13,13})$
f_{RR}'	$= (1/4) (F_{2,2} - F_{9,9})$
$\sqrt{f_R f_{RR}}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{2,3} - F_{9,10} + 2F_{13,15})$
$\sqrt{f_R f_{RR}'}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{2,3} - F_{9,10} - 2F_{13,15})$
$\sqrt{f_R f_{RR}''}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{2,3} + F_{9,10} + 2F_{13,14})$
$\sqrt{f_R f_{RR}'''}$	$= (1/4\sqrt{2}) (F_{2,3} + F_{9,10} - 2F_{13,14})$
$R_{\theta} f_{RB'}$	$= (1/2\sqrt{2}) (-N_2 F_{2,4} + N_1 \sqrt{2} F_{2,17} + F_{13,16})$
$R_{\theta} f_{RB}''$	$= (1/2\sqrt{2}) (-N_2 F_{2,4} + N_1 \sqrt{2} F_{2,17} - F_{13,16})$
$R_{\theta} f_{RB}$	$= (1/2\sqrt{2}) (2N_1 F_{2,4} + N_2 \sqrt{2} F_{2,17} + F_{9,11})$
$R_{\theta} f_{RB}'$	$= (1/2\sqrt{2}) (2N_1 F_{2,4} + N_2 \sqrt{2} F_{2,17} - F_{9,11})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta}$	$= (1/8) (F_{3,3} + F_{5,5} + F_{6,6} + F_{10,10} + 2F_{14,14} + 2F_{15,15})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}$	$= (1/8) (F_{3,3} - F_{5,5} - F_{6,6} + F_{10,10} + 2F_{14,14} - 2F_{15,15})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}'$	$= (1/8) (F_{3,3} - F_{5,5} - F_{6,6} + F_{10,10} - 2F_{14,14} + 2F_{15,15})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}''$	$= (1/8) (F_{3,3} + F_{5,5} + F_{6,6} + F_{10,10} - 2F_{14,14} - 2F_{15,15})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}'''$	$= (1/8) (F_{3,3} - F_{5,5} + F_{6,6} - F_{10,10} + 4F_{14,15})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}^{(4)}$	$= (1/8) (F_{3,3} + F_{5,5} - F_{6,6} - F_{10,10})$
$r_{\theta} R_{\theta} f_{\theta\theta}^{(5)}$	$= (1/8) (F_{3,3} - F_{5,5} + F_{6,6} - F_{10,10} - 4F_{14,15})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}}$	$= (1/8) (-2N_2 F_{3,4} + 2\sqrt{2} N_1 F_{3,17} + \sqrt{2} F_{6,7} + 2F_{14,16} + 2F_{15,16})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}'}$	$= (1/8) (-2N_2 F_{3,4} + 2\sqrt{2} N_1 F_{3,17} - \sqrt{2} F_{6,7} - 2F_{14,16} + 2F_{15,16})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}''}$	$= (1/8) (-2N_2 F_{3,4} + 2\sqrt{2} N_2 F_{3,17} - \sqrt{2} F_{6,7} + 2F_{14,16} - 2F_{15,16})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}'''}$	$= (1/8) (-2N_2 F_{3,4} + 2\sqrt{2} N_2 F_{3,17} + \sqrt{2} F_{6,7} - 2F_{14,16} - 2F_{15,16})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}^{(4)}}$	$= (1/4) (2N_1 F_{3,4} + \sqrt{2} N_2 F_{3,17} - F_{10,11})$
$R_{\theta} \sqrt{f_{\theta} f_{\theta\theta}^{(5)}}$	$= (1/4) (2N_1 F_{3,4} + \sqrt{2} N_2 F_{3,17} + F_{10,11})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta}$	$= (1/4) (2N_2^2 F_{4,4} - 4\sqrt{2} N_1 N_2 F_{4,17} + 4N_1^2 F_{17,17} + F_{7,7} + 2F_{16,16})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta\theta}$	$= (1/4) (2N_2^2 F_{4,4} - 4\sqrt{2} N_1 N_2 F_{4,17} + 4N_1^2 F_{17,17} - F_{7,7})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta\theta}'$	$= (1/4) (2N_2^2 F_{4,4} - 4\sqrt{2} N_1 N_2 F_{4,17} + 4N_1^2 F_{17,17} + F_{7,7} - 2F_{16,16})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta\theta}''$	$= (1/2) (-2N_1 N_2 F_{4,4} + \sqrt{2} (2N_1^2 - N_2^2) F_{4,17} + 2N_1 N_2 F_{17,17})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta}$	$= (1/2) (4N_1^2 F_{4,4} + 4\sqrt{2} N_1 N_2 F_{4,17} + 2N_2^2 F_{17,17} + F_{11,11})$
$R_{\theta}^2 f_{\theta\theta}$	$= (1/2) (4N_1^2 F_{4,4} + 4\sqrt{2} N_1 N_2 F_{4,17} + 2N_2^2 F_{17,17} - F_{11,11})$

2° Nous avons simplifié au maximum les expressions des éléments des matrices G' et G , en tenant compte des trois relations trigonométriques suivantes, déduites de la symétrie du groupement $XY_8(D_{2d})$:

$$\begin{aligned}1 + \cos (2\theta + \beta) + 2 \cos \alpha &= 0 \\ \cos \theta + \cos (\theta + \beta) + 2 \cos \phi &= 0 \\ 1 + \cos \beta + 2 \cos \beta' &= 0\end{aligned}$$

Les éléments des matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson [6] sont ceux de la sous-matrice 16×16 encadrée dans le coin supérieur gauche du tableau VI.

Enfin, dans le tableau IX, nous donnons les expressions des éléments de F' en fonction de F (voir remarque à propos du déblocage [2]).

Les expressions analogues des éléments σ se déduisent de celles des f comme les éléments de Σ' se déduisent de F' et en remplaçant F par Σ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-C. DECIUS, *J. Chem. Phys.*, t. 17 (10), 1949, p. 1315.
- [2] S. MAHMOUDI et E. WENDLING, *Spectroscopy Letters*, t. 12 (10), 1977, p. 947.
- [3] O. SALVETTI, *Ann. di Chim.*, t. 48, 1958, p. 1293.
- [4] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, p. 4248.
- [5] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. min.*, t. 7, 1970, p. 1007.
- [6] E. B. WILSON, J.-C. DECIUS et P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

CHAPITRE III-2

DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE POUR UN GROUPEMENT XY_n

MATRICES U, G, F ET Σ POUR LES MOLECULES XY_6 DE SYMETRIE D_{3h}

Ce chapitre a été soumis pour publication aux Bulletins des Sociétés Chimiques Belges

Soit une molécule XY_n de symétrie (g), formée d'un élément coordi-
nateur X et de n coordinats non chélates Y, identiques ou non.

Pour une telle molécule ni linéaire ni plane, nous pouvons définir :

- n coordonnées internes d'élongation ;
- et au maximum $[n(n-1) - 2 n_a]/2$ coordonnées internes de déformation d'angle, n_a étant le nombre de coordonnées internes de déformation des angles formés par deux liaisons non adjacentes, soit au total $N_L = [n(n+1) - 2 n_a]/2$ coordonnées internes L qui se classent, par raison de symétrie, en m types. Les m_j coordonnées internes du type j sont équivalentes entre elles.

Afin de factoriser les équations séculaires de Wilson et Cyvin [6,2], il est nécessaire de construire à partir de ces N_L coordonnées internes $N_S = N_L$ coordonnées de symétrie orthogonales.

Pour chaque espèce de symétrie ν , il est possible de construire n_ν coordonnées de symétrie par application de la relation fondamentale [6, p. 119]

$$S_k^\nu = \sum_R X_R^\nu R(L_j) \quad (1)$$

L_j : coordonnées interne (ou combinaison de coordonnées internes), de type j, génératrice de S_k^ν .

Signalons que nous pouvons obtenir sans difficulté toutes les coordonnées de symétrie non dégénérées par simple application de (1). Par contre, pour les espèces d fois dégénérées, nous devons absolument choisir des coordonnées génératrices correctement "orientées" : pour chaque espèce de symétrie ν , d fois dégénérée, nous devons construire d groupes de (n_ν/d) coordonnées de symétrie. Les coordonnées de symétrie d'un groupe quelconque sont obtenues par application de (1) en utilisant (n_ν/d) coordonnées génératrices $L_t, L_u, L_v \dots$. Les coordonnées génératrices $L_t, L_u, L_v \dots$ sont dites correctement "orientées" si elles présentent toutes les mêmes propriétés de symétrie. Nous devons aussi nous assurer que les n_ν coordonnées de symétrie ainsi obtenues forment (n_ν/d) groupes de d coordonnées de symétrie, ayant chacun la symétrie ν .

Les N_S coordonnées de symétrie orthogonales ainsi obtenues sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes d'un même type. Nous pouvons cependant généraliser à l'ensemble des N_L coordonnées internes et écrire :

$$S_k^\nu = \sum_{j=1}^{N_L} A_{kj}^\nu L_j \quad (2)$$

Précisons toutefois que les A_{kj}^ν non nuls sont relatifs aux coordonnées internes d'un même type.

Parmi ces N_s coordonnées de symétrie, seules $(3N - 6)$ (N étant le nombre total d'atomes) sont nécessaires pour rendre compte de l'ensemble des modes normaux de vibration d'une telle molécule. Toute coordonnées de symétrie supplémentaire entraînant nécessairement une condition de redondance, $[N_s - (3N - 6)]$ coordonnées de symétrie doivent donc être redondantes.

En fait, parmi les N_s coordonnées de symétrie précédemment obtenues, nous ne pouvons sélectionner comme redondantes, que celles faisant intervenir un seul type de coordonnées internes. Il reste donc à déterminer celles faisant intervenir des coordonnées internes de types différents, soit, pour une espèce de symétrie ν donnée, s coordonnées redondantes. Ces dernières sont des combinaisons linéaires des coordonnées de symétrie précédemment obtenues, et peuvent s'écrire :

$$S^{\nu} = \sum_{k=1}^{n_{\nu}} x_k S_k^{\nu} = 0 \quad (3)$$

Comme, pour les molécules XY_n , les coordonnées de symétrie redondantes ne font pas intervenir de coordonnées internes d'élongation, la sommation de l'équation (3) ne devra inclure ni les coordonnées de symétrie correspondantes, ni celle déjà retenues comme redondantes : elle s'effectuera simplement sur les m_{ν} coordonnées de symétrie restantes.

En tenant compte de (2), l'équation (3) peut aussi s'écrire :

$$S^{\nu} = \sum_{k=1}^{m_{\nu}} x_k \sum_{j=1}^{N_L} A_{kj}^{\nu} L_j = 0 \quad (4)$$

Wilson, Décius et Cross [6, p. 142] montrent que toute combinaison linéaire nulle des coordonnées internes entraîne la nullité de la combinaison similaire des éléments d'une ligne ou d'une colonne quelconque de la matrice G' . Ceci implique :

$$\sum_{k=1}^{m_{\nu}} x_k \sum_{j=1}^{N_L} A_{kj}^{\nu} G'_{lj} = 0 \quad (5)$$

avec $l = 1, 2, \dots, N_L$.

Ceci se traduit par un système linéaire et homogène de N_L équations à m_{ν} inconnues admettant s solutions linéairement indépendantes autres que la solution triviale.

Connaissant les s solutions nous pouvons donc déterminer les s coordonnées de symétrie redondantes grâce à l'équation (3).

Si ces coordonnées de symétrie redondantes ne sont pas orthogonales, nous les orthogonalisons par le procédé de Gram-Schmidt.

Ce même procédé nous permet enfin, de déterminer pour l'espèce ν , n_ν coordonnées de symétrie orthogonales, à partir des s coordonnées de symétrie redondantes et des n_ν coordonnées de symétrie initialement obtenues.

Application aux groupements XY_6 (D_{3h})

Les molécules ou ions XY_6 (D_{3h}) n'ont donné lieu jusqu'à présent à aucune analyse en coordonnées normales et à aucun calcul d'amplitudes carrées moyennes de vibration (A.C.M.V.). Aussi, nous sommes-nous proposés, pour ce type de groupements, de déterminer les matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [6, 2], afin de calculer ultérieurement le jeu complet des constantes de force (f) et des A.C.M.V. (σ) dans le cadre du champ de force de valence généralisé (C.F.V.G.), grâce à la méthode des pas logarithmiques [4,5].

Dans tout ce qui suivra, les notations sont celles utilisées dans nos travaux antérieurs [4,5]. Pour le numérotage des coordinats et les notations des paramètres géométriques, on se reportera à la figure.

Choix des coordonnées internes

Pour un groupement XY_6 (D_{3h}) nous pouvons définir :

- 6 coordonnées internes d'élongation Δr
- et au maximum 15 coordonnées internes de déformation d'angle.

Il intervient donc 21 coordonnées internes qui, par raison de symétrie, se groupent en 4 types :

- 6 Δr : $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5$ et Δr_6 ;
- 3 $\Delta \alpha$: $\Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{25}$ et $\Delta \alpha_{36}$;
- 6 $\Delta \alpha'$: $\Delta \alpha'_{23}, \Delta \alpha'_{31}, \Delta \alpha'_{12}, \Delta \alpha'_{56}, \Delta \alpha'_{64}$ et $\Delta \alpha'_{45}$;
- 6 $\Delta \alpha''$: $\Delta \alpha''_{26}, \Delta \alpha''_{34}, \Delta \alpha''_{15}, \Delta \alpha''_{35}, \Delta \alpha''_{16}$ et $\Delta \alpha''_{24}$;

Pour un type donné, les coordonnées internes sont équivalentes entre elles.

Sur ces 21 coordonnées internes, seules 15 sont nécessaires pour rendre compte des $(3N - 6)$ modes normaux de vibration de XY_6 (D_{3h}).

Les colonnes 1 à 5 du tableau I indiquent le nombre et la symétrie des vibrations dues aux différents types de coordonnées internes. Les colonnes 1 et 6 précisent respectivement les espèces de symétrie des vibrations fondamentales du groupement XY_6 (D_{3h}) ainsi que leur nombre. L'observation de ce tableau nous montre que, en plus des 6 coordonnées internes d'élongation, nous devons absolument considérer les 6 coordonnées internes de type $\Delta\alpha''$ qui sont les seules à rendre compte de la vibration fondamentale de symétrie A_1'' .

Il nous reste donc à choisir au moins $15 - (6 + 6) = 3$ coordonnées internes de déformation d'angle. Toute coordonnée interne supplémentaire entraîne une redondance. Afin d'obtenir le minimum de redondances, et rendre compte des vibrations fondamentales de symétrie A_2'' , notre choix devra nécessairement se porter sur les 6 coordonnées internes $\Delta\alpha'$.

Pour un groupement XY_6 (D_{3h}), l'unique jeu convenable de coordonnées internes est le suivant : 6 Δr , 6 $\Delta\alpha'$ et 6 $\Delta\alpha''$. Ce jeu conduit à 3 conditions de redondance, une de symétrie A_1' et un couple de symétrie E'' .

Remarque : Brunvoll, Cyvin et Coll [1] ont pour leur part considéré le jeu de coordonnées internes suivant : 6 Δr , 3 $\Delta\alpha$ et 6 $\Delta\alpha'$. Ce jeu ne leur permettant pas de rendre compte de la vibration fondamentale de symétrie A_1'' , ils ont alors adopté une coordonnée interne $R\phi$, combinaison linéaire des coordonnées cartésiennes des atomes Y.

$$R\phi = y_1 - (\sqrt{3}/2) x_2 - (1/2) y_2 + (\sqrt{3}/2) x_3 - (1/2) y_3 \\ - y_4 + (\sqrt{3}/2) x_5 + (1/2) y_5 - (\sqrt{3}/2) x_6 + (1/2) y_6.$$

Cette coordonnée interne inhabituelle, a été déterminée de manière à présenter la symétrie A_1'' .

Si, pour une molécule XY_6 (D_{3h}), on ne tenait compte que des 18 coordonnées internes sélectionnés plus haut, les éléments des matrices G' , F' et Σ' symétriques se disposeraient comme le montre le tableau II. Les expressions des éléments de G' et les notations des éléments de F' figurent dans le tableau III. μ_X et μ_Y désignent respectivement les inverses des masses des atomes X et Y. Les notations des éléments de la matrice Σ' se déduisent de ceux de F' en remplaçant $(a \cdot f)$ par $(1/a)\sigma$, les indices restant inchangés. a est le coefficient de f dans le tableau III.

Le C.F.V.G. fait donc intervenir 22 constantes de force et 22 A.C.M.V., dont les définitions ressortent clairement du tableau II.

Coordonnées de symétrie

Pour des espèces de symétrie A_1'' , A_2'' et E' les coordonnées de symétrie obtenues en appliquant la relation fondamentale (1) figurent après normalisation dans le tableau IV.

Pour l'espèce de symétrie A_1' , nous avons déterminé grâce à la relation (1), $n_{A_1'} = 3$ coordonnées de symétrie orthogonales :

$$S(\Delta r) = \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6$$

$$S(\Delta \alpha') = \Delta \alpha'_{23} + \Delta \alpha'_{31} + \Delta \alpha'_{12} + \Delta \alpha'_{56} + \Delta \alpha'_{64} + \Delta \alpha'_{45}$$

$$S(\Delta \alpha'') = \Delta \alpha''_{26} + \Delta \alpha''_{34} + \Delta \alpha''_{15} + \Delta \alpha''_{35} + \Delta \alpha''_{16} + \Delta \alpha''_{24}$$

L'unique coordonnée de symétrie redondante que nous devons construire pour cette symétrie doit être une combinaison linéaire de $S(\Delta \alpha')$ et $S(\Delta \alpha'')$. L'équation (5) se traduit dans ce cas par un système linéaire et homogène de 18 équations à $n_{A_1'} = 2$ inconnues. La solution la plus simple est :

$$x_1 = \sin \alpha' / 3 \sin \alpha'' \text{ et } x_2 = 1$$

En appliquant (3), la coordonnée redondante notée $S_{12}(A_1')$ dans le tableau IV s'écrit :

$$S_{12}(A_1') = x_1 S(\Delta \alpha') + S(\Delta \alpha'') = 0$$

Le procédé de Gram-Schmidt nous permet de déterminer 3 coordonnées de symétrie orthogonales à partir de $S_{12}(A_1')$, $S(\Delta r)$, $S(\Delta \alpha')$ et $S(\Delta \alpha'')$. Ces 3 coordonnées de symétrie ont été normées et notées $S_1(A_1')$, $S_2(A_1')$ et $S_{12}(A_1')$ dans le tableau IV. Notons que :

$$N_1 = x_1 / \sqrt{6x_1^2 + 6} \text{ et } N_2 = 1 / \sqrt{6x_1^2 + 6}$$

Pour l'espèce de symétrie E'' , la relation (1) nous permet de construire $n_{E''} = 6$ coordonnées de symétrie orthogonales :

$$S_a(\Delta r) = 2 \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 - 2 \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6$$

$$S_b(\Delta r) = \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_5 + \Delta r_6$$

$$S_a(\Delta \alpha') = 2 \Delta \alpha'_{23} - \Delta \alpha'_{31} - \Delta \alpha'_{12} - 2 \Delta \alpha'_{56} + \Delta \alpha'_{64} + \Delta \alpha'_{45}$$

$$S_b(\Delta \alpha') = \Delta \alpha'_{31} - \Delta \alpha'_{12} - \Delta \alpha'_{64} + \Delta \alpha'_{45}$$

$$S_a(\Delta \alpha'') = -2 \Delta \alpha''_{26} + \Delta \alpha''_{34} + \Delta \alpha''_{15} + 2 \Delta \alpha''_{35} - \Delta \alpha''_{16} - \Delta \alpha''_{24}$$

$$S_b(\Delta \alpha'') = \Delta \alpha''_{34} - \Delta \alpha''_{15} - \Delta \alpha''_{16} + \Delta \alpha''_{24}$$

Les deux coordonnées de symétrie redondantes que nous devons construire doivent être des combinaisons linéaires de $S_a(\Delta\alpha')$, $S_b(\Delta\alpha')$, $S_a(\Delta\alpha'')$ et $S_b(\Delta\alpha'')$. L'équation (5) se traduit dans ce cas par un système linéaire et homogène de 18 équations à 4 inconnues. Les deux solutions linéairement indépendantes de ce système sont : $x_1 = \sin \alpha' / 3 \sin \alpha''$, $x_2 = 0$, $x_3 = 0$, $x_4 = 1$ et $x_1' = 0$, $x_2' = \sin \alpha' / \sin \alpha''$, $x_3 = 1$, $x_4 = 0$.

Les deux coordonnées de symétrie redondantes s'écrivent :

$$S_{11a}(E'') = x_1 S_a(\Delta\alpha') + S_b(\Delta\alpha'') \text{ et } S_{11b}(E'') = x_2' S_b(\Delta\alpha') + S_a(\Delta\alpha'')$$

Dans ce cas particulier, $S_{11a}(E'')$ et $S_{11b}(E'')$ sont orthogonales. Le procédé de Gram-Schmidt nous permet de déterminer 6 coordonnées de symétrie orthogonales à partir de $S_{11a}(E'')$, $S_{11b}(E'')$, $S_a(\Delta\alpha')$, $S_b(\Delta\alpha')$, $S_a(\Delta\alpha'')$, $S_b(\Delta\alpha'')$. Ces 6 coordonnées de symétrie ont été normalisées et notées $S_{9a}(E'')$, $S_{9b}(E'')$, $S_{10a}(E'')$, $S_{10b}(E'')$, $S_{11a}(E'')$ et $S_{11b}(E'')$ dans le tableau IV.

Notons que :

$$N_1' = x_1 / \sqrt{12 x_1^2 + 4} \text{ et } N_2' = 1 / \sqrt{12 x_1^2 + 4}$$

La relation fondamentale $G^* = U G' \tilde{U}$ conduit à une matrice G^* "diagonale par blocs". Des équations similaires appliquées aux matrices F' et Σ' conduisent à des matrices F^* et Σ^* "diagonales par blocs". Les éléments des matrices G^* , F^* et Σ^* se disposent comme le montre le tableau V.

Les coordonnées de symétrie redondantes entraînent la nullité des éléments notés "0⁺" dans le tableau V.

Les expressions des éléments des matrices G^* et F^* figurent dans les tableaux VI et VII. Quant aux éléments de la matrice Σ^* , ils se déduisent de F^* comme ceux de Σ' se déduisent de F' .

Les éléments des matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [6,2] sont ceux de la sous matrice 10 x 10 encadrée dans le coin supérieur gauche du tableau V.

Enfin, dans le tableau VIII, nous donnons les expressions des éléments de F' en fonction de F (voir remarque à propos du déblocage [3]).

Les expressions analogues des éléments σ se déduisent de celles des f comme les éléments de Σ' se déduisent de F' en remplaçant F par Σ .

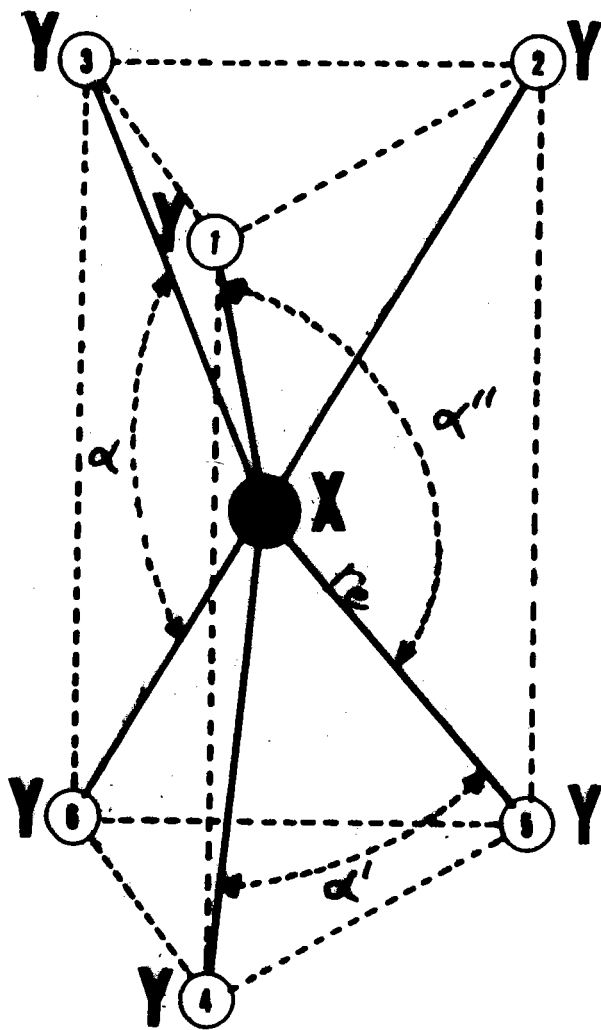


FIG.

TABLEAU I

1 Espèce de symétrie des vibrations	2 Coordonnées internes Δr	3 $\Delta \alpha$	4 $\Delta \alpha'$	5 $\Delta \alpha''$	6 Nombre de vibrations fondamentales	
					a	b
A'_1	1	1	1	1	1	1
A''_1	0	0	0	1	0	1
A'_2	0	0	0	0	0	0
A''_2	1	0	1	0	1	1
E'	1	1	1	1	1	2
E''	1	0	1	1	1	1

a = nombre de vibrations fondamentales dues aux élongations

b = nombre de vibrations fondamentales dues aux déformations des angles

TABLEAU III

Eléments des matrices G' et F'

1	$G_r = u_X + u_Y$	f_r
2	$G_{rr} = \cos a' u_X$	f_{rr}
3	$G'_{rr} = \cos a u_X$	f'_{rr}
4	$G''_{rr} = \cos a'' u_X$	f''_{rr}
5	$G_{ra'} = - (1/r_e \sin a') \sin^2 a' u_X$	$r_e f_{ra'}$
6	$G'_{ra'} = - (2/r_e \sin a') \cos a' (1 - \cos a') u_X$	$r_e f'_{ra'}$
7	$G''_{ra'} = - (1/r_e \sin a') (\cos a + \cos a'') (1 - \cos a') u_X$	$r_e f''_{ra'}$
8	$G'''_{ra'} = - (2/r_e \sin a') \cos a'' (1 - \cos a') u_X$	$r_e f'''_{ra'}$
9	$G_{a'} = (2/r_e^2 \sin^2 a') \sin^2 a' [u_Y + (1 - \cos a') u_X]$	$r_e^2 f_{a'}$
10	$G'_{a'a'} = (1/r_e^2 \sin^2 a') (\cos a' (1 - \cos a') u_Y + [\cos a' (1 - \cos a')^3 + \sin^4 a'] u_X)$	$r_e^2 f'_{a'a'}$
11	$G''_{a'a'} = (2/r_e^2 \sin^2 a') (\cos a + \cos a'') (1 - \cos a')^2 u_X$	$r_e^2 f''_{a'a'}$
12	$G'''_{a'a'} = (1/r_e^2 \sin^2 a') (3 \cos a'' + \cos a) (1 - \cos a')^2 u_X$	$r_e^2 f'''_{a'a'}$
13	$G_{ra''} = - (1/r_e \sin a'') \sin^2 a'' u_X$	$r_e f_{ra''}$
14	$G'_{ra''} = - (1/r_e \sin a'') (\cos a + \cos a') (1 - \cos a'') u_X$	$r_e f'_{ra''}$
15	$G''_{ra''} = - (1/r_e \sin a'') (\cos a' + \cos a'') (1 - \cos a'') u_X$	$r_e f''_{ra''}$
16	$G_{a'a''} = (1/r_e^2 \sin a' \sin a'') \{ (\cos a - \cos a' \cos a'') u_Y + [(\cos a - \cos a' \cos a'') (1 - \cos a') (1 - \cos a'') + \sin^2 a' \sin^2 a''] u_X \}$	$r_e^2 f_{a'a''}$
17	$G'_{a'a''} = (1/r_e^2 \sin a' \sin a'') \{ \cos a'' (1 - \cos a') u_Y + [\cos a'' (1 - \cos a')^2 (1 - \cos a'') + \sin^2 a' \sin^2 a''] u_X \}$	$r_e^2 f'_{a'a''}$
18	$G''_{a'a''} = - (1/r_e^2 \sin a' \sin a'') \sin^2 a'' (1 - \cos a') u_X$	$r_e^2 f''_{a'a''}$
19	$G_{a''} = (2/r_e^2 \sin^2 a'') \sin^2 a'' [u_Y + (1 - \cos a'') u_X]$	$r_e^2 f_{a''}$
20	$G'_{a''a''} = (1/r_e^2 \sin^2 a'') \{ (\cos a' - \cos^2 a'') u_Y + [(\cos a' - \cos^2 a'') (1 - \cos a'')^2 + \sin^4 a''] u_X \}$	$r_e^2 f'_{a''a''}$
21	$G''_{a''a''} = (2/r_e^2 \sin^2 a'') (\cos a + \cos a') (1 - \cos a'')^2 u_X$	$r_e^2 f''_{a''a''}$
22	$G'''_{a''a''} = - (1/r_e^2 \sin^2 a'') \sin^2 a'' (1 - \cos a'') u_X$	$r_e^2 f'''_{a''a''}$

TABLEAU IV

Matrice U

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δr_6	$\Delta \alpha'_{23}$	$\Delta \alpha'_{31}$	$\Delta \alpha'_{12}$	$\Delta \alpha'_{56}$	$\Delta \alpha'_{64}$	$\Delta \alpha'_{45}$	$\Delta \alpha''_{26}$	$\Delta \alpha''_{34}$	$\Delta \alpha''_{15}$	$\Delta \alpha''_{35}$	$\Delta \alpha''_{16}$	$\Delta \alpha''_{24}$
$S_1(A'_1)$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$
$S_3(A''_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
$S_4(A''_2)$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_5(A''_2)$	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0
$S_{6a}(E')$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{7a}(E')$	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0
$S_{8a}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$
$S_{9a}(E'')$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-2/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10a}(E'')$	0	0	0	0	0	0	$2N'_2/\sqrt{3}$	$-N'_2/\sqrt{3}$	$-N'_2/\sqrt{3}$	$-2N'_2/\sqrt{3}$	$N'_2/\sqrt{3}$	$N'_2/\sqrt{3}$	0	$-\sqrt{3}N'_1$	$\sqrt{3}N'_1$	0	$\sqrt{3}N'_1$	$-\sqrt{3}N'_1$
$S_{11a}(E'')$	0	0	0	0	0	0	$2N'_1$	$-N'_1$	$-N'_1$	$-2N'_1$	N'_1	N'_1	0	N'_2	$-N'_2$	0	$-N'_2$	N'_2
$S_{12}(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2
$S_{6b}(E')$	0	$1/2$	$-1/2$	0	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{7b}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	$1/2$	$-1/2$	0	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0
$S_{8b}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/2$	$-1/2$	0	$1/2$	$-1/2$
$S_{9b}(E'')$	0	$1/2$	$-1/2$	0	$-1/2$	$1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10b}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	N'_2	$-N'_2$	0	$-N'_2$	N'_2	$2N'_1$	$-N'_1$	$-N'_1$	$-2N'_1$	N'_1	N'_1
$S_{11b}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{3}N'_1$	$-\sqrt{3}N'_1$	0	$-\sqrt{3}N'_1$	$\sqrt{3}N'_1$	$-2N'_2/\sqrt{3}$	$N'_2/\sqrt{3}$	$N'_2/\sqrt{3}$	$2N'_2/\sqrt{3}$	$-N'_2/\sqrt{3}$	$-N'_2/\sqrt{3}$

TABLEAU V

Matrices G^* , F^* et Σ^*

A_1'	1,1	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 [†]	0	0	0	0	0
	1,2	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 [†]	0	0	0	0	0
A_1''	3,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4,4	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A_2''	4,5	5,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6,6	6,7	6,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E'	6,7	7,7	7,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6,8	7,8	8,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E''	9,9	9,10	0 [†]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9,10	10,10	0 [†]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.....											E''	11,11	0	0	0	0	0
A_1'	12,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6,6	6,7	6,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E'	6,7	7,7	7,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6,8	7,8	8,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
E''	9,9	9,10	0 [†]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9,10	10,10	0 [†]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
.....											E''	11,11	0	0	0	0	0
.....											E''	11,11	0	0	0	0	0

TABLEAU VI

*Eléments de la matrice G^**

1,1	μ_Y
1,2	0
2,2	$(12/r_e^2)(1-\cos\alpha')(1+2\cos\alpha')(N_2/\sin\alpha'+N_1/3\sin\alpha'')^2\mu_Y$
3,3	$(2/r_e^2\sin^2\alpha'')(1-\cos\alpha')\mu_Y$
4,4	$3(1-\cos\alpha)\mu_X + \mu_Y$
4,5	$-(4/r_e\sin\alpha')(1+2\cos\alpha')(1-\cos\alpha')\mu_X$
5,5	$(2/r_e^2\sin^2\alpha')[(1-\cos\alpha')(1+2\cos\alpha')\mu_Y+6(1-\cos\alpha')^2(1-\cos\alpha)\mu_X]$
6,6	$(3/2)(1+\cos\alpha)\mu_X + \mu_Y$
6,7	$(1/r_e\sin\alpha')(1+2\cos\alpha'+3\cos\alpha)(1-\cos\alpha')\mu_X$
6,8	$(3/2r_e\sin\alpha'')(1+\cos\alpha)(1-\cos\alpha'')\mu_X$
7,7	$(1/r_e^2\sin^2\alpha')[(1+\sin^2\alpha'-\cos\alpha')\mu_Y + 2(1-\cos\alpha')^3\mu_X]$
7,8	$(1/r_e^2\sin\alpha'\sin\alpha'')\{[2\cos\alpha-\cos\alpha''(1+\cos\alpha')]\mu_Y + (3/2)(1-\cos\alpha')(1-\cos\alpha'')(1+\cos\alpha)\mu_X\}$
8,8	$(1/r_e^2\sin^2\alpha'')[1+\sin^2\alpha''-\cos\alpha']\mu_Y + 2(1-\cos\alpha')(1-\cos\alpha'')^2\mu_X]$
9,9	μ_Y
9,10	0
10,10	$-(12/r_e^2)\cos\alpha''(1-\cos\alpha')(N_2'/\sin\alpha'+N_1'/\sin\alpha'')^2\mu_Y$

TABLEAU VII

Eléments de la matrice F^*

1,1	$f_r + 2 f_{rr} + f'_{rr} + 2 f''_{rr}$
1,2	$\sqrt{6} r_e [N_2(2f_{ra} + f'_{ra} + 2f''_{ra} + f'''_{ra}) - 2N_1(f_{ra''} + f'_{ra''} + f''_{ra''})]$
2,2	$6r_e^2 [N_2^2(f_a + 2f_{a'a} + f'_{a'a} + 2f''_{a'a}) - 4N_1N_2(f_{a'a''} + f'_{a'a''} + f''_{a'a''}) + N_1^2(f_{a''} + 2f_{a''a''} + f'_{a''a''} + 2f''_{a''a''})]$
3,3	$r_e^2(f_{a''} - 2f_{a''a''} - f'_{a''a''} + 2f''_{a''a''})$
4,4	$f_r + 2f_{rr} - f'_{rr} - 2f''_{rr}$
4,5	$r_e(2f_{ra} + f'_{ra} - 2f''_{ra} - f'''_{ra})$
5,5	$r_e^2(f_a + 2f_{a'a} - f'_{a'a} - 2f''_{a'a})$
6,6	$f_r - f_{rr} + f'_{rr} - f''_{rr}$
6,7	$-r_e(f_{ra} - f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra})$
6,8	$-r_e(f_{ra''} + f'_{ra''} - 2f''_{a''a''})$
7,7	$r_e^2(f_a - f_{a'a} + f'_{a'a} - f''_{a'a})$
7,8	$r_e^2(2f_{a'a''} - f'_{a'a''} - f''_{a'a''})$
8,8	$r_e^2(f_{a''} - f_{a''a''} + f'_{a''a''} - f''_{a''a''})$
9,9	$f_r - f_{rr} - f'_{rr} + f''_{rr}$
9,10	$r_e[-2N_2^2(f_{ra} - f'_{ra} - f''_{ra} + f'''_{ra}) + 6N_1^2(f_{ra''} - f'_{ra''})]$
0,10	$4r_e^2[N_2^2(f_a - f_{a'a} - f'_{a'a} + f''_{a'a}) - 6N_1^2N_2(f_{a'a''} - f''_{a'a''}) + 3N_1^2(f_{a''} + f_{a''a''} - f'_{a''a''} - f''_{a''a''})]$
9,11	$-2\sqrt{3}r_e[N_1^2(f_{ra} - f'_{ra} - f''_{ra} + f'''_{ra}) + N_2^2(f_{ra''} - f'_{ra''})] \equiv 0$
0,11	$4\sqrt{3}r_e^2[N_1^2N_2(f_a - f_{a'a} - f'_{a'a} + f''_{a'a}) + (N_2^2 - 3N_1^2)(f_{a'a''} - f'_{a'a''}) - N_1^2N_2(f_{a''} + f_{a''a''} - f'_{a''a''} - f''_{a''a''})] \equiv 0$
1,11	$4r_e^2[3N_1^2(f_a - f_{a'a} - f'_{a'a} + f''_{a'a}) + 6N_1^2N_2(f_{a'a''} - f''_{a'a''}) + N_2^2(f_{a''} + f_{a''a''} - f'_{a''a''} - f''_{a''a''})] \equiv 0$
1,12	$\sqrt{6}r_e[N_1(2f_{ra} + f'_{ra} + 2f''_{ra} + f'''_{ra}) + 2N_2(f_{ra''} + f'_{ra''} + f''_{ra''})] \equiv 0$
2,12	$6r_e^2[N_1N_2(f_a + 2f_{a'a} + f'_{a'a} + 2f''_{a'a}) + 2(N_2^2 - N_1^2)(f_{a'a''} + f'_{a'a''} + f''_{a'a''}) - N_1N_2(f_{a''} + 2f_{a''a''} + f'_{a''a''}) + 2f''_{a''a''}] \equiv 0$
12,12	$6r_e^2[N_1^2(f_a + 2f_{a'a} + f'_{a'a} + 2f''_{a'a}) + 6N_1N_2(f_{a'a''} + f'_{a'a''} + f''_{a'a''}) + N_2^2(f_{a''} + 2f_{a''a''} + f'_{a''a''} + 2f''_{a''a''})] \equiv 0$

TABLEAU VIII

f_r	$= (1/6) (F_{1,1} + F_{4,4} + 2F_{6,6} + 2F_{9,9})$
f_{rr}	$= (1/6) (F_{1,1} + F_{4,4} - F_{6,6} - F_{9,9})$
f'_{rr}	$= (1/6) (F_{1,1} - F_{4,4} + 2F_{6,6} - 2F_{9,9})$
f''_{rr}	$= (1/6) (F_{1,1} - F_{4,4} - F_{6,6} + F_{9,9})$
$r_e f_{ra}$	$= (1/6) (N_2 \sqrt{6} F_{1,2} + N_1 \sqrt{6} F_{1,12} + F_{4,5} - F_{6,7} - 2N_2' F_{9,10} - 2\sqrt{3} N_1' F_{9,11})$
$r_e f'_{ra}$	$= (1/6) (N_2 \sqrt{6} F_{1,2} + N_1 \sqrt{6} F_{1,12} + F_{4,5} + 2F_{6,7} + 4N_2' F_{9,10} + 4\sqrt{3} N_1' F_{9,11})$
$r_e f''_{ra}$	$= (1/6) (N_2 \sqrt{6} F_{1,2} + N_1 \sqrt{6} F_{1,12} - F_{4,5} - F_{6,7} + 2N_2' F_{9,10} + 2\sqrt{3} N_1' F_{9,11})$
$r_e f'''_{ra}$	$= (1/6) (N_2 \sqrt{6} F_{1,2} + N_1 \sqrt{6} F_{1,12} - F_{4,5} + 2F_{6,7} - 4N_2' F_{9,10} - 4\sqrt{3} N_1' F_{9,11})$
$r_e^2 f_a$	$= N_2^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,12} + (1/6) F_{5,5} + (1/3) F_{7,7} + (4/3) N_2'^2 F_{10,10} + (8/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} + 4N_1'^2 F_{11,11} + N_1'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f'_{a'a'}$	$= N_2^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,12} + (1/6) F_{5,5} - (1/6) F_{7,7} - (2/3) N_2'^2 F_{10,10} - (4/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} - 2N_1'^2 F_{11,11} + N_1'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f''_{a'a'}$	$= N_2^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,12} - (1/6) F_{5,5} + (1/3) F_{7,7} - (4/3) N_2'^2 F_{10,10} - (8/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} - 4N_1'^2 F_{11,11} + N_1'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f'''_{a'a'}$	$= N_2^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,12} - (1/6) F_{5,5} - (1/6) F_{7,7} + (2/3) N_2'^2 F_{10,10} + (4/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} + 2N_1'^2 F_{11,11} + N_1'^2 F_{12,12}$
$r_e f_{ra''}$	$= -(1/6) (N_1 \sqrt{6} F_{1,2} - N_2 \sqrt{6} F_{1,12} + F_{6,8} - 6N_1' F_{9,10} - 2\sqrt{3} N_2' F_{9,11})$
$r_e f'_{ra''}$	$= -(1/6) (N_1 \sqrt{6} F_{1,2} - N_2 \sqrt{6} F_{1,12} + F_{6,8} + 6N_1' F_{9,10} + 2\sqrt{3} N_2' F_{9,11})$
$r_e f''_{ra''}$	$= -(1/6) (N_1 \sqrt{6} F_{1,2} - N_2 \sqrt{6} F_{1,12} - 2F_{6,8})$
$r_e^2 f_{a''a''}$	$= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_2^2 - N_1^2) F_{2,12} + (1/3) F_{7,8} + N_1 N_2 F_{12,12}$
$r_e^2 f'_{a''a''}$	$= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_2^2 - N_1^2) F_{2,12} - (1/6) F_{7,8} - 2N_1' N_2' F_{10,10} + (2/\sqrt{3}) (N_2'^2 - 3N_1'^2) F_{10,11} + 2N_1' N_2' F_{11,11} + N_1 N_2 F_{12,12}$
$r_e^2 f''_{a''a''}$	$= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_2^2 - N_1^2) F_{2,12} - (1/6) F_{7,8} + 2N_1' N_2' F_{10,10} - (2/\sqrt{3}) (N_2'^2 - 3N_1'^2) F_{10,11} - 2N_1' N_2' F_{11,11} + N_1 N_2 F_{12,12}$
$r_e^2 f_{a''}$	$= N_1^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,12} + (1/6) F_{3,3} + (1/3) F_{8,8} + 4N_1'^2 F_{10,10} - (8/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} + (4/3) N_2'^2 F_{11,11} + N_2'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f'_{a''a''}$	$= N_1^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,12} - (1/6) F_{3,3} - (1/6) F_{8,8} + 2N_1'^2 F_{10,10} - (4/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} + (2/3) N_2'^2 F_{11,11} + N_2'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f''_{a''a''}$	$= N_1^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,12} - (1/6) F_{3,3} + (1/3) F_{8,8} - 4N_1'^2 F_{10,10} + (8/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} - (4/3) N_2'^2 F_{11,11} + N_2'^2 F_{12,12}$
$r_e^2 f'''_{a''a''}$	$= N_1^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,12} + (1/6) F_{3,3} - (1/6) F_{8,8} - 2N_1'^2 F_{10,10} + (4/\sqrt{3}) N_1' N_2' F_{10,11} - (2/3) N_2'^2 F_{11,11} + N_2'^2 F_{12,12}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.J. Cyvin, Molecular Structures and Vibrations, Elsevier Publishing company, p. 261, (1972)
- [2] S.J. Cyvin, Acta Polytechn. Scand., t. 279, p. 1, (1960)
- [3] S. Mahmoudi et E. Wendling, Spectroscopy Letters, t. 10 (12), p. 947, (1977)
- [4] E. Wendling et S. Mahmoudi, Bull. Soc. Chim. France, p. 4248, (1970)
- [5] E. Wendling et S. Mahmoudi, Rev. Chim. Minérale t. 7, p. 1007, (1970)
- [6] E. B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, New-York, (1955).

CHAPITRE III-3

DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE U ET DES MATRICES G, F ET Σ

POUR LES MOLECULES XY_3Z_3W DE SYMETRIE C_{3v}

Ce chapitre a été soumis pour publication à la Revue de Chimie Minérale

Les molécules XY_3Z_3W (C_{3v}) n'ont donné lieu jusqu'à présent à aucune analyse en coordonnées normales et à aucun calcul d'amplitudes carrées moyennes de vibration (A.C.M.V.). Aussi, nous sommes-nous proposés, pour ce type de groupements, de déterminer les matrices G, F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [1, 6], afin de calculer ultérieurement le jeu complet des constantes de force (f) et des A.C.M.V. (σ) dans le cadre du champ de forces de valence généralisé (C.F.V.G.), grâce à la méthode des pas logarithmiques [4, 5].

Dans tout ce qui suivra, les notations sont celles utilisées dans nos travaux antérieurs [4, 5]. Pour le numérotage des coordinats et les notations des paramètres géométriques, on se reportera à la figure.

Choix des coordonnées internes

Pour un groupement XY_3Z_3W (C_{3v}) nous pouvons définir :

- 3 coordonnées internes d'élongation Δr
- 3 coordonnées internes d'élongation $\Delta r'$
- 1 coordonnée interne d'élongation ΔR
- et au maximum 18 coordonnées internes de déformation d'angle.

Il intervient donc 25 coordonnées internes qui, par raison de symétrie se groupent en 8 types :

- 3 Δr : Δr_1 , Δr_2 et Δr_3 ;
- 3 $\Delta r'$: $\Delta r'_4$, $\Delta r'_5$ et $\Delta r'_6$;
- 1 ΔR : ΔR_7 ;
- 6 $\Delta \beta$: $\Delta \beta_{14}$, $\Delta \beta_{25}$, $\Delta \beta_{36}$, $\Delta \beta_{24}$, $\Delta \beta_{35}$ et $\Delta \beta_{16}$;
- 3 $\Delta \phi$: $\Delta \phi_{37}$, $\Delta \phi_{27}$ et $\Delta \phi_{17}$;
- 3 $\Delta \phi'$: $\Delta \phi'_{47}$, $\Delta \phi'_{57}$ et $\Delta \phi'_{67}$;
- 3 $\Delta \alpha$: $\Delta \alpha_{12}$, $\Delta \alpha_{23}$ et $\Delta \alpha_{13}$;
- 3 $\Delta \alpha'$: $\Delta \alpha'_{45}$, $\Delta \alpha'_{56}$ et $\Delta \alpha'_{46}$.

Pour un type donné, les coordonnées internes sont équivalentes entre elles.

Sur ces 25 coordonnées internes, seules 18 sont nécessaires pour rendre compte des $(3N - 6)$ modes normaux de vibration de XY_3Z_3W (C_{3v}).

Les colonnes 1 à 9 du tableau I indiquent le nombre et la symétrie des vibrations dues aux différents types de coordonnées internes. Les colonnes 1 et 10 précisent respectivement les espèces de symétrie des vibrations fondamentales du groupement XY_3Z_3W (C_{3v}) ainsi que leur nombre.

L'observation de ce tableau nous montre que, en plus des 7 coordonnées internes d'élongation, nous devons absolument considérer les 6 coordonnées internes de type $\Delta\beta$ qui sont les seules à rendre compte de la vibration fondamentale de symétrie A_2 .

Il nous reste donc à choisir au moins $[18 - (7 + 6)] = 5$ coordonnées internes de déformation d'angle. Toute coordonnée interne supplémentaire entraîne nécessairement une redondance. Pour obtenir le minimum de redondances, et rendre compte de l'ensemble des vibrations fondamentales du groupement XY_3Z_3W (C_{3v}), notre choix devra se porter sur 2 des 4 types de coordonnées internes suivants : $\Delta\phi$, $\Delta\phi'$, $\Delta\alpha$ et $\Delta\alpha'$.

Nous ne disposons malheureusement d'aucun critère de choix valable. Cependant, vu que les angles α , α' et β sont liés aux angles ϕ et ϕ' par des relations simples, nous avons opté pour les coordonnées internes de type $\Delta\phi$ et $\Delta\phi'$. Pour le groupement XY_3Z_3W (C_{3v}) nous avons donc retenu le jeu de coordonnées internes suivant : 3 Δr , 3 $\Delta r'$, ΔR , 3 $\Delta\phi$ et 3 $\Delta\phi'$. Ce jeu conduit à 1 condition de redondance de symétrie A_1 .

Si pour une molécule XY_3Z_3W (C_{2v}) on ne tenait compte que des 19 coordonnées internes sélectionnées plus haut, les éléments des matrices G' , F' et Σ' symétriques se disposeraient comme le montre le tableau II. Les expressions des éléments de G' et les notations des éléments de F' figurent dans le tableau III. μ_X, μ_Y et μ_Z désignent respectivement les inverses des masses des atomes X, Y et Z. Nous posons $\rho = r_e / R_e$ et $\rho' = r_e / r_e'$.

Les notations des éléments de Σ' se déduisent de celles de F' en remplaçant (a.f) par $|(1/a) \sigma|$, les indices restant inchangés. a est le coefficient de f dans le tableau III.

Le C.F.V.G. fait donc intervenir 43 constantes de force f et 43 A.C.M.V., dont les définitions ressortent clairement du tableau II.

Les coordonnées de symétrie ont été déterminées par la méthode décrite en [3] et figurent dans le tableau IV. La coordonnée de symétrie redondante est notée : $S_{13}(A_1)$. Notons que :

$$N_1 = x_1 / \sqrt{6 x_1^2 + 3 x_2^2 + 3}$$

$$N_2 = 1 / \sqrt{6 x_1^2 + 3 x_2^2 + 3}$$

$$N_3 = x_2 / \sqrt{6 x_1^2 + 3 x_2^2 + 3}$$

$$N_1' = -x_2 / \sqrt{12 x_1^2 + 6 x_2^2}$$

$$N_2' = 2 x_1 / \sqrt{12 x_1^2 + 6 x_2^2}$$

$$N_1'' = x_1 / \sqrt{3 (2 x_1^2 + x_2^2) (2 x_1^2 + x_2^2 + 1)}$$

$$N_2'' = - (2 x_1^2 + x_2^2) / \sqrt{3 (2 x_1^2 + x_2^2) (2 x_1^2 + x_2^2 + 1)}$$

$$N_3'' = x_2 / \sqrt{3 (2 x_1^2 + x_2^2) (2 x_1^2 + x_2^2 + 1)}$$

avec $x_1 = -\sin\beta\sin\phi / [2 (\cos\phi' - \cos\beta\cos\phi)]$

et

$$x_2 = [\sin\phi (\cos\phi - \cos\beta\cos\phi')] / [\sin\phi' (\cos\phi' - \cos\beta\cos\phi)]$$

La relation $G^* = U G' \tilde{U}$ conduit à une matrice G^* "diagonale par blocs". Des équations similaires appliquées aux matrices F' et Σ' conduisent à des matrices F^* et Σ^* "diagonales par blocs". Les éléments des matrices G^* , F^* et Σ^* se disposent comme le montre le tableau V.

La coordonnée de symétrie redondantes entraîne la nullité des éléments notés "0[†]" dans le tableau V.

Les expressions des éléments des matrices G^* et F^* figurent dans les tableaux VI et VII. Dans le tableau VI

$A = [\cos\phi(\rho' - \cos\beta) + \cos\phi'(1 - \rho'\cos\beta)] / \sin\beta$. Les expressions des éléments de Σ^* se déduisent de ceux de F^* comme les éléments de Σ' se déduisent de ceux de F' .

Les éléments des matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [1, 6] sont ceux de la sous matrice 12 x 12 encadrée dans le coin supérieur gauche du tableau V.

Enfin dans le tableau VIII, nous donnons les expressions des éléments de F' en fonction de F (voir remarque à propos du déblocage [2]). Les expressions analogues des éléments de σ se déduisent de celles des f comme les éléments de Σ' se déduisent de F' en remplaçant F par Σ .

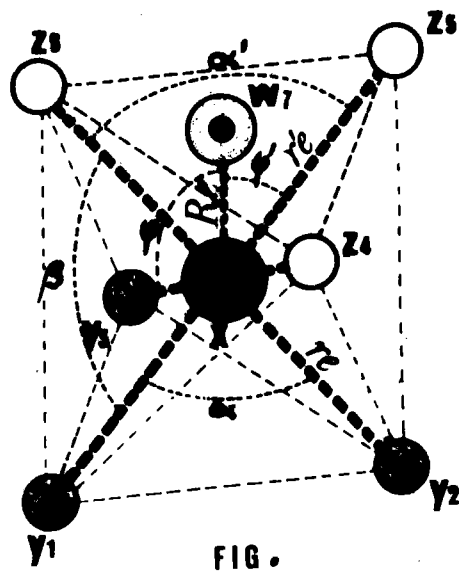


TABLEAU I

1 Coordonnées internes Espèces de symétrie des vibrations	2	3	4	5	6	7	8	9	10 Nombre de Vibrations fondamentales	
	Δr	$\Delta r'$	ΔR	$\Delta \beta$	$\Delta \phi$	$\Delta \phi'$	$\Delta \alpha$	$\Delta \alpha'$	a	b
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2
A_2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
E	1	1	0	2	1	1	1	1	2	4

a : Nombre de vibrations fondamentales dues aux élongations.

b : Nombre de vibrations fondamentales dues aux déformations des angles.

TABLEAU II

Matrices G', F' et Σ'

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta r'_4$	$\Delta r'_5$	$\Delta r'_6$	ΔR_7	$\Delta \beta_{14}$	$\Delta \beta_{25}$	$\Delta \beta_{36}$	$\Delta \beta_{24}$	$\Delta \beta_{35}$	$\Delta \beta_{16}$	$\Delta \phi_{37}$	$\Delta \phi_{17}$	$\Delta \phi_{27}$	$\Delta \phi'_{47}$	$\Delta \phi'_{57}$	$\Delta \phi'_{67}$
Δr_1	1	2	2	3	4	3	7	10	12	11	11	12	10	22	23	22	32	33	32
Δr_2		1	2	3	3	4	7	11	10	12	10	11	12	22	22	23	32	32	33
Δr_3			1	4	3	3	7	12	11	10	12	10	11	23	22	22	33	32	32
$\Delta r'_4$				5	6	6	8	13	15	14	13	14	15	25	24	24	35	34	34
$\Delta r'_5$					5	6	8	14	13	15	15	13	14	24	25	24	34	35	34
$\Delta r'_6$						5	8	15	14	13	14	15	13	24	24	25	34	34	35
ΔR_7							9	16	16	16	16	16	16	26	26	26	36	36	36
$\Delta \beta_{14}$								17	20	20	19	21	18	29	27	28	37	38	39
$\Delta \beta_{25}$									17	20	18	19	21	28	29	27	39	37	38
$\Delta \beta_{36}$										17	21	18	19	27	28	29	38	39	37
$\Delta \beta_{24}$											17	20	20	29	28	27	37	39	38
$\Delta \beta_{35}$												17	20	27	29	28	38	37	39
$\Delta \beta_{16}$													17	28	27	29	39	38	37
$\Delta \phi_{37}$														30	31	31	41	40	40
$\Delta \phi_{17}$															30	31	40	41	40
$\Delta \phi_{27}$																30	40	40	41
$\Delta \phi'_{47}$																	42	43	43
$\Delta \phi'_{57}$																		42	43
$\Delta \phi'_{67}$																			42

S Y M.

TABLEAU III
Eléments des matrices G' et F'

1	$G_{rr} = u_X + u_Y$	f_r
2	$G_{rrr} = \cos \alpha u_X$	f_{rrr}
3	$G_{rrr'} = \cos \beta u_X$	$f_{rrr'}$
4	$G_{rrr''} = \cos \theta u_X$	$f_{rrr''}$
5	$G_{r'z} = u_X + u_Z$	$f_{r'z}$
6	$G_{r'z'} = \cos \alpha' u_X$	$f_{r'z'}$
7	$G_{r'R} = \cos \phi u_X$	$f_{r'R}$
8	$G_{r'R'} = \cos \phi' u_X$	$f_{r'R'}$
9	$G_R = u_X + u_W$	f_R
10	$G_{rB} = - (1/r_e \sin \beta) \rho' \sin^2 \beta u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB}$
11	$G_{rB}^* = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \beta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB}^*$
12	$G_{rB}'' = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB}''$
13	$G_{r'B} = - (1/r_e \sin \beta) \sin^2 \beta u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{r'B}$
14	$G_{r'B}^* = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \theta (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{r'B}^*$
15	$G_{r'B}'' = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \beta (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{r'B}''$
16	$G_{rB\phi} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \phi' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB\phi}$
17	$G_B = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) \sin^2 \beta [u_Y + \rho'^2 u_Z + (1 + \rho'^2 - 2\rho' \cos \beta) u_X]$	$r_e r_e' f_B$
18	$G_{BB} = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) \{ (\cos \alpha' - \cos^2 \beta) u_Y + [(\cos \alpha' - \cos^2 \beta)(1 - \rho' \cos \beta)^2 + \rho'^2 \sin^4 \beta] u_X \}$	$r_e r_e' f_{BB}$
19	$G_{BB}^* = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) \{ \rho'^2 (\cos \alpha - \cos^2 \beta) u_Z + [(\cos \alpha - \cos^2 \beta)(\rho' - \cos \beta)^2 + \sin^4 \beta] u_X \}$	$r_e r_e' f_{BB}^*$
20	$G_{BB}'' = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta)^2 + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)^2 + (\cos \theta + \cos \beta)(1 - \rho' \cos \beta)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e r_e' f_{BB}''$
21	$G_{BB}''' = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta)^2 + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)^2 + 2 \cos \theta (1 - \rho' \cos \beta)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e r_e' f_{BB}'''$
22	$G_{r\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}$
23	$G_{r\phi}^* = - (1/r_e \sin \phi) \rho \sin^2 \phi u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}^*$
24	$G_{r\phi}' = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi' (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}'$
25	$G_{r\phi}'' = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi' (1 - \rho \cos \phi) + \cos \theta (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}''$
26	$G_{R\phi} = - (1/r_e \sin \phi) \sin^2 \phi u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$
27	$G_{B\phi} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) \{ (\cos \phi' - \cos \beta \cos \phi) u_Y + [(\cos \phi' - \cos \beta \cos \phi)(1 - \rho' \cos \beta) + \rho \rho' \sin^2 \beta \sin^2 \phi] u_X \}$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{B\phi}$
28	$G_{B\phi}^* = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) \{ [\cos \phi' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] (1 - \rho \cos \phi) + [\cos \beta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] (\rho - \cos \phi) \} u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{B\phi}^*$
29	$G_{B\phi}'' = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) \{ [\cos \phi' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] (1 - \rho \cos \phi) + [\cos \theta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] (\rho - \cos \phi) \} u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{B\phi}''$
30	$G_\phi = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \phi [u_Y + \rho'^2 u_Z + (1 + \rho'^2 - 2\rho' \cos \phi) u_X]$	$r_e R_e f_\phi$
31	$G_{B\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho'^2 (\cos \alpha - \cos^2 \phi) u_W + [(\cos \alpha - \cos^2 \phi)(\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] u_X \}$	$r_e R_e f_{B\phi}$
32	$G_{r\phi}' = - (1/r_e \sin \phi') [\cos \phi (\rho' - \rho \cos \phi') + \cos \beta (\rho - \rho' \cos \phi')] u_X$	$\sqrt{r_e' R_e} f_{r\phi}'$
33	$G_{r\phi}'' = - (1/r_e \sin \phi') [\cos \phi (\rho' - \rho \cos \phi') + \cos \theta (\rho - \rho' \cos \phi')] u_X$	$\sqrt{r_e' R_e} f_{r\phi}''$
34	$G_{r\phi}''' = - (1/r_e \sin \phi') [\cos \phi' (\rho' - \rho \cos \phi') + \cos \alpha' (\rho - \rho' \cos \phi')] u_X$	$\sqrt{r_e' R_e} f_{r\phi}'''$
35	$G_{r\phi}^{(4)} = - (1/r_e \sin \phi') \rho \sin^2 \phi' u_X$	$\sqrt{r_e' R_e} f_{r\phi}^{(4)}$
36	$G_{R\phi} = - (1/r_e \sin \phi') \rho' \sin^2 \phi' u_X$	$\sqrt{r_e' R_e} f_{R\phi}$
37	$G_{B\phi}' = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi') \{ \rho'^2 (\cos \phi - \cos \beta \cos \phi') u_Z + [(\cos \phi - \cos \beta \cos \phi')(\rho' - \rho \cos \phi') + \rho \sin^2 \beta \sin^2 \phi'] u_X \}$	$r_e' \sqrt{r_e' R_e} f_{B\phi}'$
38	$G_{B\phi}^{(2)} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi') \{ [\cos \phi' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] (\rho' - \rho \cos \phi') + [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \theta (\rho' - \cos \beta)] (\rho - \rho' \cos \phi') \} u_X$	$r_e' \sqrt{r_e' R_e} f_{B\phi}^{(2)}$
39	$G_{B\phi}^{(3)} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi') \{ [\cos \phi' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] (\rho' - \rho \cos \phi') + [\cos \alpha' (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \beta (\rho' - \cos \beta)] (\rho - \rho' \cos \phi') \} u_X$	$r_e' \sqrt{r_e' R_e} f_{B\phi}^{(3)}$
40	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin \phi \sin \phi') \{ \rho'^2 (\cos \beta - \cos \phi \cos \phi') u_W + [(\cos \beta - \cos \phi \cos \phi')(\rho - \cos \phi)(\rho - \rho' \cos \phi') + \rho' \sin^2 \phi \sin^2 \phi'] u_X \}$	$R_e \sqrt{r_e r_e'} f_{\phi\phi}$
41	$G_{\phi\phi}^* = (1/r_e^2 \sin \phi \sin \phi') \{ \rho'^2 (\cos \theta - \cos \phi \cos \phi') u_W + [(\cos \theta - \cos \phi \cos \phi')(\rho - \cos \phi)(\rho - \rho' \cos \phi') + \rho' \sin^2 \phi \sin^2 \phi'] u_X \}$	$R_e \sqrt{r_e r_e'} f_{\phi\phi}^*$
42	$G_{\phi\phi}' = (1/r_e^2 \sin^2 \phi') \sin^2 \phi' [\rho'^2 u_Z + \rho'^2 u_W + (\rho'^2 + \rho^2 - 2\rho \rho' \cos \phi') u_X]$	$r_e' R_e f_{\phi\phi}'$
43	$G_{\phi\phi}^{(2)} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi') \{ \rho'^2 (\cos \alpha' - \cos^2 \phi') u_W + [(\cos \alpha' - \cos^2 \phi')(\rho - \rho' \cos \phi')^2 + \rho'^2 \sin^4 \phi'] u_X \}$	$r_e' R_e f_{\phi\phi}^{(2)}$

TABLEAU IV

Matrice U

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta r'_4$	$\Delta r'_5$	$\Delta r'_6$	ΔR_7	ΔB_{14}	ΔB_{25}	ΔB_{36}	ΔB_{24}	ΔB_{35}	ΔB_{16}	$\Delta \phi_{37}$	$\Delta \phi_{17}$	$\Delta \phi_{27}$	$\Delta \phi'_{47}$	$\Delta \phi'_{57}$	$\Delta \phi'_{67}$
$S_1(A_1)$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A_1)$	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_3(A_1)$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_4(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	N'_1	N'_1	N'_1	N'_1	N'_1	N'_1	0	0	0	N'_3	N'_3	N'_3
$S_5(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	N''_1	N''_1	N''_1	N''_1	N''_1	N''_1	N''_2	N''_2	N''_2	N''_3	N''_3	N''_3
$S_6(A_2)$	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0
$S_{7a}(E)$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{8a}(E)$	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{9a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0
$S_{10a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/2$	$1/2$	0	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0
$S_{11a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0
$S_{12a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
$S_{13}(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_2	N_2	N_2	N_3	N_3	N_3
$S_{7b}(E)$	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{8b}(E)$	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{9b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/2$	$-1/2$	0	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0
$S_{10b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-2/\sqrt{12}$	$+1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0
$S_{11b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0
$S_{12b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

TABLEAU V

Matrices G^* , F^* et L^*

A ₁	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	
	1,2	2,2	2,3	2,4	2,5	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	
	1,3	2,3	3,3	3,4	3,5	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	
	1,4	2,4	3,4	4,4	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	
	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	
A ₂					6,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
E						7,7	7,8	7,9	7,10	7,11	7,12	0	0	0	0	0	0	0	0	
						7,8	8,8	8,9	8,10	8,11	8,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						7,9	8,9	9,9	9,10	9,11	9,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						7,10	8,10	9,10	10,10	10,11	10,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						7,11	8,11	9,11	10,11	11,11	11,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						7,12	8,12	9,12	10,12	11,12	12,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
												A ₁	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0
E												7,7	7,8	7,9	7,10	7,11	7,12			
												7,8	8,8	8,9	8,10	8,11	8,12			
												7,9	8,9	9,9	9,10	9,11	9,12			
												7,10	8,10	9,10	10,10	10,11	10,12			
												7,11	8,11	9,11	10,11	11,11	11,12			
												7,12	8,12	9,12	10,12	11,12	12,12			

SYM

TABLEAU VI
Eléments de la matrice G^B

1,1	$3 \cos^2 \phi \, u_X + u_Y$
1,2	$3 \cos \phi \cos \phi' \, u_X$
1,3	$\sqrt{3} \cos \phi \, u_X$
1,4	$-(\sqrt{3}/r_\phi) \{ (2N_1^2/\sin \theta) [\rho' \sin^2 \theta + (\cos \theta + \cos \theta') (1 - \rho' \cos \theta) + 2 \cos \alpha (\rho' - \cos \theta)] + 3N_3^2 \rho' \cos \phi \sin \phi' \} u_X$
1,5	$-(\sqrt{3}/r_\phi) \{ (2N_1^2/\sin \theta) [\rho' \sin^2 \theta + (\cos \theta + \cos \theta') (1 - \rho' \cos \theta) + 2 \cos \alpha (\rho' - \cos \theta)] + (N_2^2/\sin \theta) [\rho \sin^2 \theta + 2 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + 2 \cos \alpha (\rho - \cos \phi)] + 3N_3^2 \rho' \cos \phi \sin \phi' \} u_X$
2,2	$3 \cos^2 \phi' \, u_X + u_Z$
2,3	$\sqrt{3} \cos \phi' \, u_X$
2,4	$-(\sqrt{3}/r_\phi) \{ (2N_1^2/\sin \theta) [\sin^2 \theta + 2 \cos \alpha' (1 - \rho' \cos \theta) + (\cos \theta + \cos \theta') (\rho' - \cos \theta)] + (N_3^2/\sin \theta) [\rho \sin^2 \theta + 2 \cos \phi' (\rho' - \rho \cos \phi')] + 2 \cos \alpha' (\rho - \rho' \cos \phi') \} u_X$
2,5	$-(\sqrt{3}/r_\phi) \{ (2N_1^2/\sin \theta) [\sin^2 \theta + 2 \cos \alpha' (1 - \rho' \cos \theta) + (\cos \theta + \cos \theta') (\rho' - \cos \theta)] + (N_2^2/\sin \theta) [3 \cos \phi' (1 - \rho \cos \phi) + 3 \cos \phi \cos \phi' (\rho - \cos \phi)] + (N_3^2/\sin \theta) [\rho \sin^2 \theta + 2 \cos \phi' (\rho' - \rho \cos \phi') + 2 \cos \alpha' (\rho - \rho' \cos \phi')] \} u_X$
3,3	$u_X + u_W$
3,4	$-(3/r_\phi) [2N_1^2 A + N_3^2 \rho' \sin \phi'] u_X$
3,5	$-(3/r_\phi) [2N_1^2 A + N_2^2 \sin \theta + N_3^2 \rho' \sin \phi'] u_X$
4,4	$(9/r_\phi^2) [2N_1^2 A + \rho' N_3^2 \sin \phi']^2 u_X + (6N_1^2/r_\phi^2 \sin^2 \theta) (1 + \cos \alpha' - 2 \cos^2 \theta) u_Y + (3\rho'^2/r_\phi^2) \cdot$ $[(2N_1^2/\sin^2 \theta) (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \theta) + (4N_1^2 N_3^2/\sin \theta \sin \phi') (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi) + N_3^2] u_Z$
4,5	$(9/r_\phi^2) \{ A [4N_1^2 A + 2N_1^2 N_2^2 \sin \theta + 2(N_1^2 N_3^2 + N_3^2 N_1^2) \rho' \sin \phi'] + N_3^2 N_2^2 \rho' \sin \theta \sin \phi' + N_3^2 N_3^2 \rho'^2 \sin^2 \phi' \} u_X + (6N_1^2/r_\phi^2 \sin \theta) \cdot$ $[(N_1^2/\sin \theta) (1 + \cos \alpha' - 2 \cos^2 \theta) + (N_2^2/\sin \theta) (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi)] u_Y$
5,5	$(9/r_\phi^2) (2N_1^2 A + N_2^2 \sin \theta + N_3^2 \rho' \sin \phi')^2 u_X + (3/r_\phi^2) [(2N_1^2/\sin^2 \theta) (1 + \cos \alpha' - 2 \cos^2 \theta) + (4N_1^2 N_2^2/\sin \theta \sin \phi') (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi) + N_2^2] u_Y$
6,6	$(3/2 r_\phi^2 \sin^2 \theta) [\sin^2 \phi' u_Y + \rho'^2 \sin^2 \phi u_Z]$
7,7	$(3/2) \sin^2 \phi u_X + u_Y$
7,8	$-(3/2) \sin \theta \sin \phi' u_X$
7,9	$(1/\sqrt{2} r_\phi \sin \theta) [\rho' \sin^2 \theta + (\cos \theta - 2 \cos \theta') (1 - \rho' \cos \theta) - \cos \alpha (\rho' - \cos \theta)] u_X$
7,10	$-(3\sqrt{3}/2 \sqrt{2} r_\phi \sin \theta) \sin^2 \theta (\rho' - \cos \theta) u_X$
7,11	$-(3/2 r_\phi) \sin \theta (\rho - \cos \theta) u_X$
7,12	$(3/2 r_\phi) \sin \theta (\rho - \rho' \cos \phi') u_X$
8,8	$(3/2) \sin^2 \phi' u_X + u_Z$
8,9	$(1/\sqrt{2} r_\phi \sin \theta) [-2 \sin^2 \theta + 2 \cos \alpha' (1 - \rho' \cos \theta) + (\cos \theta + \cos \theta') (\rho' - \cos \theta)] u_X$
8,10	$(3\sqrt{3}/2 \sqrt{2} r_\phi \sin \theta) \sin \theta \sin \phi' (\rho' - \cos \theta) u_X$
8,11	$(3/2 r_\phi) \sin \theta (\rho - \cos \theta) u_X$
8,12	$-(3/2 r_\phi) \sin \theta (\rho - \rho' \cos \phi') u_X$
9,9	$(1/2 r_\phi^2 \sin^2 \theta) \{ 4(1 - \rho' \cos \theta) [\sin^2 \theta - \cos \alpha' (1 - \rho' \cos \theta) - \cos \theta (\rho' - \cos \theta)] + (1 - \cos \alpha) (\rho' - \cos \theta)^2 \} u_X + (1/2 r_\phi^2 \sin^2 \theta) \cdot$ $[(2 - \cos^2 \theta - \cos \alpha') u_Y + 2\rho'^2 (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \theta) u_Z]$
9,10	$(\sqrt{3}/2 r_\phi^2 \sin^2 \theta) \{ [\cos \theta (\cos \theta - \cos \theta') (2\rho'^2 - 2\rho' \cos \theta + 1) + (\cos \theta - 2\rho') (\cos \alpha \cos \theta - \cos \theta) + \rho'^2 (\cos \alpha - 1)] u_X + (\cos^2 \theta - \cos \alpha') u_Y \}$
9,11	$-(1/\sqrt{2} r_\phi^2 \sin \theta \sin \phi') \{ (\rho - \cos \theta) [\rho' \sin^2 \theta + (\cos \theta - 2 \cos \theta') (1 - \rho' \cos \theta) - \cos \alpha (\rho' - \cos \theta)] u_X + (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi) u_Y \}$
9,12	$-(1/\sqrt{2} r_\phi^2 \sin \theta \sin \phi') \{ (\rho - \rho' \cos \phi') [-2 \sin^2 \theta + 2 \cos \alpha' (1 - \rho' \cos \theta) + (\cos \theta + \cos \theta') (\rho' - \cos \theta)] u_X - 2\rho'^2 (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi') u_Z \}$
10,10	$(1/2 r_\phi^2 \sin^2 \theta) \{ 3(1 - \cos \alpha) (\rho' - \cos \theta)^2 u_X + (2 - 3 \cos^2 \theta + \cos \alpha') u_Y + 2\rho'^2 (1 - \cos \alpha) u_Z \}$
10,11	$(\sqrt{3}/2 r_\phi^2 \sin \theta \sin \phi') \{ (1 - \cos \alpha) (\rho - \cos \theta) (\rho' - \cos \theta) u_X + (\cos \phi' - \cos \theta \cos \phi) u_Y \}$
10,12	$-(3\sqrt{3}/2 \sqrt{2} r_\phi^2 \sin \theta) \sin \theta (\rho - \rho' \cos \phi') (\rho' - \cos \theta) u_X$
11,11	$(1/2 r_\phi^2) \{ 3(\rho - \cos \theta)^2 u_X + 2 u_Y + 3\rho^2 u_W \}$
11,12	$-(3/2 r_\phi^2) \{ (\rho - \cos \theta) (\rho - \rho' \cos \phi') u_X + \rho^2 u_W \}$
12,12	$(1/2 r_\phi^2) \{ 3(\rho - \rho' \cos \phi')^2 u_X + 2\rho'^2 u_Z + 3\rho^2 u_W \}$

TABLEAU VII

Eléments de la matrice F^*

1,1	$f_r + 2f_{rr}$
1,2	$2f_{rr'} + f_{r'r'}$
1,3	$\sqrt{3} f_{rR}$
1,4	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{rB} + f_{r'B} + f_{r''B}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r\phi} + f_{r'\phi})$
1,5	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{rB} + f_{r'B} + f_{r''B}) + \sqrt{3}N_2\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r\phi} + f_{r'\phi}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r\phi} + f_{r'\phi})$
2,2	$f_{r'} + 2f_{r'r'}$
2,3	$\sqrt{3} f_{r'R}$
2,4	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{r'B} + f_{r''B} + f_{r'''B}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r'\phi} + f_{r''\phi})$
2,5	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{r'B} + f_{r''B} + f_{r'''B}) + \sqrt{3}N_2\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r'\phi} + f_{r''\phi}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r'\phi} + f_{r''\phi})$
3,3	f_R
3,4	$6N_1\sqrt{r_e r_e'} f_{RB} + 3N_3\sqrt{r_e r_e'} f_{R\phi}$
3,5	$6N_1\sqrt{r_e r_e'} f_{RB} + 3N_2\sqrt{r_e r_e'} f_{R\phi} + 3N_3\sqrt{r_e r_e'} f_{R\phi}$
4,4	$6N_1^2 r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 12N_1 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_3^2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}')$
4,5	$6N_1^2 r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 6N_1 N_2 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 6(N_1 N_3 + N_3 N_1) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_2 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}') + 3N_3 N_2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}')$
5,5	$6N_1^2 r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 12N_1 N_2 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_2^2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') + 12N_1 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 6N_2 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}') + 3N_3^2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}')$
6,6	$r_e r_e' (f_B - f_{BB} - f_{BB}' + 2f_{BB}'' - f_{BB}''')$
7,7	$f_r - f_{rr}$
7,8	$-f_{rr'} + f_{r'r'}$
7,9	$-(1/\sqrt{2})\sqrt{r_e r_e'}(f_{rB} + f_{r'B} - 2f_{rB}'')$
7,10	$\sqrt{3/2}\sqrt{r_e r_e'}(f_{rB} - f_{rB}')$
7,11	$\sqrt{r_e r_e'}(-f_{r\phi} + f_{r\phi}')$
7,12	$\sqrt{r_e r_e'}(-f_{r\phi} + f_{r\phi}')$
8,8	$f_{r'} - f_{r'r'}$
8,9	$-(1/\sqrt{2})\sqrt{r_e r_e'}(-2f_{r'B} + f_{r'B}' + f_{r'B}''')$
8,10	$\sqrt{3/2}\sqrt{r_e r_e'}(f_{r'B} - f_{r'B}')$
8,11	$\sqrt{r_e r_e'}(-f_{r'\phi} + f_{r'\phi}')$
8,12	$\sqrt{r_e r_e'}(-f_{r'\phi} + f_{r'\phi}')$
9,9	$(1/2) r_e r_e' (2f_B - f_{BB} + 2f_{BB}' - 2f_{BB}'' - f_{BB}''')$
9,10	$(\sqrt{3}/2) r_e r_e' (-f_{BB} + f_{BB}'')$
9,11	$-(1/\sqrt{2}) r_e \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' - 2f_{B\phi}'')$
9,12	$-(1/\sqrt{2}) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (-2f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''')$
10,10	$(1/2) r_e r_e' (2f_B + f_{BB} - 2f_{BB}' - 2f_{BB}'' + f_{BB}''')$
10,11	$\sqrt{3/2} r_e \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} - f_{B\phi}')$
10,12	$\sqrt{3/2} r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi}' - f_{B\phi}'')$
11,11	$r_e R_e (f_{\phi} - f_{\phi\phi})$
11,12	$R_e \sqrt{r_e r_e'} (-f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}')$
12,12	$r_e' R_e (f_{\phi} - f_{\phi\phi}')$
1,13	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{rB} + f_{r'B} + f_{r''B}) + \sqrt{3}N_2\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r\phi} + f_{r'\phi}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r\phi} + f_{r'\phi}) \equiv 0$
2,13	$2\sqrt{3}N_1\sqrt{r_e r_e'}(f_{r'B} + f_{r''B} + f_{r'''B}) + \sqrt{3}N_2\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r'\phi} + f_{r''\phi}) + \sqrt{3}N_3\sqrt{r_e r_e'}(2f_{r'\phi} + f_{r''\phi}) \equiv 0$
3,13	$6N_1\sqrt{r_e r_e'} f_{RB} + 3N_2\sqrt{r_e r_e'} f_{R\phi} + 3N_3\sqrt{r_e r_e'} f_{R\phi} \equiv 0$
4,13	$6N_1 N_1' r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 6N_1 N_2 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 6(N_1 N_3 + N_3 N_1) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_2 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}') + 3N_3 N_2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') \equiv 0$
5,13	$6N_1 N_1' r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 6(N_1 N_2 + N_2 N_1) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_2 N_2' r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') + 6(N_1 N_3 + N_3 N_1) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3(N_2 N_3 + N_3 N_2) r_e' \sqrt{r_e r_e'} (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}') + 3N_3 N_3' r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') \equiv 0$
13,13	$6N_1^2 r_e r_e' (f_B + f_{BB} + f_{BB}' + 2f_{BB}'' + f_{BB}''') + 12N_1 N_2 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 3N_2^2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') + 12N_1 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (f_{B\phi} + f_{B\phi}' + f_{B\phi}'' + f_{B\phi}''') + 6N_2 N_3 r_e' \sqrt{r_e r_e'} (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}') + 3N_3^2 r_e' R_e (f_{\phi} + 2f_{\phi}') \equiv 0$

TABLEAU VIII

f_r	$= (1/3)(F_{1,1} + 2F_{7,7})$
f_{rr}	$= (1/3)(F_{1,1} - F_{7,7})$
$f_{rr'}$	$= (1/3)(F_{1,2} - F_{7,8})$
$f'_{rr'}$	$= (1/3)(F_{1,2} + 2F_{7,8})$
$f_{r''}$	$= (1/3)(F_{2,2} + 2F_{8,8})$
$f_{r''r''}$	$= (1/3)(F_{2,2} - F_{8,8})$
f_{rR}	$= F_{1,3}/\sqrt{3}$
$f_{r'R}$	$= F_{2,3}/\sqrt{3}$
f_R	$= F_{3,3}$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{1,4} + N_1^2 F_{1,5} + N_1^3 F_{1,13}) - (1/3\sqrt{2})F_{7,9} + 1/\sqrt{6}F_{7,10}$
$\sqrt{r_e r_e'} f'_{rB}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{1,4} + N_1^2 F_{1,5} + N_1^3 F_{1,13}) - (1/3\sqrt{2})F_{7,9} - (1/\sqrt{6})F_{7,10}$
$\sqrt{r_e r_e'} f''_{rB}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{1,4} + N_1^2 F_{1,5} + N_1^3 F_{1,13}) + (\sqrt{2}/3)F_{7,9}$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{r'B}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{2,4} + N_1^2 F_{2,5} + N_1^3 F_{2,13}) + (\sqrt{2}/3)F_{8,9}$
$\sqrt{r_e r_e'} f'_{r'B}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{2,4} + N_1^2 F_{2,5} + N_1^3 F_{2,13}) - (1/3\sqrt{2})F_{8,9} + 1/\sqrt{6}F_{8,10}$
$\sqrt{r_e r_e'} f''_{r'B}$	$= (1/\sqrt{3})(N_1^1 F_{2,4} + N_1^2 F_{2,5} + N_1^3 F_{2,13}) - (1/3\sqrt{2})F_{8,9} - (1/\sqrt{6})F_{8,10}$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{RB}$	$= N_1^1 F_{3,4} + N_1^2 F_{3,5} + N_1^3 F_{3,13}$
$r_e' r_e f_B$	$= N_1^2 F_{4,4} + 2N_1^1 N_1^2 F_{4,5} + 2N_1^1 N_1^3 F_{4,13} + N_1^2 F_{5,5} + 2N_1^1 N_1^2 F_{5,13} + (1/6)(F_{6,6} + 2F_{9,9} + 2F_{10,10}) + N_1^2 F_{13,13}$
$r_e' r_e f_{BB}$	$= N_1^2 F_{4,4} + 2N_1^1 N_1^2 F_{4,5} + 2N_1^1 N_1^3 F_{4,13} + N_1^2 F_{5,5} + 2N_1^1 N_1^2 F_{5,13} - (1/6)(F_{6,6} + F_{9,9} - F_{10,10}) - (1/\sqrt{3})F_{9,10} + N_1^2 F_{13,13}$
$r_e' r_e f''_{BB}$	$= N_1^2 F_{4,4} + 2N_1^1 N_1^2 F_{4,5} + 2N_1^1 N_1^3 F_{4,13} + N_1^2 F_{5,5} + 2N_1^1 N_1^2 F_{5,13} + (1/6)(-F_{6,6} + 2F_{9,9} - 2F_{10,10}) + N_1^2 F_{13,13}$
$r_e' r_e f_{BB}$	$= N_1^2 F_{4,4} + 2N_1^1 N_1^2 F_{4,5} + 2N_1^1 N_1^3 F_{4,13} + N_1^2 F_{5,5} + 2N_1^1 N_1^2 F_{5,13} + (1/6)(F_{6,6} - F_{9,9} - F_{10,10}) + N_1^2 F_{13,13}$
$r_e' r_e f''_{BB}$	$= N_1^2 F_{4,4} + 2N_1^1 N_1^2 F_{4,5} + 2N_1^1 N_1^3 F_{4,13} + N_1^2 F_{5,5} + 2N_1^1 N_1^2 F_{5,13} - (1/6)(F_{6,6} + F_{9,9} - F_{10,10}) + (1/3)F_{9,10} + N_1^2 F_{13,13}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}$	$= (1/\sqrt{3})(N_2^2 F_{1,5} + N_2^3 F_{1,13}) - (1/3)F_{7,11}$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r\phi}$	$= (1/\sqrt{3})(N_2^2 F_{1,5} + N_2^3 F_{1,13}) + (2/3)F_{7,11}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\phi}$	$= (1/\sqrt{3})(N_2^2 F_{2,5} + N_2^3 F_{2,13}) - (1/3)F_{8,11}$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r'\phi}$	$= (1/\sqrt{3})(N_2^2 F_{2,5} + N_2^3 F_{2,13}) + (2/3)F_{8,11}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$	$= N_2^2 F_{3,5} + N_2^3 F_{3,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{B\phi}$	$= N_1^1 N_2^2 F_{4,5} + N_1^1 N_2^3 F_{4,13} + N_1^2 N_2^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_2^2 + N_1^2 N_2^1)F_{5,13} - (1/3\sqrt{2})F_{9,11} + (1/\sqrt{6})F_{10,11} + N_1^1 N_2^2 F_{13,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f'_{B\phi}$	$= N_1^1 N_2^2 F_{4,5} + N_1^1 N_2^3 F_{4,13} + N_1^2 N_2^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_2^2 + N_1^2 N_2^1)F_{5,13} - (1/3\sqrt{2})F_{9,11} - (1/\sqrt{6})F_{10,11} + N_1^1 N_2^2 F_{13,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f''_{B\phi}$	$= N_1^1 N_2^2 F_{4,5} + N_1^1 N_2^3 F_{4,13} + N_1^2 N_2^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_2^2 + N_1^2 N_2^1)F_{5,13} + (\sqrt{2}/3)F_{9,11} + N_1^1 N_2^2 F_{13,13}$
$r_e R_e f_{\phi}$	$= N_2^2 F_{5,5} + 2N_2^1 N_2^2 F_{5,13} + (2/3)F_{11,11} + N_2^2 F_{13,13}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}$	$= N_2^2 F_{5,5} + 2N_2^1 N_2^2 F_{5,13} - (1/3)F_{11,11} + N_2^2 F_{13,13}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi'}$	$= (1/\sqrt{3})(N_3^1 F_{1,4} + N_3^2 F_{1,5} + N_3^3 F_{1,13}) - (1/3)F_{7,12}$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r\phi'}$	$= (1/\sqrt{3})(N_3^1 F_{1,4} + N_3^2 F_{1,5} + N_3^3 F_{1,13}) + (2/3)F_{7,12}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\phi'}$	$= (1/\sqrt{3})(N_3^1 F_{2,4} + N_3^2 F_{2,5} + N_3^3 F_{2,13}) - (1/3)F_{8,12}$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r'\phi'}$	$= (1/\sqrt{3})(N_3^1 F_{2,4} + N_3^2 F_{2,5} + N_3^3 F_{2,13}) + (2/3)F_{8,12}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi'}$	$= N_3^1 F_{3,4} + N_3^2 F_{3,5} + N_3^3 F_{3,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{B\phi'}$	$= N_1^1 N_3^1 F_{4,4} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{4,5} + (N_1^1 N_3^3 + N_1^2 N_3^2)F_{4,13} + N_1^1 N_3^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{5,13} + (\sqrt{2}/3)F_{9,12} + N_1^1 N_3^1 F_{13,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f'_{B\phi'}$	$= N_1^1 N_3^1 F_{4,4} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{4,5} + (N_1^1 N_3^3 + N_1^2 N_3^2)F_{4,13} + N_1^1 N_3^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{5,13} - (1/3\sqrt{2})F_{9,12} + (1/\sqrt{6})F_{10,12} + N_1^1 N_3^1 F_{13,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f''_{B\phi'}$	$= N_1^1 N_3^1 F_{4,4} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{4,5} + (N_1^1 N_3^3 + N_1^2 N_3^2)F_{4,13} + N_1^1 N_3^2 F_{5,5} + (N_1^1 N_3^2 + N_1^2 N_3^1)F_{5,13} - (1/3\sqrt{2})F_{9,12} - (1/\sqrt{6})F_{10,12} + N_1^1 N_3^1 F_{13,13}$
$R_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\phi'}$	$= N_2^1 N_3^2 F_{4,5} + N_2^1 N_3^3 F_{4,13} + N_2^2 N_3^2 F_{5,5} + (N_2^1 N_3^2 + N_2^2 N_3^1)F_{5,13} - (1/3)F_{11,12} + N_2^1 N_3^1 F_{13,13}$
$R_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\phi\phi'}$	$= N_2^1 N_3^2 F_{4,5} + N_2^1 N_3^3 F_{4,13} + N_2^2 N_3^2 F_{5,5} + (N_2^1 N_3^2 + N_2^2 N_3^1)F_{5,13} + (2/3)F_{11,12} + N_2^1 N_3^1 F_{13,13}$
$r_e' R_e f_{\phi'}$	$= N_3^1 F_{4,4} + 2N_3^1 N_3^2 F_{4,5} + 2N_3^1 N_3^3 F_{4,13} + N_3^2 F_{5,5} + 2N_3^1 N_3^2 F_{5,13} + (2/3)F_{12,12} + N_3^2 F_{13,13}$
$r_e' R_e f_{\phi'\phi'}$	$= N_3^1 F_{4,4} + 2N_3^1 N_3^2 F_{4,5} + 2N_3^1 N_3^3 F_{4,13} + N_3^2 F_{5,5} + 2N_3^1 N_3^2 F_{5,13} - (1/3)F_{12,12} + N_3^2 F_{13,13}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.J. Cyvin, Acta Polytech. Scand., t. 279, p. 1, (1960)
- [2] S. Mahmoudi et E. Wendling, Spectroscopy Letters, t. 10 (12), p. 947, (1977)
- [3] S. Mahmoudi et E. Wendling, Bull. Soc. Chim Belges (soumis pour publication)
- [4] E. Wendling et S. Mahmoudi, Bull. Soc. Chim. France p. 4248 (1970)
- [5] E. Wendling et S. Mahmoudi, Rev. Chim. Minérale, t. 7, p. 1007, (1970)
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Gram-Hill, New-York, (1955)

CHAPITRE III-4

BESTIMMUNG DER SYMMETRIEKOORDINATENMATRIX SOWIE DER G-, F- UND Σ -MATRIZEN

FÜR EIN KEILARTIGES MOLEKÜL XY_4Z_2W (C_{2v})

Ce chapitre a été soumis pour publication dans Zeitschrift für Naturforschung

Über eine Normalkoordinatenanalyse und über eine Schwingungsamplitudenberechnung an einem keilartigen Molekül XY_4Z_2W (C_{2v}) wurde bis jetzt in der Literatur nie berichtet. In der vorliegenden Arbeit, sollen nun die Symmetriekoordinatenmatrix sowie die in den Wilson'schen und Cyvin'schen Säkulargleichungen [1,6] vorkommenden G-, F- und Σ -Matrizen für ein solches keilartiges Molekül bestimmt werden. Diese Matrizen liegen der Rechnung aller Kraftkonstanten (f) sowie aller mittleren quadratischen Schwingungsamplituden (σ) des allgemeinen Valenzkraftsystems nach dem logarithmischen Schrittverfahren [4,5] zugrunde.

Die Bedeutung der verschiedenen Symbole geht aus unseren älteren Arbeiten [4,5] hervor.

Die Atomnumerierung und die Lage der inneren Koordinaten sind aus Abbildung zu ersehen.

Die Innerkoordinatenauswahl :

Für ein keilartiges XY_4Z_2W Molekül (C_{2v}), könnte man folgende Innerkoordinaten in Betracht nehmen :

- 4 Valenzbindungverzerrungskordinaten Δr
- 2 Valenzbindungverzerrungskordinaten $\Delta r'$
- 1 Valenzbindungverzerrungskordinate ΔR
- und höchstens 21 Valenzwinkelveränderungen.

Zusammen macht das also 28 Innerkoordinaten, die sich, aus Symmetriegründen, in 11 Gattungen unterteilen lassen :

- 4 Δr : $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4$;
- 2 $\Delta r'$: $\Delta r'_5, \Delta r'_6$;
- 1 ΔR : ΔR_7 ;
- 4 $\Delta \phi$: $\Delta \phi_{17}, \Delta \phi_{27}, \Delta \phi_{37}, \Delta \phi_{47}$;
- 4 $\Delta \alpha$: $\Delta \alpha_{25}, \Delta \alpha_{15}, \Delta \alpha_{46}, \Delta \alpha_{36}$;
- 4 $\Delta \beta$: $\Delta \beta_{16}, \Delta \beta_{26}, \Delta \beta_{35}, \Delta \beta_{45}$;
- 1 $\Delta \theta$: $\Delta \theta_{56}$;
- 2 $\Delta \delta$: $\Delta \delta_{57}, \Delta \delta_{67}$;
- 2 $\Delta \alpha'$: $\Delta \alpha'_{12}, \Delta \alpha'_{34}$;
- 2 $\Delta \beta'$: $\Delta \beta'_{13}, \Delta \beta'_{24}$;
- 2 $\Delta \theta'$: $\Delta \theta'_{14}, \Delta \theta'_{23}$.

In jeder Gattung, sind die Innerkoordinaten gleichgeltend.

Von diesen 28 Innerkoordinaten, sind aber nur 18 davon nötig, um die 3N-6 Normal-schwingungen des Moleküls XY_4Z_2W (C_{2v}) zu erklären.

In den Spalten 1 bis 12 der 1. Tabelle findet man Anzahl sowie Symmetrieklassen der Valenzbindungverzerrungs- sowie der Valenzwinkelveränderungsschwingungen. Anzahl und Symmetrieklassen der Normalschwingungen findet man in den Spalten 1 und 13.

Aus Tabelle I geht hervor, dass ausser den 7 Valenzbindungverzerrungskoodinaten, die Innerkoordinaten $4 \Delta\phi$, $4 \Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ unbedingt in Betracht genommen werden müssen, wenn man alle B_1 - und B_2 - Normalschwingungen erklären will. Im ganzen sind es also 19 Innerkoordinaten ($4 \Delta r$, $2 \Delta r'$, ΔR , $4 \Delta\phi$, $4 \Delta\alpha$ und $4 \Delta\beta$), die zu einer Redundanzbedingung (Redundanz = redundancy) der Symmetrieklasse A_2 führen.

Die gerade erwähnten 19 Innerkoordinaten führen zu symmetrischen G' -, F' - und Σ' - Matrizen, deren Glieder sich, wie in Tabelle II gezeigt wird, einordnen. Für die G' -Matrix, erhält man die Formelsätze der Tabelle III

(2. Spalte). Die 3. Spalte enthält die F' -Matrixgliedersymbole. μ_X , μ_Y , μ_Z und μ_W bedeuten die reziproken Massen von den Atomen X, Y, Z und W. Mit ρ und ρ' wird r_e/R_e und r_e/r'_e gemeint.

Um von den F' -Matrixgliedersymbolen zu denjenigen der Σ' -Matrix überzuschreiten, braucht man nur (a.f) (siehe letzte Spalte der Tabelle III) durch $[(1/a) \cdot \sigma]$ zu ersetzen, ohne jedoch die Indizes abzuändern.

Im allgemeinen Valenzkraftsystem, kommen also 56 Kraftkonstanten f und 56 mittlere quadratische Schwingungsamplituden σ vor, deren Bedeutung aus der Tabelle II hervorgeht.

Symmetriekoordinaten :

Für Symmetrieklassen A_1 , B_1 und B_2 , berechnet man die normalisierten Formelsätze der Tabelle IV nach der Gleichung (1) [6,3].

Für Symmetrieklasse A_1' , berechnet man, immer nach Gleichung (1), $n_{A_2} = 4$ Orthogonalsymmetriekoordinaten :

$$\begin{aligned} S(\Delta r) &= \Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4 \\ S(\Delta\phi) &= \Delta\phi_{17} - \Delta\phi_{27} + \Delta\phi_{37} - \Delta\phi_{47} \\ S(\Delta\alpha) &= \Delta\alpha_{25} - \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{46} - \Delta\alpha_{36} \\ S(\Delta\beta) &= \Delta\beta_{16} - \Delta\beta_{26} + \Delta\beta_{35} - \Delta\beta_{45} \end{aligned}$$

Die einzige A_1' -Redundanzsymmetriekoordinate, die wir berechnen müssen, muss eine Linearkombination von $S(\Delta\phi)$, $S(\Delta\alpha)$ und $S(\Delta\beta)$ sein. Die Gleichung (5) [3] führt in diesem Falle zu einem homogenen linearen Gleichungssystem von 19 Gleichungen für die $n_{A_2} = 3$ Unbekannten. Die einfachste Lösung lautet :

$$x_1 = 2\cos\delta\sin\phi/\sin\beta, \quad x_2 = -\sin\alpha/\sin\beta \quad \text{und} \quad x_3 = 1$$

Unter Anwendung von (3) [3], berechnet man die Redundanzsymmetriekoordinate $S_{19}(A_2)$ (Tabelle IV) nach :

$$S_{19}(A_2) = x_1 S(\Delta\phi) + x_2 S(\Delta\alpha) + S(\Delta\beta) = 0$$

Nach Normalisierung, lautet der Formelsatz :

$$S_{19}(A_2) = N_1 S(\Delta\phi) + N_2 S(\Delta\alpha) + N_3 S(\Delta\beta) = 0 \quad .$$

mit

$$N_1 = x_1 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 4}$$

$$N_2 = x_2 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 4}$$

$$N_3 = 1 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 4} \quad .$$

Von $S_{19}(A_2)$, $S(\Delta x)$, $S(\Delta\phi)$, $S(\Delta\alpha)$ und $S(\Delta\beta)$ ausgehend, kann man nach dem Gram-Schmidt-Verfahren 4 orthogonale Symmetriekoordinaten berechnen. Auf diese Weise erhält man, nach Normalisierung, die 4 Symmetriekoordinaten $S_7(A_2)$, $S_8(A_2)$, $S_9(A_2)$ und $S_{19}(A_2)$ (Siehe Tabelle IV) mit :

$$N'_1 = x_1 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 16x_1^2 x_2^2}$$

$$N'_2 = x_2 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 16x_1^2 x_2^2}$$

$$N'_3 = x_1 x_2 / \sqrt{4x_1^2 + 4x_2^2 + 16x_1^2 x_2^2}$$

$$N''_1 = a / \sqrt{4a^2 + 4b^2 + 4c^2}$$

$$N''_2 = b / \sqrt{4a^2 + 4b^2 + 4c^2}$$

$$N''_3 = c / \sqrt{4a^2 + 4b^2 + 4c^2}$$

und mit

$$a = x_1 (1 + 2x_2^2)$$

$$b = -x_2 (1 + 2x_1^2)$$

$$c = x_2^2 - x_1^2$$

Die Grundgleichung $G^* = UG'\tilde{U}$ führt dann zu einer blockierten Hauptdiagonalmatrix G^* . Von F' und Σ' ausgehend, berechnet man auf ähnlicher Weise die blockierten Hauptdiagonalmatrizen F^* und Σ^* . Die glieder der G^* -, F^* - und Σ^* -Matrizen ordnen sich, wie in Tabelle V gezeigt wird, ein.

Die Redundanzsymmetriekoordinate $S_{19}(A_2)$ verursacht die Nullglieder, die man unter dem Symbol 0^+ in der Tabelle V findet.

Für die G^* - und F^* -Matrizen erhalten wir die in den Tabellen III und VII angegebenen Formelsätze mit :

$$\cos \psi_{ijk} = (\cos i_k - \cos ij \cos jk) / (\sin ij \sin jk)$$

Die den Wilson'schen und Cyvin'schen Säkulargleichungen [1,6] zugrunde liegenden G-, F- und Σ -Matrizenglieder wurden als 18-reihige quadratische Untermatrix in der linken oberen Ecke der "Tabelle V" eingerahmt.

Für die F' -Matrix erhalten wir die Formelsätze in Tabelle VIIIA (es wird geraten die "Deblockierung" betreffende Anmerkung [2, Seite 953] durchzulesen).

Die Σ' -Matrixformelsätze erhält man, durch Ersetzung in Tabelle VIIIA von (a.f) durch $[(1/a) \cdot \sigma]$ und von F_{ij} durch $\Sigma_{i,j}$.

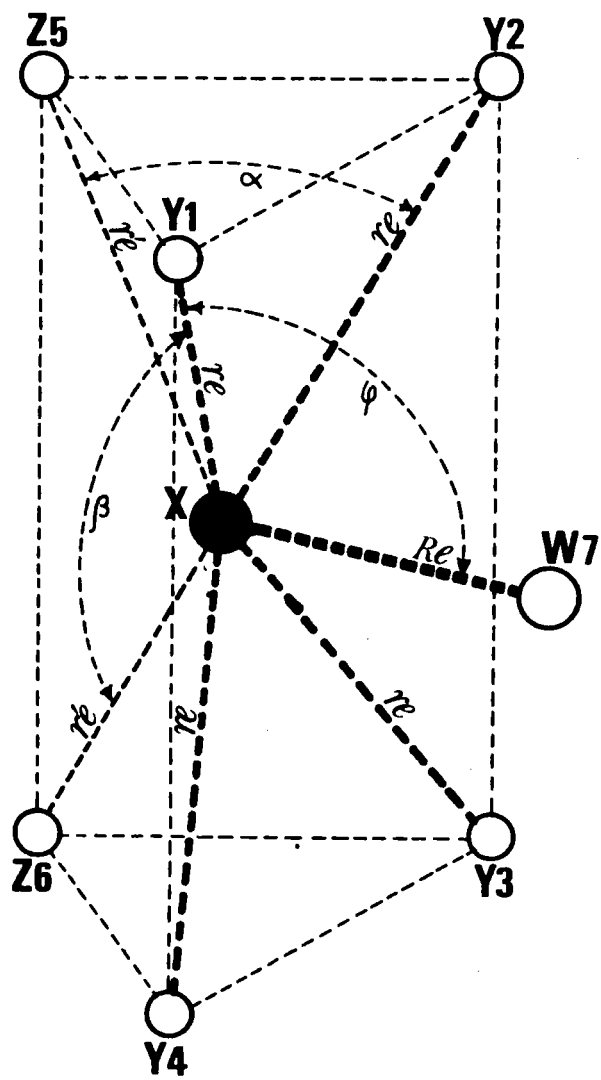


Abb.

TABELLE I

Normal- schwingungs- symmetrieklassen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Innerkoordinate	Δr	$\Delta r'$	ΔR	$\Delta \phi$	$\Delta \alpha$	$\Delta \beta$	$\Delta \theta$	$\Delta \delta$	$\Delta \alpha'$	$\Delta \beta'$	$\Delta \theta'$	Anzahl der Normalschwingungen	
													a	b
A_1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3
A_2		1	0	0	1	1	1	0	0	0	1	0	1	2
B_1		1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	1	1	3
B_2		1	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	2	3

a : Anzahl der Valenzbindungverzerrungsnormalschwingungen

b : Anzahl der Valenzwinkelveränderungsnormalschwingungen

TABELLE II

G'-, F'- und Σ' - Matrizen

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	$\Delta r'_5$	$\Delta r'_6$	ΔR_7	$\Delta \phi_{17}$	$\Delta \phi_{27}$	$\Delta \phi_{37}$	$\Delta \phi_{47}$	$\Delta \alpha_{25}$	$\Delta \alpha_{15}$	$\Delta \alpha_{46}$	$\Delta \alpha_{36}$	$\Delta \beta_{16}$	$\Delta \beta_{26}$	$\Delta \beta_{35}$	$\Delta \beta_{45}$
Δr_1	1	2	3	4	5	6	9	12	13	14	15	23	24	25	26	38	39	40	41
Δr_2		1	4	3	5	6	9	13	12	15	14	24	23	26	25	39	38	41	40
Δr_3			1	2	6	5	9	14	15	12	13	25	26	23	24	40	41	38	39
Δr_4				1	6	5	9	15	14	13	12	26	25	24	23	41	40	39	38
$\Delta r'_5$					7	8	10	16	16	17	17	27	27	28	28	42	42	43	43
$\Delta r'_6$						7	10	17	17	16	16	28	28	27	27	43	43	42	42
ΔR_7							11	18	18	18	18	29	29	29	29	44	44	44	44
$\Delta \phi_{17}$								19	20	21	22	30	31	32	33	45	46	47	48
$\Delta \phi_{27}$									19	22	21	31	30	33	32	46	45	48	47
$\Delta \phi_{37}$										19	20	32	33	30	31	47	48	45	46
$\Delta \phi_{47}$											19	33	32	31	30	48	47	46	45
$\Delta \alpha_{25}$												34	35	36	37	49	50	51	52
$\Delta \alpha_{15}$													34	37	36	50	49	52	51
$\Delta \alpha_{46}$														34	35	51	52	49	50
$\Delta \alpha_{36}$															34	52	51	50	49
$\Delta \beta_{16}$																53	54	55	56
$\Delta \beta_{26}$																	53	56	55
$\Delta \beta_{35}$																		53	54
$\Delta \beta_{45}$																			53

S Y M.

TABELLE III
Glieder der G'- und F'-Matrizen

1	$G_{rr} = u_Y + u_X$	f_r
2	$G_{rr'} = \cos \alpha' u_X$	$f_{rr'}$
3	$G_{rr''} = \cos \beta' u_X$	$f_{rr''}$
4	$G_{rr'''} = \cos \theta' u_X$	$f_{rr'''}$
5	$G_{rr'} = \cos \alpha u_X$	$f_{rr'}$
6	$G_{rr''} = \cos \beta u_X$	$f_{rr''}$
7	$G_{rr'} = u_Z + u_X$	$f_{r'}$
8	$G_{r'r'} = \cos \theta u_X$	$f_{r'r'}$
9	$G_{rR} = \cos \phi u_X$	f_{rR}
10	$G_{r'R} = \cos \delta u_X$	$f_{r'R}$
11	$G_R = u_W + u_X$	f_R
12	$G_{r\phi} = - (1/r_e \sin \phi) \rho \sin^2 \phi u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}$
13	$G_{r'\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \alpha' (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\phi}$
14	$G_{r''\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta' (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r''\phi}$
15	$G_{r'''\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \theta' (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'''\phi}$
16	$G_{r'\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\phi}$
17	$G_{r''\phi} = - (1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (\rho - \cos \phi)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r''\phi}$
18	$G_{R\phi} = - (1/r_e \sin \phi) \sin^2 \phi u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$
19	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \phi [u_Y + \rho^2 u_W + (1 + \rho^2 - 2\rho \cos \phi) u_X]$	$r_e R_e f_{\phi\phi}$
20	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \alpha' - \cos^2 \phi) u_W + [(\cos \alpha' - \cos^2 \phi)(\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] u_X \}$	$r_e R_e f_{\phi\phi}$
21	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \beta' - \cos^2 \phi) u_W + [(\cos \beta' - \cos^2 \phi)(\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] u_X \}$	$r_e R_e f_{\phi\phi}$
22	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \theta' - \cos^2 \phi) u_W + [(\cos \theta' - \cos^2 \phi)(\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] u_X \}$	$r_e R_e f_{\phi\phi}$
23	$G_{r\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) [\cos \alpha (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \alpha' (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\alpha}$
24	$G_{r'\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) \rho' \sin^2 \alpha u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\alpha}$
25	$G_{r''\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) [\cos \beta (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \beta' (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r''\alpha}$
26	$G_{r'''\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \theta' (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'''\alpha}$
27	$G_{r'\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) \sin^2 \alpha u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\alpha}$
28	$G_{r''\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \theta' (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r''\alpha}$
29	$G_{R\alpha} = - (1/r_e \sin \alpha) [\cos \delta (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \delta' (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{R\alpha}$
30	$G_{\phi\alpha} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \phi) [\cos \delta (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \delta' (\rho' - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \alpha' (\rho - \cos \phi) (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}$
31	$G_{\phi\alpha} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \phi) \{ (\cos \delta - \cos \alpha \cos \phi) u_Y + [(\cos \delta - \cos \alpha \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \rho \rho' \sin^2 \alpha \sin^2 \phi] u_X \}$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}$
32	$G_{\phi\alpha} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \phi) [\cos \delta (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \delta' (\rho' - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (\rho - \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \beta' (\rho - \cos \phi) (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}$
33	$G_{\phi\alpha} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \phi) [\cos \delta (1 - \rho \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \delta' (\rho' - \cos \alpha) (1 - \rho \cos \phi) + \cos \beta (\rho - \cos \phi) (1 - \rho' \cos \alpha) + \cos \beta' (\rho - \cos \phi) (\rho' - \cos \alpha)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha}$
34	$G_{\alpha} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha) \sin^2 \alpha [u_Y + \rho'^2 u_Z + (1 + \rho'^2 - 2\rho' \cos \alpha) u_X]$	$r_e R_e f_{\alpha}$
35	$G_{\alpha\alpha} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha) \rho'^2 (\cos \alpha' - \cos^2 \alpha) u_Z + [(\cos \alpha' - \cos^2 \alpha) (\rho' - \cos \alpha)^2 + \sin^4 \alpha] u_X$	$r_e R_e f_{\alpha\alpha}$
36	$G_{\alpha\alpha} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \alpha)^2 + 2 \cos \beta (1 - \rho' \cos \alpha) (\rho' - \cos \alpha) + \cos \beta' (\rho' - \cos \alpha)^2] u_X$	$r_e R_e f_{\alpha\alpha}$
37	$G_{\alpha\alpha} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \alpha)^2 + 2 \cos \beta (1 - \rho' \cos \alpha) (\rho' - \cos \alpha) + \cos \theta' (\rho' - \cos \alpha)^2] u_X$	$r_e R_e f_{\alpha\alpha}$
38	$G_{r\beta} = - (1/r_e \sin \beta) \rho' \sin^2 \beta u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\beta}$
39	$G_{r'\beta} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \beta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha' (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\beta}$
40	$G_{r''\beta} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \alpha (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \beta' (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r''\beta}$
41	$G_{r'''\beta} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \alpha (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \theta' (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'''\beta}$
42	$G_{r'\beta} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \theta (1 - \rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\beta}$

TABELLE III (Ende)

43	$G'_{r'B} = - (1/r_e \sin \beta) \sin^2 \beta u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f'_{r'B}$
44	$G'_{R\beta} = - (1/r_e \sin \beta) [\cos \delta (1-\rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)] u_X$	$\sqrt{r_e r_e'} f_{R\beta}$
45	$G'_{\phi\beta} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) \{ (\cos \delta - \cos \beta \cos \phi) u_Y + [(\cos \delta - \cos \beta \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \rho \rho' \sin^2 \beta \sin^2 \phi] u_X \}$	$r_e \sqrt{r_e' R_e} f'_{\phi\beta}$
46	$G'_{\phi\beta} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) [\cos \delta (1-\rho \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)(1-\rho \cos \phi) + \cos \beta (\rho - \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \alpha' (\rho - \cos \phi)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e' R_e} f'_{\phi\beta}$
47	$G''_{\phi\beta} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) [\cos \delta (1-\rho \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)(1-\rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \beta' (\rho - \cos \phi)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e' R_e} f''_{\phi\beta}$
48	$G'''_{\phi\beta} = (1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) [\cos \delta (1-\rho \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \phi (\rho' - \cos \beta)(1-\rho \cos \phi) + \cos \alpha (\rho - \cos \phi)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \theta' (\rho - \cos \phi)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e \sqrt{r_e' R_e} f'''_{\phi\beta}$
49	$G_{\alpha\beta} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \beta) [\cos \theta (1-\rho' \cos \alpha)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)(1-\rho' \cos \alpha) + \cos \beta (\rho' - \cos \alpha)(1-\rho' \cos \beta) + \cos \alpha' (\rho' - \cos \alpha)(\rho' - \cos \beta)] u_X$	$r_e r_e' f_{\alpha\beta}$
50	$G'_{\alpha\beta} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \beta) \{ (\cos \theta - \cos \alpha \cos \beta) u_Y + [(\cos \theta - \cos \alpha \cos \beta)(1-\rho' \cos \beta)(1-\rho' \cos \alpha) + \rho'^2 \sin^2 \beta \sin^2 \alpha] u_X \}$	$r_e r_e' f'_{\alpha\beta}$
51	$G''_{\alpha\beta} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \beta) \{ \rho'^2 (\cos \theta' - \cos \alpha \cos \beta) u_Z + [(\cos \theta' - \cos \alpha \cos \beta)(\rho' - \cos \beta)(\rho' - \cos \alpha) + \sin^2 \beta \sin^2 \alpha] u_X \}$	$r_e r_e' f''_{\alpha\beta}$
52	$G'''_{\alpha\beta} = (1/r_e^2 \sin \alpha \sin \beta) \{ \rho'^2 (\cos \beta' - \cos \alpha \cos \beta) u_Z + [(\cos \beta' - \cos \alpha \cos \beta)(\rho' - \cos \beta)(\rho' - \cos \alpha) + \sin^2 \beta \sin^2 \alpha] u_X \}$	$r_e r_e' f'''_{\alpha\beta}$
53	$G_{\beta} = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) \sin^2 \beta [u_Y + \rho'^2 u_Z + (1+\rho'^2 - 2\rho' \cos \beta) u_X]$	$r_e r_e' f_{\beta}$
54	$G_{\beta\beta} = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) \{ \rho'^2 (\cos \alpha' - \cos^2 \beta) u_Z + [(\cos \alpha' - \cos^2 \beta)(\rho' - \cos \beta)^2 + \sin^4 \beta] u_X \}$	$r_e r_e' f_{\beta\beta}$
55	$G'_{\beta\beta} = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) [\cos \theta (1-\rho' \cos \beta)^2 + 2 \cos \alpha (1-\rho' \cos \beta)(\rho' - \cos \beta) + \cos \beta' (\rho' - \cos \beta)^2] u_X$	$r_e r_e' f'_{\beta\beta}$
56	$G''_{\beta\beta} = (1/r_e^2 \sin^2 \beta) [\cos \theta (1-\rho' \cos \beta)^2 + 2 \cos \alpha (1-\rho' \cos \beta)(\rho' - \cos \beta) + \cos \theta' (\rho' - \cos \beta)^2] u_X$	$r_e r_e' f''_{\beta\beta}$

TABELLE IV

U-Matrix

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	$\Delta r'_5$	$\Delta r'_6$	ΔR_7	$\Delta \phi_{17}$	$\Delta \phi_{27}$	$\Delta \phi_{37}$	$\Delta \phi_{47}$	$\Delta \alpha_{25}$	$\Delta \alpha_{15}$	$\Delta \alpha_{46}$	$\Delta \alpha_{36}$	$\Delta \beta_{16}$	$\Delta \beta_{26}$	$\Delta \beta_{35}$	$\Delta \beta_{45}$
$S_1(A_1)$	1/2	1/2	1/2	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A_1)$	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_3(A_1)$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_4(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_5(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	0	0	0	0
$S_6(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2
$S_7(A_2)$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_8(A_2)$	0	0	0	0	0	0	0	$-N'_2$	N'_2	$-N'_2$	N'_2	$-N'_1$	N'_1	$-N'_1$	N'_1	$2N'_3$	$-2N'_3$	$2N'_3$	$-2N'_3$
$S_9(A_2)$	0	0	0	0	0	0	0	N''_1	$-N''_1$	N''_1	$-N''_1$	N''_2	$-N''_2$	N''_2	$-N''_2$	N''_3	$-N''_3$	N''_3	$-N''_3$
$S_{10}(B_1)$	1/2	-1/2	-1/2	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{11}(B_1)$	0	0	0	0	0	0	0	1/2	-1/2	-1/2	1/2	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{12}(B_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	-1/2	-1/2	1/2	0	0	0	0
$S_{13}(B_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	-1/2	-1/2	1/2
$S_{14}(B_2)$	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{15}(B_2)$	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{16}(B_2)$	0	0	0	0	0	0	0	1/2	+1/2	-1/2	-1/2	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{17}(B_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	0	0
$S_{18}(B_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2	1/2	-1/2	-1/2
$S_{19}(A_2)$	0	0	0	0	0	0	0	N_1	$-N_1$	N_1	$-N_1$	N_2	$-N_2$	N_2	$-N_2$	N_3	$-N_3$	N_3	$-N_3$

G^* -, F^* - und Σ^* -Matrizen

S Y M.

TABELLE VI
Glieder der G^* -Matrix

1,1	$(1+\cos\alpha'+\cos\beta'+\cos\theta')\mu_X+\mu_Y$
1,2	$\sqrt{2}(\cos\alpha+\cos\beta)\mu_X$
1,3	$2\cos\phi\mu_X$
1,4	$-(1/r_e \sin\phi)[\rho \sin^2\phi+3\cos\phi(1-\rho\cos\phi)+(\rho-\cos\phi)(\cos\alpha'+\cos\beta'+\cos\theta')] \mu_X$
1,5	$-(1/r_e \sin\alpha)[\rho' \sin^2\alpha+(\cos\alpha+2\cos\beta)(1-\rho' \cos\alpha)+(\rho'-\cos\alpha)(\cos\alpha'+\cos\beta'+\cos\theta')] \mu_X$
1,6	$-(1/r_e \sin\beta)[\rho' \sin^2\beta+(\cos\beta+2\cos\alpha)(1-\rho' \cos\beta)+(\rho'-\cos\beta)(\cos\alpha'+\cos\beta'+\cos\theta')] \mu_X$
2,2	$(1+\cos\theta)\mu_X+\mu_Z$
2,3	$\sqrt{2}\cos\delta\mu_X$
2,4	$-(2/\sqrt{2}/r_e \sin\phi)\sin^2\phi\cos\delta\mu_X$
2,5	$-(2/\sqrt{2}/r_e \sin\alpha)\cos\delta[\cos\delta(1-\rho' \cos\alpha)+\cos\phi(\rho'-\cos\alpha)] \mu_X$
2,6	$-(2/\sqrt{2}/r_e \sin\beta)\cos\delta[\cos\delta(1-\rho' \cos\beta)+\cos\phi(\rho'-\cos\beta)] \mu_X$
3,3	$\mu_X+\mu_W$
3,4	$-(2/r_e \sin\phi)\sin^2\phi\mu_X$
3,5	$-(2/r_e \sin\alpha)[\cos\delta(1-\rho' \cos\alpha)+\cos\phi(\rho'-\cos\alpha)] \mu_X$
3,6	$-(2/r_e \sin\beta)[\cos\delta(1-\rho' \cos\beta)+\cos\phi(\rho'-\cos\beta)] \mu_X$
4,4	$(1/r_e^2)(4\sin^2\phi\mu_X+\mu_Y)$
4,5	$(1/r_e^2 \sin\alpha \sin\phi)\{(\cos\delta-\cos\alpha\cos\phi)\mu_Y+[4\cos\delta \sin^2\phi(1-\rho' \cos\alpha)+2\cos\phi(1-\cos\beta')(\rho'-\cos\alpha)] \mu_X\}$
4,6	$(1/r_e^2 \sin\beta \sin\phi)\{(\cos\delta-\cos\beta\cos\phi)\mu_Y+[4\cos\delta \sin^2\phi(1-\rho' \cos\beta)+2\cos\phi(1-\cos\alpha')(\rho'-\cos\beta)] \mu_X\}$
5,5	$(1/r_e^2 \sin^2\alpha)(\sin^2\alpha\mu_Y+\rho'^2(1-2\cos^2\alpha+\cos\alpha')\mu_Z+2[(\rho'-\cos\alpha')^2(\sin^2\alpha+\cos\beta')+\sin^4\alpha$ $+ \cos\theta(1-\rho' \cos\alpha)^2+2\cos\beta(1-\rho' \cos\alpha)(\rho'-\cos\alpha)] \mu_X)$
5,6	$(1/r_e^2 \sin\alpha \sin\beta)\{(\cos\theta-\cos\alpha\cos\beta)\mu_Y+\rho'^2(\cos\theta'+\cos\beta'-2\cos\alpha\cos\beta)\mu_Z+4[\rho' \cos\phi\cos\delta(2\cos\alpha\cos\beta-\cos\theta-\cos\beta')$ $+ \cos^2\delta(\sin^2\phi+\rho'^2\cos\alpha\cos\beta-\rho'^2\cos^2\phi)+\cos^2\phi(\rho'^2\sin^2\delta+\cos\alpha\cos\beta-\cos^2\delta)] \mu_X\}$
6,6	$(1/r_e^2 \sin^2\beta)(\sin^2\beta\mu_Y+\rho'^2(1-2\cos^2\beta+\cos\alpha')\mu_Z+2[(\rho'-\cos\beta)^2(\sin^2\beta+\cos\alpha')+\sin^4\beta$ $+ \cos\theta(1-\rho' \cos\beta)^2+2\cos\alpha(1-\rho' \cos\beta)(\rho'-\cos\beta)] \mu_X)$
7,7	μ_Y
7,8	0
7,9	0
8,8	$(4/r_e^2)\{(1/4-2N'_1N'_2\cos\psi_{517}-4N'_2N'_3\cos\psi_{617}+4N'_1N'_3\cos\psi_{516})\mu_Y+\rho'^2(1-\cos\alpha')(N'_1/\sin\alpha-2N'_3/\sin\beta)^2\mu_Z\}$
8,9	$(4/r_e^2)\{(-N'_2N''_1-N'_1N''_2+2N'_3N''_3+(N'_1N''_1+N'_2N''_2)\cos\psi_{517}+(2N'_3N''_1-N'_1N''_3)\cos\psi_{617}-(2N'_3N''_2-N'_2N''_3)\cos\psi_{516})\mu_Y$ $+ \rho'^2(1-\cos\alpha')(2N'_3/\sin\beta-N'_1/\sin\alpha)(N''_2/\sin\alpha+N''_3/\sin\beta)\mu_Z\}$
9,9	$(4/r_e^2)\{2(1/8-N''_1N''_2\cos\psi_{517}+N''_1N''_3\cos\psi_{617}-N''_2N''_3\cos\psi_{516})\mu_Y+\rho'^2(1-\cos\alpha')(N''_2/\sin\alpha+N''_3/\sin\beta)^2\mu_Z\}$
10,10	$2(1-\cos\alpha')\mu_X+\mu_Y$
10,11	$-(2/r_e \sin\phi)(\rho-\cos\phi)(1-\cos\alpha')\mu_X$
10,12	$(2/r_e \sin\alpha)(\rho'-\cos\alpha)(1-\cos\alpha')\mu_X$
10,13	$-(2/r_e \sin\beta)(\rho'-\cos\beta)(1-\cos\alpha')\mu_X$
11,11	$(1/r_e^2 \sin^2\phi)[\sin^2\phi\mu_Y+2\rho^2(1-\cos\alpha')\mu_W+2(\rho-\cos\phi)^2(1-\cos\alpha')\mu_X]$
11,12	$-(1/r_e^2 \sin\alpha \sin\phi)[(\cos\delta-\cos\alpha\cos\phi)\mu_Y+2(\rho'-\cos\alpha)(\rho-\cos\phi)(1-\cos\alpha')\mu_X]$
11,13	$(1/r_e^2 \sin\beta \sin\phi)[(\cos\delta-\cos\beta\cos\phi)\mu_Y+2(\rho'-\cos\beta)(\rho-\cos\phi)(1-\cos\alpha')\mu_X]$
12,12	$(1/r_e^2 \sin^2\alpha)[\sin^2\alpha\mu_Y+\rho'^2(1-\cos\alpha')\mu_Z+2(\rho'-\cos\alpha)^2(1-\cos\alpha')\mu_X]$
12,13	$-(1/r_e^2 \sin\alpha \sin\beta)[(\cos\theta-\cos\alpha\cos\beta)\mu_Y+\rho'^2(1-\cos\alpha')\mu_Z+2(\rho'-\cos\alpha)(\rho'-\cos\beta)(1-\cos\alpha')\mu_X]$
13,13	$(1/r_e^2 \sin^2\beta)[\sin^2\beta\mu_Y+\rho'^2(1-\cos\alpha')\mu_Z+2(\rho'-\cos\beta)^2(1-\cos\alpha')\mu_X]$
14,14	$2(\cos\alpha'-\cos\beta')\mu_X+\mu_Y$
14,15	$\sqrt{2}(\cos\alpha-\cos\beta)\mu_X$

TABELLE VI (Ende)

14,16	$-(2/r_e \sin \phi)(\rho - \cos \phi)(1 - \cos \theta') \mu_X$
14,17	$-(2/r_e \sin \alpha) [\rho' \sin^2 \alpha - \cos \beta (1 - \rho' \cos \alpha) - \cos \theta' (\rho' - \cos \alpha)] \mu_X$
14,18	$-(2/r_e \sin \beta) [\rho' \sin^2 \beta - \cos \alpha (1 - \rho' \cos \beta) - \cos \theta' (\rho' - \cos \beta)] \mu_X$
15,15	$(1 - \cos \theta) \mu_X + \mu_Z$
15,16	$-(\sqrt{2}/r_e \sin \phi)(\rho - \cos \phi)(\cos \alpha - \cos \beta) \mu_X$
15,17	$-(\sqrt{2}/r_e \sin \alpha) [\sin^2 \alpha - \cos \theta (1 - \rho' \cos \alpha) - \cos \beta (\rho' - \cos \alpha)] \mu_X$
15,18	$(\sqrt{2}/r_e \sin \beta) [\sin^2 \beta - \cos \theta (1 - \rho' \cos \beta) - \cos \alpha (\rho' - \cos \beta)] \mu_X$
16,16	$(1/r_e^2 \sin^2 \phi) [\sin^2 \phi \mu_Y + 2\rho'^2 (1 - \cos \theta') \mu_W + 2(\rho - \cos \phi)^2 (1 - \cos \theta') \mu_X]$
16,17	$(1/r_e^2 \sin \alpha \sin \phi) \{ (\cos \delta - \cos \alpha \cos \phi) \mu_Y + 2(\cos \phi - \rho) [\rho' (\cos \theta' - \sin^2 \alpha - \cos \alpha \cos \beta) + \cos \beta - \cos \alpha \cos \theta'] \mu_X \}$
16,18	$(1/r_e^2 \sin \beta \sin \phi) \{ (\cos \delta - \cos \beta \cos \phi) \mu_Y + 2(\cos \phi - \rho) [\rho' (\cos \theta' - \sin^2 \beta - \cos \alpha \cos \beta) + \cos \alpha - \cos \beta \cos \theta'] \mu_X \}$
17,17	$(1/r_e^2 \sin^2 \alpha) \{ \sin^2 \alpha \mu_Y + \rho'^2 (1 - 2\cos^2 \alpha + \cos \alpha') \mu_Z + 2[\rho' (\sin^2 \alpha - \cos \theta') (\rho' - 2\cos \alpha) + \rho' \cos \alpha \cos \theta (2 - \rho' \cos \alpha) + 2\cos \beta (\rho' - \cos \alpha) (\rho' \cos \alpha - 1) - \cos^2 \alpha (1 - \cos \theta') - \cos \theta + 1] \mu_X \}$
17,18	$(1/r_e^2 \sin \alpha \sin \beta) \{ (\cos \theta - \cos \alpha \cos \beta) \mu_Y - \rho'^2 (\cos \theta' + \cos \beta' - 2\cos \alpha \cos \beta) \mu_Z + 2[\rho' (\cos \theta' - \cos \theta) (\cos \alpha + \cos \beta) + (\cos \alpha - \cos \beta)^2 (1 - \rho'^2) - (1 - \cos \theta) (1 + \rho'^2 \cos \alpha \cos \beta) + (1 - \cos \theta') (\rho'^2 + \cos \alpha \cos \beta)] \mu_X \}$
18,18	$(1/r_e^2 \sin^2 \beta) \{ \sin^2 \beta \mu_Y + \rho'^2 (1 - 2\cos^2 \beta + \cos \alpha') \mu_Z + 2[-\cos \theta (1 - \rho' \cos \beta)^2 - \cos \theta' (\rho' - \cos \beta)^2 + \sin^2 \beta (1 + \rho'^2 - 2\rho' \cos \beta) - 2\cos \alpha (\rho' - \cos \beta) (1 - \rho' \cos \beta)] \mu_X \}$

TABELLE VII

Glieder der F^4 -Matrix

1,1	$f_r + f_{rr} + f'_{rr} + f''_{rr}$
1,2	$\sqrt{2} (f_{rr'} + f'_{rr'})$
1,3	$2 f_{rR}$
1,4	$\sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} + f'_{r\phi} + f''_{r\phi} + f'''_{r\phi})$
1,5	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} + f'_{ra} + f''_{ra} + f'''_{ra})$
1,6	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{r\beta} + f'_{r\beta} + f''_{r\beta} + f'''_{r\beta})$
2,2	$f_{r'} + f_{r'r'}$
2,3	$\sqrt{2} f_{r'R}$
2,4	$\sqrt{2} \sqrt{r_e R_e} (f_{r'\phi} + f'_{r'\phi})$
2,5	$\sqrt{2} \sqrt{r_e r_e'} (f_{r'a} + f'_{r'a})$
2,6	$\sqrt{2} \sqrt{r_e r_e'} (f_{r'\beta} + f'_{r'\beta})$
3,3	f_R
3,4	$2 \sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$
3,5	$2 \sqrt{r_e r_e'} f_{Ra}$
3,6	$2 \sqrt{r_e r_e'} f_{R\beta}$
4,4	$r_e R_e (f_\phi + f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} + f''_{\phi\phi})$
4,5	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} + f'_{\phi a} + f''_{\phi a} + f'''_{\phi a})$
4,6	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi\beta} + f'_{\phi\beta} + f''_{\phi\beta} + f'''_{\phi\beta})$
5,5	$r_e r_e' (f_\alpha + f_{\alpha\alpha} + f'_{\alpha\alpha} + f''_{\alpha\alpha})$
5,6	$r_e r_e' (f_{\alpha\beta} + f'_{\alpha\beta} + f''_{\alpha\beta} + f'''_{\alpha\beta})$
6,6	$r_e r_e' (f_\beta + f_{\beta\beta} + f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta})$
7,7	$f_r - f_{rr} + f'_{rr} - f''_{rr}$
7,8	$- 2N_1^2 \sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} - f'_{r\phi} + f''_{r\phi} - f'''_{r\phi}) - 2N_1^2 \sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} - f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) + 4N_3^2 \sqrt{r_e r_e'} (f_{r\beta} - f'_{r\beta} + f''_{r\beta} - f'''_{r\beta})$
7,9	$2N_1^2 \sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} - f'_{r\phi} + f''_{r\phi} - f'''_{r\phi}) + 2N_2^2 \sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} - f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) + 2N_3^2 \sqrt{r_e r_e'} (f_{r\beta} - f'_{r\beta} + f''_{r\beta} - f'''_{r\beta})$
8,8	$4N_1^2 r_e R_e (f_\phi - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) + 8N_1^2 r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a}) + 4N_1^2 r_e r_e' (f_\alpha - f_{\alpha\alpha} + f'_{\alpha\alpha} - f''_{\alpha\alpha})$
8,9	$- 16N_1^2 N_3^2 r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi\beta} - f'_{\phi\beta} + f''_{\phi\beta} - f'''_{\phi\beta}) - 16N_1^2 N_3^2 r_e r_e' (f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} + f''_{\alpha\beta} - f'''_{\alpha\beta}) + 16N_3^2 r_e r_e' (f_\beta - f_{\beta\beta} + f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$
8,9	$- 4N_2^2 N_1^2 r_e R_e (f_\phi - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) - 4(N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2) r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a})$
8,9	$- 4N_1^2 N_2^2 r_e r_e' (f_\alpha - f_{\alpha\alpha} + f'_{\alpha\alpha} - f''_{\alpha\alpha}) + 4(2N_3^2 N_1^2 - N_2^2 N_3^2) r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi\beta} - f'_{\phi\beta} + f''_{\phi\beta} - f'''_{\phi\beta})$
8,9	$+ 4(2N_3^2 N_2^2 - N_1^2 N_3^2) r_e r_e' (f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} + f''_{\alpha\beta} - f'''_{\alpha\beta}) + 8N_3^2 N_3^2 r_e r_e' (f_\beta - f_{\beta\beta} + f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$
9,9	$4N_1^2 r_e R_e (f_\phi - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) + 8N_1^2 N_2^2 r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a}) + 4N_2^2 r_e r_e' (f_\alpha - f_{\alpha\alpha} + f'_{\alpha\alpha} - f''_{\alpha\alpha})$
9,9	$+ 8N_1^2 N_3^2 r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi\beta} - f'_{\phi\beta} + f''_{\phi\beta} - f'''_{\phi\beta}) + 8N_2^2 N_3^2 r_e r_e' (f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} + f''_{\alpha\beta} - f'''_{\alpha\beta}) + 4N_3^2 r_e r_e' (f_\beta - f_{\beta\beta} + f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$
10,10	$f_r - f_{rr} - f'_{rr} + f''_{rr}$
10,11	$\sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} - f'_{r\phi} - f''_{r\phi} + f'''_{r\phi})$
10,12	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} - f'_{ra} - f''_{ra} + f'''_{ra})$
10,13	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{r\beta} - f'_{r\beta} - f''_{r\beta} + f'''_{r\beta})$
11,11	$r_e R_e (f_\phi - f_{\phi\phi} - f'_{\phi\phi} + f''_{\phi\phi})$
11,12	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} - f''_{\phi a} + f'''_{\phi a})$
11,13	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi\beta} - f'_{\phi\beta} - f''_{\phi\beta} + f'''_{\phi\beta})$
12,12	$r_e r_e' (f_\alpha - f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha} + f''_{\alpha\alpha})$
12,13	$r_e r_e' (f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} - f''_{\alpha\beta} + f'''_{\alpha\beta})$
13,13	$r_e r_e' (f_\beta - f_{\beta\beta} - f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta})$
14,14	$f_r + f_{rr} - f'_{rr} - f''_{rr}$
14,15	$\sqrt{2} (f_{rr'} - f'_{rr'})$
14,16	$\sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} + f'_{r\phi} - f''_{r\phi} - f'''_{r\phi})$

TABELLE VII (Ende)

14,17	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} + f'_{ra} - f''_{ra} - f'''_{ra})$
14,18	$\sqrt{r_e r_e'} (f_{rb} + f'_{rb} - f''_{rb} - f'''_{rb})$
15,15	$f_{r'} - f_{r'r'}$
15,16	$\sqrt{2} \sqrt{r_e R_e} (f_{r'\phi} - f'_{r'\phi})$
15,17	$\sqrt{2} \sqrt{r_e r_e'} (f_{r'a} - f'_{r'a})$
15,18	$\sqrt{2} \sqrt{r_e r_e'} (f_{r'b} - f'_{r'b})$
16,16	$r_e R_e (f_{\phi} + f_{\phi\phi} - f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi})$
16,17	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} + f'_{\phi a} - f''_{\phi a} - f'''_{\phi a})$
16,18	$r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi b} + f'_{\phi b} - f''_{\phi b} - f'''_{\phi b})$
17,17	$r_e r_e' (f_a + f_{aa} - f'_{aa} - f''_{aa})$
17,18	$r_e r_e' (f_{ab} + f'_{ab} - f''_{ab} - f'''_{ab})$
18,18	$r_e r_e' (f_b + f_{bb} - f'_{bb} - f''_{bb})$
7,19	$2N_1 \sqrt{r_e R_e} (f_{r\phi} - f'_{r\phi} + f''_{r\phi} - f'''_{r\phi}) + 2N_2 \sqrt{r_e r_e'} (f_{ra} - f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) + 2N_3 \sqrt{r_e r_e'} (f_{rb} - f'_{rb} + f''_{rb} - f'''_{rb}) \equiv 0$
8,19	$-4N_1 N_2' r_e R_e (f_{\phi} - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) - 4(N_1 N_1' + N_2 N_2') r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a})$ $-4N_2 N_1' r_e r_e' (f_a - f_{aa} + f'_{aa} - f''_{aa}) + 4(2N_1 N_3' - N_3 N_2') r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi b} - f'_{\phi b} + f''_{\phi b} - f'''_{\phi b})$ $+ 4(2N_2 N_3' - N_3 N_1') r_e r_e' (f_{ab} - f'_{ab} + f''_{ab} - f'''_{ab}) + 8N_3 N_3' r_e r_e' (f_b - f_{bb} + f'_{bb} - f''_{bb}) \equiv 0$
9,19	$4N_1 N_1' r_e R_e (f_{\phi} - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) + 4(N_1 N_2'' + N_2 N_1'') r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a})$ $+ 4N_2 N_2' r_e r_e' (f_a - f_{aa} + f'_{aa} - f''_{aa}) + 4(N_1 N_3'' + N_3 N_1'') r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi b} - f'_{\phi b} + f''_{\phi b} - f'''_{\phi b})$ $+ 4(N_2 N_3'' + N_3 N_2'') r_e r_e' (f_{ab} - f'_{ab} + f''_{ab} - f'''_{ab}) + 4N_3 N_3' r_e r_e' (f_b - f_{bb} + f'_{bb} - f''_{bb}) \equiv 0$
19,19	$4N_1^2 r_e R_e (f_{\phi} - f_{\phi\phi} + f'_{\phi\phi} - f''_{\phi\phi}) + 8N_1 N_2' r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi a} - f'_{\phi a} + f''_{\phi a} - f'''_{\phi a}) + 4N_2^2 r_e r_e' (f_a - f_{aa} + f'_{aa} - f''_{aa})$ $+ 8N_1 N_3' r_e \sqrt{r_e' R_e} (f_{\phi b} - f'_{\phi b} + f''_{\phi b} - f'''_{\phi b}) + 8N_2 N_3' r_e r_e' (f_{ab} - f'_{ab} + f''_{ab} - f'''_{ab}) + 4N_3^2 r_e r_e' (f_b - f_{bb} + f'_{bb} - f''_{bb}) \equiv 0$

TABELLE VIII

f_r	$= (1/4) (F_{1,1} + F_{7,7} + F_{10,10} + F_{14,14})$
f_{rr}	$= (1/4) (F_{1,1} - F_{7,7} - F_{10,10} + F_{14,14})$
f'_{rr}	$= (1/4) (F_{1,1} + F_{7,7} - F_{10,10} - F_{14,14})$
f''_{rr}	$= (1/4) (F_{1,1} - F_{7,7} + F_{10,10} - F_{14,14})$
$f_{rr'}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{1,2} + F_{14,15})$
$f'_{rr'}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{1,2} - F_{14,15})$
$f_{r'}$	$= (1/2) (F_{2,2} + F_{15,15})$
$f_{r'r'}$	$= (1/2) (F_{2,2} - F_{15,15})$
f_{rR}	$= (1/2) F_{1,3}$
$f_{r'R}$	$= (1/\sqrt{2}) F_{2,3}$
f_R	$= F_{3,3}$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}$	$= (1/4) (F_{1,4} - 2N_2^2 F_{7,8} + 2N_1^2 F_{7,9} + 2N_1 F_{7,19} + F_{10,11} + F_{14,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r\phi}$	$= (1/4) (F_{1,4} + 2N_2^2 F_{7,8} - 2N_1^2 F_{7,9} - 2N_1 F_{7,19} - F_{10,11} + F_{14,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f''_{r\phi}$	$= (1/4) (F_{1,4} - 2N_2^2 F_{7,8} + 2N_1^2 F_{7,9} + 2N_1 F_{7,19} - F_{10,11} - F_{14,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f'''_{r\phi}$	$= (1/4) (F_{1,4} + 2N_2^2 F_{7,8} - 2N_1^2 F_{7,9} - 2N_1 F_{7,19} + F_{10,11} - F_{14,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f_{r'\phi}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,4} + F_{15,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f'_{r'\phi}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,4} - F_{15,16})$
$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$	$= (1/2) F_{3,4}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}$	$= (1/4) (F_{4,4} + 4N_2^2 F_{8,8} - 8N_2^2 N_1^2 F_{8,9} - 8N_1^2 N_2^2 F_{8,19} + 4N_1^2 F_{9,9} + 8N_1 N_1^2 F_{9,19} + F_{11,11} + F_{16,16} + 4N_1^2 F_{19,19})$
$r_e R_e f'_{\phi\phi}$	$= (1/4) (F_{4,4} - 4N_2^2 F_{8,8} + 8N_2^2 N_1^2 F_{8,9} + 8N_1^2 N_2^2 F_{8,19} - 4N_1^2 F_{9,9} - 8N_1 N_1^2 F_{9,19} - F_{11,11} + F_{16,16} - 4N_1^2 F_{19,19})$
$r_e R_e f''_{\phi\phi}$	$= (1/4) (F_{4,4} + 4N_2^2 F_{8,8} - 8N_2^2 N_1^2 F_{8,9} - 8N_1^2 N_2^2 F_{8,19} + 4N_1^2 F_{9,9} + 8N_1 N_1^2 F_{9,19} - F_{11,11} - F_{16,16} + 4N_1^2 F_{19,19})$
$r_e R_e f'''_{\phi\phi}$	$= (1/4) (F_{4,4} - 4N_2^2 F_{8,8} + 8N_2^2 N_1^2 F_{8,9} + 8N_1^2 N_2^2 F_{8,19} - 4N_1^2 F_{9,9} - 8N_1 N_1^2 F_{9,19} + F_{11,11} - F_{16,16} - 4N_1^2 F_{19,19})$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{r\alpha}$	$= (1/4) (F_{1,5} - 2N_1^2 F_{7,8} + 2N_2^2 F_{7,9} + 2N_2 F_{7,19} + F_{10,12} + F_{14,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f'_{r\alpha}$	$= (1/4) (F_{1,5} + 2N_1^2 F_{7,8} - 2N_2^2 F_{7,9} - 2N_2 F_{7,19} - F_{10,12} + F_{14,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f''_{r\alpha}$	$= (1/4) (F_{1,5} - 2N_1^2 F_{7,8} + 2N_2^2 F_{7,9} + 2N_2 F_{7,19} - F_{10,12} - F_{14,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f'''_{r\alpha}$	$= (1/4) (F_{1,5} + 2N_1^2 F_{7,8} - 2N_2^2 F_{7,9} - 2N_2 F_{7,19} + F_{10,12} - F_{14,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{r'\alpha}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,5} + F_{15,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f'_{r'\alpha}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,5} - F_{15,17})$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{R\alpha}$	$= (1/2) F_{3,5}$
$r_e \sqrt{r_e' R_e} f_{\phi\alpha}$	$= (1/4) [F_{4,5} + 4N_1^2 N_2^2 F_{8,8} - 4(N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2) F_{8,9} - 4(N_1 N_1^2 + N_2 N_2^2) F_{8,19} + 4N_1^2 N_2^2 F_{9,9} + 4(N_1 N_2^2 + N_2 N_1^2) F_{9,19} + F_{11,12} + F_{16,17} + 4N_1 N_2 F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r_e' R_e} f'_{\phi\alpha}$	$= (1/4) [F_{4,5} - 4N_1^2 N_2^2 F_{8,8} + 4(N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2) F_{8,9} + 4(N_1 N_1^2 + N_2 N_2^2) F_{8,19} - 4N_1^2 N_2^2 F_{9,9} - 4(N_1 N_2^2 + N_2 N_1^2) F_{9,19} - F_{11,12} + F_{16,17} - 4N_1 N_2 F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r_e' R_e} f''_{\phi\alpha}$	$= (1/4) [F_{4,5} + 4N_1^2 N_2^2 F_{8,8} - 4(N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2) F_{8,9} - 4(N_1 N_1^2 + N_2 N_2^2) F_{8,19} + 4N_1^2 N_2^2 F_{9,9} + 4(N_1 N_2^2 + N_2 N_1^2) F_{9,19} - F_{11,12} - F_{16,17} + 4N_1 N_2 F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r_e' R_e} f'''_{\phi\alpha}$	$= (1/4) [F_{4,5} - 4N_1^2 N_2^2 F_{8,8} + 4(N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2) F_{8,9} + 4(N_1 N_1^2 + N_2 N_2^2) F_{8,19} - 4N_1^2 N_2^2 F_{9,9} - 4(N_1 N_2^2 + N_2 N_1^2) F_{9,19} + F_{11,12} - F_{16,17} - 4N_1 N_2 F_{19,19}]$
$r_e r_e' f_{\alpha\alpha}$	$= (1/4) (F_{5,5} + 4N_1^2 F_{8,8} - 8N_1^2 N_2^2 F_{8,9} - 8N_2^2 N_1^2 F_{8,19} + 4N_2^2 F_{9,9} + 8N_2 N_2^2 F_{9,19} + F_{12,12} + F_{17,17} + 4N_2^2 F_{19,19})$
$r_e r_e' f'_{\alpha\alpha}$	$= (1/4) (F_{5,5} - 4N_1^2 F_{8,8} + 8N_1^2 N_2^2 F_{8,9} + 8N_2^2 N_1^2 F_{8,19} - 4N_2^2 F_{9,9} - 8N_2 N_2^2 F_{9,19} - F_{12,12} + F_{17,17} - 4N_2^2 F_{19,19})$
$r_e r_e' f''_{\alpha\alpha}$	$= (1/4) (F_{5,5} + 4N_1^2 F_{8,8} - 8N_1^2 N_2^2 F_{8,9} - 8N_2^2 N_1^2 F_{8,19} + 4N_2^2 F_{9,9} + 8N_2 N_2^2 F_{9,19} - F_{12,12} - F_{17,17} + 4N_2^2 F_{19,19})$
$r_e r_e' f'''_{\alpha\alpha}$	$= (1/4) (F_{5,5} - 4N_1^2 F_{8,8} + 8N_1^2 N_2^2 F_{8,9} + 8N_2^2 N_1^2 F_{8,19} - 4N_2^2 F_{9,9} - 8N_2 N_2^2 F_{9,19} + F_{12,12} - F_{17,17} - 4N_2^2 F_{19,19})$
$\sqrt{r_e r_e'} f_{rB}$	$= (1/4) (F_{1,6} + 4N_3^2 F_{7,8} + 2N_3^2 F_{7,9} + 2N_3 F_{7,19} + F_{10,13} + F_{14,18})$
$\sqrt{r_e r_e'} f'_{rB}$	$= (1/4) (F_{1,6} - 4N_3^2 F_{7,8} - 2N_3^2 F_{7,9} - 2N_3 F_{7,19} - F_{10,13} + F_{14,18})$
$\sqrt{r_e r_e'} f''_{rB}$	$= (1/4) (F_{1,6} + 4N_3^2 F_{7,8} + 2N_3^2 F_{7,9} + 2N_3 F_{7,19} - F_{10,13} - F_{14,18})$

TABELLE VIII (Ende)

$\sqrt{r_e r'_e} f_{RB}''$	$= (1/4) (F_{1,6} - 4N_3' F_{7,8} - 2N_3'' F_{7,9} - 2N_3' F_{7,19} + F_{10,13} - F_{14,18})$
$\sqrt{r_e r'_e} f_{R'B}$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,6} + F_{15,18})$
$\sqrt{r_e r'_e} f_{R'B}'$	$= (1/\sqrt{8}) (F_{2,6} - F_{15,18})$
$\sqrt{r_e r'_e} f_{RB}$	$= (1/2) F_{3,6}$
$r_e \sqrt{r'_e R_e} f_{\Phi B}$	$= (1/4) [F_{4,6} - 8N_2' N_3' F_{8,8} + 4(2N_3' N_1'' - N_2' N_3'') F_{8,9} + 4(2N_1' N_3' - N_3' N_2'') F_{8,19} + 4N_1'' N_3'' F_{9,9} + 4(N_1' N_3'' + N_3' N_1'') F_{9,19} + F_{11,13} + F_{16,18} + 4N_1' N_3' F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r'_e R_e} f_{\Phi B}'$	$= (1/4) [F_{4,6} + 8N_2' N_3' F_{8,8} - 4(2N_3' N_1'' - N_2' N_3'') F_{8,9} - 4(2N_1' N_3' - N_3' N_2'') F_{8,19} - 4N_1'' N_3'' F_{9,9} - 4(N_1' N_3'' + N_3' N_1'') F_{9,19} - F_{11,13} + F_{16,18} - 4N_1' N_3' F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r'_e R_e} f_{\Phi B}''$	$= (1/4) [F_{4,6} - 8N_2' N_3' F_{8,8} + 4(2N_3' N_1'' - N_2' N_3'') F_{8,9} + 4(2N_1' N_3' - N_3' N_2'') F_{8,19} + 4N_1'' N_3'' F_{9,9} + 4(N_1' N_3'' + N_3' N_1'') F_{9,19} - F_{11,13} - F_{16,18} + 4N_1' N_3' F_{19,19}]$
$r_e \sqrt{r'_e R_e} f_{\Phi B}'''$	$= (1/4) [F_{4,6} + 8N_2' N_3' F_{8,8} - 4(2N_3' N_1'' - N_2' N_3'') F_{8,9} - 4(2N_1' N_3' - N_3' N_2'') F_{8,19} - 4N_1'' N_3'' F_{9,9} - 4(N_1' N_3'' + N_3' N_1'') F_{9,19} + F_{11,13} - F_{16,18} - 4N_1' N_3' F_{19,19}]$
$r_e r'_e f_{\alpha B}$	$= (1/4) [F_{5,6} - 8N_1' N_3' F_{8,8} + 4(2N_3' N_2'' - N_1' N_3'') F_{8,9} + 4(2N_2' N_3' - N_3' N_1'') F_{8,19} + 4N_2'' N_3'' F_{9,9} + 4(N_2' N_3'' + N_3' N_2'') F_{9,19} + F_{12,13} + F_{17,18} + 4N_2' N_3' F_{19,19}]$
$r_e r'_e f_{\alpha B}'$	$= (1/4) [F_{5,6} + 8N_1' N_3' F_{8,8} - 4(2N_3' N_2'' - N_1' N_3'') F_{8,9} - 4(2N_2' N_3' - N_3' N_1'') F_{8,19} - 4N_2'' N_3'' F_{9,9} - 4(N_2' N_3'' + N_3' N_2'') F_{9,19} - F_{12,13} + F_{17,18} - 4N_2' N_3' F_{19,19}]$
$r_e r'_e f_{\alpha B}''$	$= (1/4) [F_{5,6} - 8N_1' N_3' F_{8,8} + 4(2N_3' N_2'' - N_1' N_3'') F_{8,9} + 4(2N_2' N_3' - N_3' N_1'') F_{8,19} + 4N_2'' N_3'' F_{9,9} + 4(N_2' N_3'' + N_3' N_2'') F_{9,19} - F_{12,13} - F_{17,18} + 4N_2' N_3' F_{19,19}]$
$r_e r'_e f_{\alpha B}'''$	$= (1/4) [F_{5,6} + 8N_1' N_3' F_{8,8} - 4(2N_3' N_2'' - N_1' N_3'') F_{8,9} - 4(2N_2' N_3' - N_3' N_1'') F_{8,19} - 4N_2'' N_3'' F_{9,9} - 4(N_2' N_3'' + N_3' N_2'') F_{9,19} + F_{12,13} - F_{17,18} - 4N_2' N_3' F_{19,19}]$
$r_e r'_e f_{\beta}$	$= (1/4) (F_{6,6} + 16N_3'^2 F_{8,8} + 16N_3' N_3'' F_{8,9} + 16N_3' N_3' F_{8,19} + 4N_3''^2 F_{9,9} + 8N_3' N_3'' F_{9,19} + F_{13,13} + F_{18,18} + 4N_3'^2 F_{19,19})$
$r_e r'_e f_{\beta\beta}$	$= (1/4) (F_{6,6} - 16N_3'^2 F_{8,8} - 16N_3' N_3'' F_{8,9} - 16N_3' N_3' F_{8,19} - 4N_3''^2 F_{9,9} - 8N_3' N_3'' F_{9,19} - F_{13,13} + F_{18,18} - 4N_3'^2 F_{19,19})$
$r_e r'_e f_{\beta\beta}'$	$= (1/4) (F_{6,6} + 16N_3'^2 F_{8,8} + 16N_3' N_3'' F_{8,9} + 16N_3' N_3' F_{8,19} + 4N_3''^2 F_{9,9} + 8N_3' N_3'' F_{9,19} - F_{13,13} - F_{18,18} + 4N_3'^2 F_{19,19})$
$r_e r'_e f_{\beta\beta}''$	$= (1/4) (F_{6,6} - 16N_3'^2 F_{8,8} - 16N_3' N_3'' F_{8,9} - 16N_3' N_3' F_{8,19} - 4N_3''^2 F_{9,9} - 8N_3' N_3'' F_{9,19} + F_{13,13} - F_{18,18} - 4N_3'^2 F_{19,19})$

LITERATUR

- [1] S.J. Cyvin, Acta Polytechn. Scand., t. 279, p. 1, (1960)
- [2] S. Mahmoudi et E. Wendling, Spectroscopy Letters, t. 10 (12), p. 947, (1977)
- [3] S. Mahmoudi et E. Wendling, Bull. Soc. Chim. Belge, (im Druck)
- [4] E. Wendling et S. Mahmoudi, Bull. Soc. Chim. France, 4248 (1970)
- [5] E. Wendling et S. Mahmoudi, Rev. Chim. Minérale, t. 7, p. 1007, (1970)
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molécular Vibrations, Mc Graw-Hill, New-York (1955)

CHAPITRE III-5

ERMITTLUNG DER U-, G-, F- UND Σ - MATRIXELEMENTE FÜR ACHTFACH KOORDINIERTES

VERBINDUNGEN VOM TYP DES ARCHIMEDISCHEN ANTIPRISMAS (D_{4d} -SYMMETRIE)

Ce chapitre a été soumis pour publication dans Zeitschrift für Naturforschung

Über eine Normalkoordinatenanalyse und über eine Schwingungsamplitudenberechnung für eine achtfach koordinierte Verbindung XY_8 (D_{4d} -Symmetrie) vom Typ des archimedischen Antiprismas wurde bis jetzt in der Literatur nie berichtet. Es muss jedoch die Arbeit von Schläfer und Wasgestian [1], in der die U-, G- und F- Matrixelemente für $X(Y-Z)_8$ -Verbindungen (z.B. das antiprismatische $Mo(CN)_8^{4-}$ -Ion) (D_{4d} -Symmetrie) ermittelt wurden, erwähnt werden.

In der vorliegenden Arbeit, sollen nun die Symmetriekoordinatenmatrix sowie die in den Wilson'schen und Cyvin'schen Säkulargleichungen [2,7] vorkommenden G-, F- und Σ -Matrizen für eine solche antiprismatische XY_8 -Verbindung bestimmt werden. Diese Matrizen liegen der Rechnung aller Kraftkonstanten (f) sowie aller mittleren quadratischen Schwingungsamplituden (σ) des allgemeinen Valenzkraftsystems nach dem logarithmischen Schrittverfahren [5,6] zugrunde.

Die Bedeutung der verschiedenen Symbole geht aus unseren älteren Arbeiten [5,6] hervor.

Die Atomnumerierung und die Lage der inneren Koordinaten sind aus der XY_8 -Verbindungsabbildung zu entnehmen.

Die Auswahl der verwendeten inneren Koordinaten :

Für eine antiprismatische XY_8 -Verbindung (D_{4d} -Symmetrie), könnte man folgende innere Koordinaten in Betracht nehmen :

- 8 Valenzbindungverzerrungskordinaten Δr
- und höchstens 28 Valenzwinkelveränderungen.

Zusammen, kommt es also zu 36 Innerkoordinaten, die sich, aus Symmetriegründen, in 5 Gattungen unterteilen lassen :

- 8 Δr : $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5, \Delta r_6, \Delta r_7$ et Δr_8 ;
- 8 $\Delta \alpha$: $\Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{34}, \Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{56}, \Delta \alpha_{67}, \Delta \alpha_{78}$ et $\Delta \alpha_{58}$;
- 8 $\Delta \beta$: $\Delta \beta_{15}, \Delta \beta_{18}, \Delta \beta_{36}, \Delta \beta_{37}, \Delta \beta_{25}, \Delta \beta_{26}, \Delta \beta_{47}$ et $\Delta \beta_{48}$;
- 8 $\Delta \phi$: $\Delta \phi_{16}, \Delta \phi_{17}, \Delta \phi_{27}, \Delta \phi_{28}, \Delta \phi_{35}, \Delta \phi_{38}, \Delta \phi_{45}$ et $\Delta \phi_{46}$;
- 4 $\Delta \theta$: $\Delta \theta_{13}, \Delta \theta_{24}, \Delta \theta_{57}$ et $\Delta \theta_{68}$.

In jeder Gattung sind die Innerkoordinaten gleichgeltend.

Von diesen 36 Innerkoordinaten, sind aber nur 21 unentbehrlich um die $(3N - 6)$ Normalschwingungen des Moleküls XY_8 (D_{4d}) zu erklären.

In den Spalten 1 bis 6 der 1. Tabelle findet man Anzahl sowie Symmetrierassen der Valenzbindungsverzerrungen - sowie des Valenzwinkelveränderungsschwingungen. Anzahl und Symmetrierassen der Normalschwingungen des XY_8 -Moleküls, findet man in den Spalten 1 und 7.

Will man alle Normalschwingungen der $XY_8 D_{4d}$ -Verbindung erklären und sich dabei einrichten, dass es zur niedrigsten Zahl von Redundanznebenbedingungen kommt, so geht aus Tabelle 1 hervor, dass nur der eine oder der andere von den zwei folgenden Innerkoordinatensätzen in Betracht genommen werden kann :

- entweder : $8 \Delta r$, $8 \Delta \alpha$ und $8 \Delta \beta$
- oder : $8 \Delta r$, $8 \Delta \alpha$ und $8 \Delta \phi$

Beide Sätze führen zu 3 Redundanznebenbedingungen, die erste der Symmetrierasse A_1 und ein Dublett der Symmetrierasse E_3 . Die Matrixelementenermittlung könnte unter Anwendung beider Sätze fortgeführt werden : dennoch begnügen wir uns die U-, G-, F- und Σ -Matrizen ausschliesslich unter Anwendung des ersten Satzes, zu ermitteln.

Die 24 Innerkoordinaten des ersten Satzes führen zu symmetrischen G'-, F'-, und Σ' -Matrizen, deren Glieder sich, wie in Tabelle II gezeigt wird, einordnen.

Die G'-Matrixformelsätze sowie die Symbole der F'-Matrix, findet man in Tabelle III. μ_X und μ_Y bedeuten die reziproken Massen von den Atomen X und Y.

Um von den Symbolen der F'-Matrixelemente zu denjenigen der Σ' -Matrix überzuschreiten, braucht man nur $[a.f]$ durch $[(1/a)\sigma]$ zu ersetzen, ohne jedoch die Indizes abzuändern.

Im allgemeinen Valenzkraftsystem, kommen also 28 Kraftkonstanten f und 28 mittlere quadratische Schwingungsamplituden σ vor, deren Bedeutung aus Tabelle II hervorgeht.

Symmetriekoordinaten :

Die normalisierten Symmetriekoordinatenformelsätze wurden laut einem in einer früheren Arbeit [4] beschriebenem Verfahren berechnet (siehe Tabelle IV). Tabelle IV enthält auch die Redundanzsymmetriekoordinaten $S_{14a}(E_3)$, $S_{14b}(E_3)$ und $S_{15}(A_1)$. Für Tabelle IV, gilt :

$$A = (\sqrt{2} + 1) / \sqrt{8 (2 + \sqrt{2})}$$

$$B = 1 / \sqrt{8 (2 + \sqrt{2})}$$

$$N_1 = x_1 / \sqrt{8 x_1^2 + 8}$$

$$N_2 = 1 / \sqrt{8 x_1^2 + 8}$$

$$N_1' = x_2 / \sqrt{8 (2 - \sqrt{2}) x_2^2 + 8}$$

$$N_2' = 1 / \sqrt{8 (2 - \sqrt{2}) x_2^2 + 8}$$

$$N_1'' = - \sqrt{2 - \sqrt{2}} N_1'$$

$$N_2'' = N_2' / \sqrt{2 - \sqrt{2}}$$

$$\text{mit } x_1 = \sqrt{3 + \sqrt{2}} / (2 + \sqrt{2})$$

$$x_2 = \sqrt{(3 + \sqrt{2})} / 2$$

Die Grundgleichung $G^* = U G' \tilde{U}$ führt zu einer blockierten Hauptdiagonalmatrix G^* . Von F' und Σ' ausgehend, berechnet man auf ähnlicher Weise die blockierten Hauptdiagonalmatrizen F^* und Σ^* . Die Glieder der G^* -, F^* - und Σ^* -Matrizen ordnen sich wie in Tabelle V gezeigt wird, ein.

Die Redundanzsymmetriekoordinaten verursachen die Nullglieder, die unter dem Symbol 0^+ in Tabelle V zu finden sind.

Für die G^* - und F^* -Matrizen, erhält man die in den Tabellen VI und VII angegebenen Formelsätze. Um von den F^* -Matrixelementen zu denjenigen der Σ^* -Matrix überzuschreiten, genügt es $[a.f.]$ durch $[(1/a).\sigma]$ zu ersetzen, ohne jedoch die Indizes abzuändern.

Die den Wilson'schen und Cyvin'schen Säkulargleichungen [2,7] zugrunde liegenden G -, F - und Σ -Matrixelemente wurden als 13-reihige, quadratische Untermatrix in der linken oberen Ecke der "Tabelle V" eingerahmt.

Für die F' -Matrix erhalten wir die Formelsätze in Tabelle VIII (es wird geraten die "Deblockierung" betreffende Anmerkung [3, Seite 953] durzulesen).

Die Σ' -Matrixformelsätze erhält man, durch Ersetzung in Tabelle VIII von $[a.f.]$ durch $[(1/a).\sigma]$ und von $F_{i,j}$ durch $\Sigma_{i,j}$.

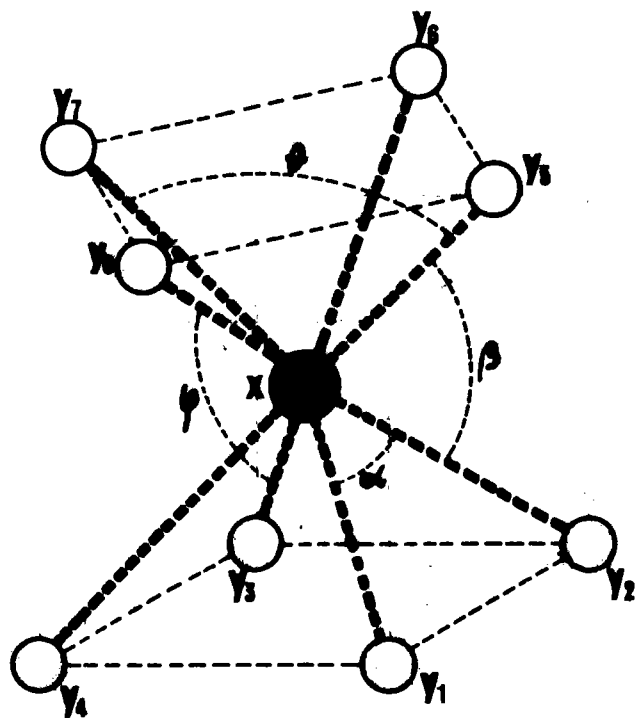


Abb.

TABELLE I

1 Innerkoordinate Normal- schwingungs- symmetrieklassen	2	3	4	5	6	7	
	Δr	$\Delta \alpha$	$\Delta \beta$	$\Delta \phi$	$\Delta \theta$	Anzahl der Normalschwingungen	
						a	b
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	0	0	0	0	0	0	0
B_1	0	0	1	1	0	0	1
B_2	1	1	0	0	1	1	1
E_1	1	1	1	1	0	1	2
E_2	1	1	1	1	1	1	2
E_3	1	1	1	1	0	1	1

a : Anzahl der Valenzbindungverzerrungsnormalschwingungen

b : Anzahl der Valenzwinkelveränderungsnormalschwingungen

TABELLE II

G'-, F'- und E'- Matrizen

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δr_6	Δr_7	Δr_8	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{34}$	$\Delta \alpha_{14}$	$\Delta \alpha_{56}$	$\Delta \alpha_{67}$	$\Delta \alpha_{78}$	$\Delta \alpha_{58}$	$\Delta \beta_{15}$	$\Delta \beta_{18}$	$\Delta \beta_{36}$	$\Delta \beta_{37}$	$\Delta \beta_{25}$	$\Delta \beta_{26}$	$\Delta \beta_{47}$	$\Delta \beta_{48}$
Δr_1	1	2	3	2	4	5	5	4	6	7	7	6	9	10	9	8	16	16	18	18	17	19	19	17
Δr_2		1	2	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	9	10	9	17	19	17	19	16	16	18	18
Δr_3			1	2	5	4	4	5	7	6	6	7	9	8	9	10	18	18	16	16	19	17	17	19
Δr_4				1	5	5	4	4	7	7	6	6	10	9	8	9	19	17	19	17	18	18	16	16
Δr_5					1	2	3	2	8	9	10	9	6	7	7	6	16	17	19	18	16	17	18	19
Δr_6						1	2	3	9	8	9	10	6	6	7	7	19	18	16	17	17	16	19	18
Δr_7							1	2	10	9	8	9	7	6	6	7	18	19	17	16	18	19	16	17
Δr_8								1	9	10	9	8	7	7	6	6	17	16	18	19	19	18	17	16
$\Delta \alpha_{12}$									11	12	15	12	13	14	14	13	20	23	21	22	20	23	22	21
$\Delta \alpha_{23}$										11	12	15	13	13	14	14	21	22	20	23	23	20	21	22
$\Delta \alpha_{34}$											11	12	14	13	13	14	22	21	23	20	22	21	20	23
$\Delta \alpha_{41}$												11	14	14	13	13	23	20	22	21	21	22	23	20
$\Delta \alpha_{56}$													11	12	15	12	23	21	23	21	20	20	22	22
$\Delta \alpha_{67}$														11	12	15	22	22	20	20	21	23	23	21
$\Delta \alpha_{78}$															11	12	21	23	21	23	22	22	20	20
$\Delta \alpha_{58}$																11	20	20	22	22	23	21	21	23
$\Delta \beta_{15}$																	24	25	26	27	25	28	26	28
$\Delta \beta_{18}$																		24	27	26	28	26	28	25
$\Delta \beta_{36}$																			24	25	28	25	28	26
$\Delta \beta_{37}$																				24	26	28	25	28
$\Delta \beta_{25}$																					24	25	27	26
$\Delta \beta_{26}$																						24	26	27
$\Delta \beta_{47}$																							24	25
$\Delta \beta_{48}$																								24

SYM.

TABELLE III

Glieder der G'- und F'-Matrizen

1	$G_r = \mu_X + \mu_Y$	f_r
2	$G_{rr} = (1/3) \mu_X$	f_{rr}
3	$G'_{rr} = - (1/3) \mu_X$	f'_{rr}
4	$G''_{rr} = [(\sqrt{2} - 1) / 3] \mu_X$	f''_{rr}
5	$G'''_{rr} = - [(\sqrt{2} + 1) / 3] \mu_X$	f'''_{rr}
6	$G_{ra} = - (\sqrt{8}/3 r_e) \mu_X$	$r_e f_{ra}$
7	$G'_{ra} = 0$	$r_e f'_{ra}$
8	$G''_{ra} = - [(2 - \sqrt{2}) / 3 r_e] \mu_X$	$r_e f''_{ra}$
9	$G'''_{ra} = (\sqrt{2}/3 r_e) \mu_X$	$r_e f'''_{ra}$
10	$G_{ra}^{(1)} = [(2 + \sqrt{2}) / 3 r_e] \mu_X$	$r_e f_{ra}^{(1)}$
11	$G_a = (2/r_e^2) [(2/3) \mu_X + \mu_Y]$	$r_e^2 f_a$
12	$G_{aa} = - (1/2 r_e^2) [- (4/3) \mu_X + \mu_Y]$	$r_e^2 f_{aa}$
13	$G'_{aa} = (1/3 r_e^2) (-2 + \sqrt{2}) \mu_X$	$r_e^2 f'_{aa}$
14	$G''_{aa} = - (1/3 r_e^2) (2 + \sqrt{2}) \mu_X$	$r_e^2 f''_{aa}$
15	$G'''_{aa} = 0$	$r_e^2 f'''_{aa}$
16	$G_{r\beta} = - (1/3 r_e) \sqrt{6 + 2\sqrt{2}} \mu_X$	$r_e f_{r\beta}$
17	$G'_{r\beta} = - (1/3 r_e) [(4 - \sqrt{2}) / \sqrt{3 + \sqrt{2}}] \mu_X$	$r_e f'_{r\beta}$
18	$G''_{r\beta} = + (1/3 r_e) \sqrt{6 + 2\sqrt{2}} \mu_X$	$r_e f''_{r\beta}$
19	$G'''_{r\beta} = (1/3 r_e) [(4 - \sqrt{2}) / \sqrt{3 + \sqrt{2}}] \mu_X$	$r_e f'''_{r\beta}$
20	$G_{a\beta} = (1/r_e^2) (1/6 \sqrt{3 + \sqrt{2}}) [(6\sqrt{2} + 4) \mu_X + 3 (\sqrt{2} - 1) \mu_Y]$	$r_e^2 f_{a\beta}$
21	$G'_{a\beta} = - (1/r_e^2) (1/3 \sqrt{3 + \sqrt{2}}) (4 - \sqrt{2}) \mu_X$	$r_e^2 f'_{a\beta}$
22	$G''_{a\beta} = - (1/r_e^2) (1/3 \sqrt{3 + \sqrt{2}}) (2 + 3\sqrt{2}) \mu_X$	$r_e^2 f''_{a\beta}$
23	$G'''_{a\beta} = - (1/r_e^2) (1/6 \sqrt{3 + \sqrt{2}}) [(2\sqrt{2} - 8) \mu_X + 3 (2\sqrt{2} + 1) \mu_Y]$	$r_e^2 f'''_{a\beta}$
24	$G_{\beta} = (2/3 r_e^2) [(4 - \sqrt{2}) \mu_X + 3 \mu_Y]$	$r_e^2 f_{\beta}$
25	$G_{\beta\beta} = (1/r_e^2) [1/3 (3 + \sqrt{2})] [(10\sqrt{2} + 2) \mu_X + 3\sqrt{2} \mu_Y]$	$r_e^2 f_{\beta\beta}$
26	$G'_{\beta\beta} = - (1/r_e^2) [(2 + 10\sqrt{2}) / 3 (3 + \sqrt{2})] \mu_X$	$r_e^2 f'_{\beta\beta}$
27	$G''_{\beta\beta} = - (1/r_e^2) [2 (10 + \sqrt{2}) / 3 (3 + \sqrt{2})] \mu_X$	$r_e^2 f''_{\beta\beta}$
28	$G'''_{\beta\beta} = 0$	$r_e^2 f'''_{\beta\beta}$

TABELLE IV

U- Matrix

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δr_6	Δr_7	Δr_8	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{34}$	$\Delta \alpha_{41}$	$\Delta \alpha_{56}$	$\Delta \alpha_{67}$	$\Delta \alpha_{78}$	$\Delta \alpha_{58}$	$\Delta \beta_{15}$	$\Delta \beta_{18}$	$\Delta \beta_{36}$	$\Delta \beta_{37}$	$\Delta \beta_{25}$	$\Delta \beta_{26}$	$\Delta \beta_{47}$	$\Delta \beta_{48}$
$S_1(A_1)$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$	$-N_2$
$S_3(B_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$
$S_4(B_2)$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_5(B_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{6a}(E_1)$	$1/2$	0	$-1/2$	0	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{7a}(E_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	0	$-1/2$	0	$1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{8a}(E_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A	A	-A	-A	B	-B	-B	B
$S_{9a}(E_2)$	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10a}(E_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{11a}(E_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$
$S_{12a}(E_3)$	$1/2$	0	$-1/2$	0	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{13a}(E_3)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-N_1''$	N_1''	N_1''	$-N_1''$	0	$-\sqrt{2}N_1''$	0	$\sqrt{2}N_1''$	$(1-\sqrt{2})N_2''$	$(1-\sqrt{2})N_2''$	$-(1-\sqrt{2})N_2''$	$-(1-\sqrt{2})N_2''$	N_2''	$-N_2''$	$-N_2''$	N_2''
$S_{14a}(E_3)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-N_2''$	N_2''	N_2''	$-N_2''$	0	$-\sqrt{2}N_2''$	0	$\sqrt{2}N_2''$	$(1-\sqrt{2})N_1''$	$(1-\sqrt{2})N_1''$	$-(1-\sqrt{2})N_1''$	$-(1-\sqrt{2})N_1''$	N_1''	$-N_1''$	$-N_1''$	N_1''
$S_{15}(A_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1	N_1
$S_{6b}(E_1)$	0	$1/2$	0	$-1/2$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{7b}(E_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/2$	0	$-1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{8b}(E_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	B	-B	B	-B	A	A	-A	-A
$S_{9b}(E_2)$	0	0	0	0	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10b}(E_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{11b}(E_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$
$S_{12b}(E_3)$	0	$1/2$	0	$-1/2$	$-1/\sqrt{8}$	$-1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	$1/\sqrt{8}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{13b}(E_3)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-N_1''$	$-N_1''$	N_1''	N_1''	$\sqrt{2}N_1''$	0	$-\sqrt{2}N_1''$	0	N_2''	$-N_2''$	N_2''	$-N_2''$	$(1-\sqrt{2})N_2''$	$(1-\sqrt{2})N_2''$	$-(1-\sqrt{2})N_2''$	$-(1-\sqrt{2})N_2''$
$S_{14b}(E_3)$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-N_2''$	$-N_2''$	N_2''	N_2''	$\sqrt{2}N_2''$	0	$-\sqrt{2}N_2''$	0	N_1''	$-N_1''$	N_1''	$-N_1''$	$(1-\sqrt{2})N_1''$	$(1-\sqrt{2})N_1''$	$-(1-\sqrt{2})N_1''$	$-(1-\sqrt{2})N_1''$

TABELLE V

 G^* , F^* und Σ^* Matrizen

A_1	1,1	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,2	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	B_1 3,3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	B_2	4,4	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		4,5	5,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_1	6,6 6,7 6,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		6,7 7,7 7,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		6,8 7,8 8,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_2	9,9 9,10 9,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		9,10 10,10 10,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		9,11 10,11 11,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_3	12,12 12,13		0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		12,13 13,13		0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_3	14,14		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	A_1	15,15		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_1	6,6 6,7 6,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		6,7 7,7 7,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		6,8 7,8 8,8			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_2	9,9 9,10 9,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		9,10 10,10 10,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		9,11 10,11 11,11			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_3	12,12 12,13		0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		12,13 13,13		0 ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E_3	14,14		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

SYM.

TABELLE VI

Glieder der G^ -Matrix*

1,1	μ_Y
1,2	0
2,2	$(1/r_e^2) [8/(3 + \sqrt{2})] (\sqrt{3 + \sqrt{2}} N_1 + (2 + \sqrt{2}) N_2)^2 \mu_Y$
3,3	$(1/r_e^2) [6/(3 + \sqrt{2})] \mu_Y$
4,4	$(8/3) \mu_X + \mu_Y$
4,5	$- (1/r_e) (8\sqrt{2}/3) \mu_X$
5,5	$(1/r_e^2) [(16/3) \mu_X + \mu_Y]$
6,6	$(8/3) \mu_X + \mu_Y$
6,7	$- (1/r_e) (8/3) \mu_X$
6,8	$- (1/r_e) [8(2 + 3\sqrt{2})/(3\sqrt{8} + 5\sqrt{2})] \mu_X$
7,7	$(1/r_e^2) [(8/3) \mu_X + 2 \mu_Y]$
7,8	$(1/r_e^2) [2/(3\sqrt{8} + 5\sqrt{2})] [(8 + 12\sqrt{2}) \mu_X - 3 \mu_Y]$
8,8	$(1/r_e^2) [2/(9 + 3\sqrt{2})] [(40 + 4\sqrt{2}) \mu_X + (12 + 3\sqrt{2}) \mu_Y]$
9,9	μ_Y
9,10	0
9,11	0
10,10	$(3/r_e^2) \mu_Y$
10,11	$- (1/r_e^2) (3/\sqrt{3 + \sqrt{2}}) \mu_Y$
11,11	$(2/r_e^2) \mu_Y$
12,12	μ_Y
12,13	0
13,13	$(16/r_e^2) (N_1'' - \sqrt{2/(3 + \sqrt{2})} N_2'')^2 \mu_Y$

TABELLE VII

Glieder der F^* -Matrix

1,1	$f_r + 2f_{rr} + f'_{rr} + 2f''_{rr} + 2f'''_{rr}$
1,2	$\sqrt{8}N_1 r_e (2f_{ra} + 2f'_{ra} + f''_{ra} + 2f'''_{ra} + f''''_{ra}) - \sqrt{8}N_2 r_e (f_{r\beta} + f'_{r\beta} + f''_{r\beta} + f'''_{r\beta})$
2,2	$8N_1^2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + 2f'_{aa} + 2f''_{aa} + f'''_{aa}) - 32N_1 N_2 r_e^2 (f_{a\beta} + f'_{a\beta} + f''_{a\beta} + f'''_{a\beta}) + 8N_2^2 r_e^2 (f_\beta + 2f_{\beta\beta} + 2f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta} + 2f'''_{\beta\beta})$
3,3	$r_e^2 (f_\beta - 2f_{\beta\beta} - 2f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta} + 2f'''_{\beta\beta})$
4,4	$f_r + 2f_{rr} + f'_{rr} - 2f''_{rr} - 2f'''_{rr}$
4,5	$r_e (2f_{ra} + 2f'_{ra} - f''_{ra} - 2f'''_{ra} - f''''_{ra})$
5,5	$r_e^2 (f_a + 2f_{aa} - 2f'_{aa} - 2f''_{aa} + f'''_{aa})$
6,6	$f_r - f'_{rr} + \sqrt{2}f''_{rr} - \sqrt{2}f'''_{rr}$
6,7	$r_e (\sqrt{2}f_{ra} - \sqrt{2}f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra})$
6,8	$4A r_e (f_{r\beta} - f''_{r\beta}) + 4B r_e (f'_{r\beta} - f'''_{r\beta})$
7,7	$r_e^2 (f_a + \sqrt{2}f'_{aa} - \sqrt{2}f''_{aa} - f'''_{aa})$
7,8	$4A r_e^2 (f_{a\beta} - f''_{a\beta}) - 4B r_e^2 (f'_{a\beta} - f'''_{a\beta})$
8,8	$r_e^2 (f_\beta + \sqrt{2}f_{\beta\beta} - \sqrt{2}f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$
9,9	$f_r - 2f_{rr} + f'_{rr}$
9,10	$r_e (-f''_{ra} + 2f'''_{ra} - f''''_{ra})$
9,11	$\sqrt{2} r_e (f_{r\beta} - f'_{r\beta} + f''_{r\beta} - f'''_{r\beta})$
10,10	$r_e^2 (f_a - 2f_{aa} + f'''_{aa})$
10,11	$\sqrt{2} r_e^2 (-f_{a\beta} + f'_{a\beta} - f''_{a\beta} + f'''_{a\beta})$
11,11	$r_e^2 (f_\beta + f''_{\beta\beta} - 2f'''_{\beta\beta})$
12,12	$f_r - f'_{rr} - \sqrt{2}f''_{rr} + \sqrt{2}f'''_{rr}$
12,13	$\sqrt{8}N_1^2 r_e (-\sqrt{2}f_{ra} + \sqrt{2}f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) + 4N_2^2 r_e [(1 - \sqrt{2})f_{r\beta} + f'_{r\beta} - (1 - \sqrt{2})f''_{r\beta} - f'''_{r\beta}]$
13,13	$8N_1^2 r_e^2 (f_a - \sqrt{2}f'_{aa} + \sqrt{2}f''_{aa} - f'''_{aa}) + 16\sqrt{2}N_1 N_2 r_e^2 [(1 - \sqrt{2})f_{a\beta} - f'_{a\beta} - (1 - \sqrt{2})f''_{a\beta} + f'''_{a\beta}]$ $+ 8(2 - \sqrt{2})N_2^2 r_e^2 (f_\beta - \sqrt{2}f_{\beta\beta} + \sqrt{2}f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta})$
1,15	$\sqrt{8}N_2 r_e (2f_{ra} + 2f'_{ra} + f''_{ra} + 2f'''_{ra} + f''''_{ra}) + 2\sqrt{8}N_1 r_e (f_{r\beta} + f'_{r\beta} + f''_{r\beta} + f'''_{r\beta}) \equiv 0$
2,15	$8N_1 N_2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + 2f'_{aa} + 2f''_{aa} + f'''_{aa}) + 16(N_1^2 - N_2^2) r_e^2 (f_{a\beta} + f'_{a\beta} + f''_{a\beta} + f'''_{a\beta})$ $- 8N_1 N_2 r_e^2 (f_\beta + 2f_{\beta\beta} + 2f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta} + 2f'''_{\beta\beta}) \equiv 0$
15,15	$8N_2^2 r_e^2 (f_a + 2f_{aa} + 2f'_{aa} + 2f''_{aa} + f'''_{aa}) + 32N_1 N_2 r_e^2 (f_{a\beta} + f'_{a\beta} + f''_{a\beta} + f'''_{a\beta})$ $+ 8N_1^2 r_e^2 (f_\beta + 2f_{\beta\beta} + 2f'_{\beta\beta} + f''_{\beta\beta} + 2f'''_{\beta\beta}) \equiv 0$
12,14	$\sqrt{8}N_2^2 r_e (-\sqrt{2}f_{ra} + \sqrt{2}f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) + 4N_1^2 r_e [(1 - \sqrt{2})f_{r\beta} + f'_{r\beta} - (1 - \sqrt{2})f''_{r\beta} - f'''_{r\beta}] \equiv 0$
13,14	$8N_1^2 N_2^2 r_e^2 (f_a - \sqrt{2}f'_{aa} + \sqrt{2}f''_{aa} - f'''_{aa}) + 8(N_1^2 N_1 + N_2^2 N_2) r_e^2 [-(2 - \sqrt{2})f_{a\beta} - \sqrt{2}f'_{a\beta} + (2 - \sqrt{2})f''_{a\beta} + \sqrt{2}f'''_{a\beta}]$ $+ 8(2 - \sqrt{2})N_1^2 N_2^2 r_e^2 (f_\beta - \sqrt{2}f_{\beta\beta} + \sqrt{2}f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta}) \equiv 0$
14,14	$8N_2^2 r_e^2 (f_a - \sqrt{2}f'_{aa} + \sqrt{2}f''_{aa} - f'''_{aa}) + 16\sqrt{2}N_1^2 N_2^2 r_e^2 [(1 - \sqrt{2})f_{a\beta} - f'_{a\beta} - (1 - \sqrt{2})f''_{a\beta} + f'''_{a\beta}]$ $+ 8(2 - \sqrt{2})N_1^2 r_e^2 (f_\beta - \sqrt{2}f_{\beta\beta} + \sqrt{2}f'_{\beta\beta} - f''_{\beta\beta}) \equiv 0$

TABELLE VIII

$$\begin{aligned}
 f_r &= (1/8)(F_{1,1} + F_{4,4} + 2F_{6,6} + 2F_{9,9} + 2F_{12,12}) \\
 f_{rr} &= (1/8)(F_{1,1} + F_{4,4} - 2F_{9,9}) \\
 f'_{rr} &= (1/8)(F_{1,1} + F_{4,4} - 2F_{6,6} + 2F_{9,9} - 2F_{12,12}) \\
 f''_{rr} &= (1/8)(F_{1,1} - F_{4,4} + \sqrt{2}F_{6,6} - \sqrt{2}F_{12,12}) \\
 f'''_{rr} &= (1/8)(F_{1,1} - F_{4,4} - \sqrt{2}F_{6,6} + \sqrt{2}F_{12,12}) \\
 r_e f_{ra} &= (N_1/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_2/\sqrt{8})F_{1,15} + (1/8)F_{4,5} + (\sqrt{2}/8)F_{6,7} - (N_1^2/2)F_{12,13} - (N_2^2/2)F_{12,14} \\
 r_e f'_{ra} &= (N_1/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_2/\sqrt{8})F_{1,15} + (1/8)F_{4,5} - (\sqrt{2}/8)F_{6,7} + (N_1^2/2)F_{12,13} + (N_2^2/2)F_{12,14} \\
 r_e f''_{ra} &= (N_1/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_2/\sqrt{8})F_{1,15} - (1/8)F_{4,5} + (1/4)F_{6,7} - (1/4)F_{9,10} + (N_1^2/\sqrt{2})F_{12,13} + (N_2^2/\sqrt{2})F_{12,14} \\
 r_e f'''_{ra} &= (N_1/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_2/\sqrt{8})F_{1,15} - (1/8)F_{4,5} + (1/4)F_{9,10} \\
 r_e f_{ra}^{(4)} &= (N_1/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_2/\sqrt{8})F_{1,15} - (1/8)F_{4,5} - (1/4)F_{6,7} - (1/4)F_{9,10} - (N_1^2/\sqrt{2})F_{12,13} - (N_2^2/\sqrt{2})F_{12,14} \\
 r_e^2 f_a &= N_1^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)F_{5,5} + (1/4)F_{7,7} + (1/4)F_{10,10} + 2N_1^2 F_{13,13} + 4N_1 N_2 F_{13,14} + 2N_2^2 F_{14,14} + N_1^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f_{aa} &= N_1^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)F_{5,5} - (1/4)F_{10,10} + N_2^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'_{aa} &= N_1^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,15} - (1/8)F_{5,5} + (\sqrt{2}/8)F_{7,7} - \sqrt{2}(N_1^2 F_{13,13} + 2N_1 N_2 F_{13,14} + N_2^2 F_{14,14}) + N_2^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f''_{aa} &= N_1^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,15} - (1/8)F_{5,5} - (\sqrt{2}/8)F_{7,7} + \sqrt{2}(N_1^2 F_{13,13} + 2N_1 N_2 F_{13,14} + N_2^2 F_{14,14}) + N_2^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'''_{aa} &= N_1^2 F_{2,2} + 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)F_{5,5} - (1/4)F_{7,7} + (1/4)F_{10,10} - 2N_1^2 F_{13,13} - 4N_1 N_2 F_{13,14} - 2N_2^2 F_{14,14} + N_2^2 F_{15,15} \\
 r_e f_{rb} &= -(N_2/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_1/\sqrt{8})F_{1,15} + (A/2)F_{6,8} + (\sqrt{2}/8)F_{9,11} + [(1-\sqrt{2})/2] (N_2^2 F_{12,13} + N_1^2 F_{12,14}) \\
 r_e f'_{rb} &= -(N_2/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_1/\sqrt{8})F_{1,15} + (B/2)F_{6,8} - (\sqrt{2}/8)F_{9,11} + (N_2^2/2)F_{12,13} + (N_1^2/2)F_{12,14} \\
 r_e f''_{rb} &= -(N_2/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_1/\sqrt{8})F_{1,15} - (A/2)F_{6,8} + (\sqrt{2}/8)F_{9,11} - [(1-\sqrt{2})/2] (N_2^2 F_{12,13} - N_1^2 F_{12,14}) \\
 r_e f'''_{rb} &= -(N_2/\sqrt{8})F_{1,2} + (N_1/\sqrt{8})F_{1,15} - (B/2)F_{6,8} - (\sqrt{2}/8)F_{9,11} - (N_2^2/2)F_{12,13} - (N_1^2/2)F_{12,14} \\
 r_e^2 f_{ab} &= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_1^2 - N_2^2)F_{2,15} + (A/2)F_{7,8} - (\sqrt{2}/8)F_{10,11} - (2-\sqrt{2}) [N_1^2 N_2^2 F_{13,13} + (N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2)F_{13,14} + N_1^2 N_2^2 F_{14,14}] \\
 &\quad + N_1 N_2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'_{ab} &= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_1^2 - N_2^2)F_{2,15} - (B/2)F_{7,8} + (\sqrt{2}/8)F_{10,11} - \sqrt{2} [N_1^2 N_2^2 F_{13,13} + (N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2)F_{13,14} + N_1^2 N_2^2 F_{14,14}] \\
 &\quad + N_1 N_2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f''_{ab} &= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_1^2 - N_2^2)F_{2,15} - (A/2)F_{7,8} - (\sqrt{2}/8)F_{10,11} + (2-\sqrt{2}) [N_1^2 N_2^2 F_{13,13} + (N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2)F_{13,14} + N_1^2 N_2^2 F_{14,14}] \\
 &\quad + N_1 N_2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'''_{ab} &= -N_1 N_2 F_{2,2} + (N_1^2 - N_2^2)F_{2,15} + (B/2)F_{7,8} + (\sqrt{2}/8)F_{10,11} + \sqrt{2} [N_1^2 N_2^2 F_{13,13} + (N_1^2 N_1^2 + N_2^2 N_2^2)F_{13,14} + N_1^2 N_2^2 F_{14,14}] \\
 &\quad + N_1 N_2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f_b &= N_2^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)(F_{3,3} + 2F_{8,8} + 2F_{11,11}) + 2(2-\sqrt{2})(N_2^2 F_{13,13} + 2N_2 N_1 F_{13,14} + N_1^2 F_{14,14}) + N_1^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f_{bb} &= N_2^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,15} - (1/8)F_{3,3} + (\sqrt{2}/8)F_{8,8} - \sqrt{2}(2-\sqrt{2})(N_2^2 F_{13,13} + 2N_2 N_1 F_{13,14} + N_1^2 F_{14,14}) + N_1^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'_{bb} &= N_2^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,15} - (1/8)F_{3,3} - (\sqrt{2}/8)F_{8,8} + \sqrt{2}(2-\sqrt{2})(N_2^2 F_{13,13} + 2N_2 N_1 F_{13,14} + N_1^2 F_{14,14}) + N_1^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f''_{bb} &= N_2^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)(F_{3,3} - 2F_{8,8} + 2F_{11,11}) + 2(2-\sqrt{2})(N_2^2 F_{13,13} + 2N_2 N_1 F_{13,14} + N_1^2 F_{14,14}) + N_1^2 F_{15,15} \\
 r_e^2 f'''_{bb} &= N_2^2 F_{2,2} - 2N_1 N_2 F_{2,15} + (1/8)F_{3,3} - (1/4)F_{11,11} + N_1^2 F_{15,15}
 \end{aligned}$$

LITERATUR

- [1] H.L. Schläfer et H.F. Wasgestian, Theor. Chim. Acta,
t. 1, p. 369 (1963)
- [2] S.J. Cyvin, Acta polytech. Scand., t. 279, p. 1 (1960)
- [3] S. Mahmoudi et E. Wendling, Spectroscopy Letters
t. 10 (12), p. 947 (1977)
- [4] S. Mahmoudi et E. Wendling, Bull. Soc. Chim. Belges
(im Druck)
- [5] E. Wendling et S. Mahmoudi, Bull. Soc. Chim. France,
p. 4248 (1970)
- [6] E. Wendling et S. Mahmoudi, Rev. Chim. Minérale
t. 7, p. 1007 (1970)
- [7] E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations,
Mc Graw-Hill, New-York (1955)

CHAPITRE III-6

DETERMINATION DE LA MATRICE DES COORDONNEES DE SYMETRIE U

ET DES MATRICES G, F et Σ POUR LES MOLECULES XY_9 DE SYMETRIE D_{3h}

Ce chapitre a été soumis pour publication à la Revue de Chimie Minérale

Plus rares encore que les groupements XY_8 (D_{2d}), les molécules ou ions XY_9 (D_{3h}) n'ont donné lieu jusqu'à présent à aucune analyse en coordonnées normales et à aucun calcul d'amplitudes carrées moyennes de vibration (A.C.M.V.). Aussi, nous sommes-nous proposés, pour ce type de groupements, de déterminer les matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [6, 1], afin de calculer ultérieurement le jeu complet des constantes de force (f) et des A.C.M.V. (σ) dans le cadre du champ de forces de valence généralisé (C.F.V.G.), grâce à la méthode des pas logarithmiques [4, 5].

Dans tout ce qui suivra, les notations sont celles utilisées dans nos travaux antérieurs [4, 5]. Pour le numérotage des coordinats et les notations des paramètres géométriques, on se reportera à la figure.

Choix des coordonnées internes

Pour un groupement XY_9 (D_{3h}) nous pouvons définir :

- 6 coordonnées internes d'élongation Δr
- 3 coordonnées internes d'élongation ΔR
- et au maximum 36 coordonnées internes de déformation d'angle.

Il intervient donc 45 coordonnées internes qui, par raison de symétrie, se groupent en 8 types :

- 6 Δr : $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta r_5$ et Δr_6 ;
- 3 ΔR : $\Delta R_7, \Delta R_8$ et ΔR_9 ;
- 3 $\Delta \alpha$: $\Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{25}$ et $\Delta \alpha_{36}$;
- 6 $\Delta \alpha'$: $\Delta \alpha'_{23}, \Delta \alpha'_{31}, \Delta \alpha'_{12}, \Delta \alpha'_{56}, \Delta \alpha'_{64}$ et $\Delta \alpha'_{45}$;
- 6 $\Delta \alpha''$: $\Delta \alpha''_{15}, \Delta \alpha''_{16}, \Delta \alpha''_{24}, \Delta \alpha''_{26}, \Delta \alpha''_{34}$ et $\Delta \alpha''_{35}$;
- 3 $\Delta \beta$: $\Delta \beta_{78}, \Delta \beta_{89}$ et $\Delta \beta_{97}$;
- 12 $\Delta \phi$: $\Delta \phi_{17}, \Delta \phi_{19}, \Delta \phi_{27}, \Delta \phi_{28}, \Delta \phi_{38}, \Delta \phi_{39}, \Delta \phi_{47}, \Delta \phi_{49}, \Delta \phi_{57}, \Delta \phi_{58}, \Delta \phi_{68}$ et $\Delta \phi_{69}$
- 8 $\Delta \phi'$: $\Delta \phi'_{18}, \Delta \phi'_{29}, \Delta \phi'_{37}, \Delta \phi'_{48}, \Delta \phi'_{59}$ et $\Delta \phi'_{67}$.

Pour un type donné, les coordonnées internes sont équivalentes entre elles.

Sur ces 45 coordonnées internes, seules 24 sont nécessaires pour rendre compte des $(3N - 6)$ modes normaux de vibration de XY_9 (D_{3h}).

Les colonnes 1 à 9 du tableau I indiquent le nombre et la symétrie des vibrations dues aux différents types de coordonnées internes. Les colonnes 1 et 10 précisent respectivement les espèces de symétrie des vibrations fondamentales du groupement XY_9 (D_{3h}) ainsi que leur nombre. L'observation de ce tableau nous montre que, en plus des 9 coordonnées internes d'élongation, nous devons absolument considérer les 12 coordonnées internes de type $\Delta\phi$ qui sont les seules à rendre compte de la vibration fondamentale de symétrie A_2' .

Il nous reste donc à choisir au moins $24 - (9 + 12) = 3$ coordonnées internes de déformation d'angle. Toute coordonnée interne supplémentaire entraîne une redondance. Afin d'obtenir le minimum de redondances, et rendre compte des vibrations fondamentales de symétrie A_2'' , notre choix devra nécessairement se porter sur les 6 coordonnées internes $\Delta\alpha'$ ou $\Delta\phi'$.

Pour un groupement XY_9 (D_{3h}) nous pouvons donc définir deux jeux de $N_L = 27$ coordonnées internes ;

1^{er} jeu : 6 Δr , 3 ΔR , 12 $\Delta\phi$ et 6 $\Delta\alpha'$

2^{ème} jeu : 6 Δr , 3 ΔR , 12 $\Delta\phi$ et 6 $\Delta\phi'$

qui conduisent tous deux à 3 conditions de redondance, une de symétrie A_1' et un couple de symétrie E'' . Signalons qu'aucun critère ne nous permet de choisir un parmi ces deux jeux, mais par souci de concision, nous ne déterminerons ici que les matrices U, G, F et Σ définies par les coordonnées internes du premier jeu.

Si, pour une molécule XY_9 (D_{3h}), on ne tenait compte que des 27 coordonnées internes du premier jeu, les éléments des matrices G' , F' et Σ' symétriques se disposeraient comme le montre le tableau II. Les expressions des éléments de G' et les notations des éléments de F' figurent dans le tableau III. μ_X et μ_Y désignent respectivement les inverses des masses des atomes X et Y et nous posons $\rho = r_e / R_e$. Les notations des éléments de la matrice Σ' se désuissent de ceux de F' en remplaçant (a . f) par (1 / a) σ , les indices restant inchangés. a est le coefficient de f dans le tableau III.

Le C.F.V.G. fait donc intervenir 43 constantes de force et 43 A.C.M.V., dont les définitions ressortent clairement du tableau II.

Coordonnées de symétrie

Les coordonnées de symétrie ont été déterminées par la méthode décrite en [3] et figurent dans le tableau IV. Les coordonnées de symétrie redondantes sont notées : S_{17} (A_1') S_{18} (E'') et S_{19} (E'').

$$N_1 = x_1 / \sqrt{12 x_1^2 + 6}$$

$$N_2 = 1 / \sqrt{12 x_1^2 + 6}$$

$$N'_1 = - x_1 / \sqrt{8 x_1^2 + 12}$$

$$N'_2 = 1 / \sqrt{8 x_1^2 + 12}$$

$$N''_1 = N'_1 / \sqrt{3}$$

$$\text{avec } x_1 = - 6 \cos \phi \sin \phi / \sin \alpha'$$

La relation fondamentale $G^* = U G' \tilde{U}$ conduit à une matrice G^* "diagonale par blocs". Des équations similaires appliquées aux matrices F' et Σ' conduisent à des matrices F^* et Σ^* "diagonales par blocs". Les éléments des matrices G^* , F^* et Σ^* se disposent comme le montre le tableau V.

Les coordonnées de symétrie redondantes entraînent la nullité des éléments notés "0[†]" dans le tableau V.

Les expressions des éléments des matrices G^* et F^* figurent dans les tableaux VI et VII. Quant aux éléments de la matrice Σ^* , ils se déduisent de F^* comme ceux de Σ' se déduisent de F' .

Les éléments des matrices G , F et Σ intervenant dans les équations séculaires de Wilson et Cyvin [6, 1] sont ceux de la sous matrice 16 X 16 encadrée dans le coin supérieur gauche du tableau V.

Enfin, dans le tableau VIII, nous donnons les expressions des éléments de F' en fonction de F (voir remarque à propos du déblocage [2]).

Les expressions analogues des éléments σ se déduisent de celles des f comme les éléments de Σ' se déduisent de F' en remplaçant F par Σ .

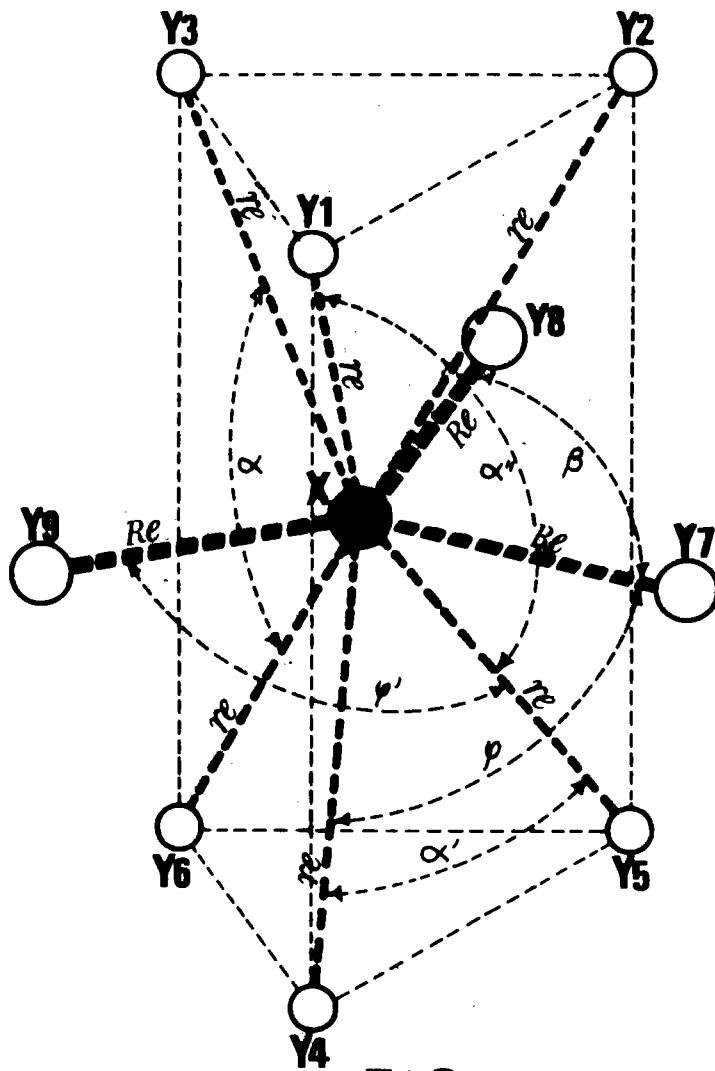


FIG.

TABLEAU I

Espèce de symétrie des vibrations	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	Coordonnées internes	Δr	ΔR	$\Delta \alpha$	$\Delta \alpha'$	$\Delta \alpha''$	$\Delta \beta$	$\Delta \phi$	$\Delta \phi'$	Nombre de vibrations fondamentales	
										a	b
A_1'		1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
A_1''		0	0	0	0	1	0	1	0	0	1
A_2'		0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
A_2''		1	0	0	1	0	0	1	1	1	2
E'		1	1	1	1	1	1	2	1	2	3
E''		1	0	0	1	1	0	2	1	1	2

a : Nombre de vibrations fondamentales dues aux élongations

b : Nombre de vibrations fondamentales dues aux déformations d'angles

TABLEAU II

Matrices G' , F' et Σ'

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δr_6	ΔR_7	ΔR_8	ΔR_9	$\Delta \phi_{17}$	$\Delta \phi_{19}$	$\Delta \phi_{27}$	$\Delta \phi_{28}$	$\Delta \phi_{38}$	$\Delta \phi_{39}$	$\Delta \phi_{47}$	$\Delta \phi_{49}$	$\Delta \phi_{57}$	$\Delta \phi_{58}$	$\Delta \phi_{68}$	$\Delta \phi_{69}$	$\Delta \alpha'_{23}$	$\Delta \alpha'_{31}$	$\Delta \alpha'_{12}$	$\Delta \alpha'_{56}$	$\Delta \alpha'_{64}$	$\Delta \alpha'_{45}$
Δr_1	1	2	2	3	4	4	5	6	5	9	9	11	12	12	11	10	10	14	13	13	14	29	28	28	31	30	30
Δr_2		1	2	4	3	4	5	5	6	11	12	9	9	11	12	14	13	10	10	14	13	28	29	28	30	31	30
Δr_3			1	4	4	3	6	5	5	12	11	12	11	9	9	13	14	13	14	10	10	28	28	29	30	30	31
Δr_4				1	2	2	5	6	5	10	10	14	13	13	14	9	9	11	12	12	11	31	30	30	29	28	28
Δr_5					1	2	5	5	6	14	13	10	10	14	13	11	12	9	9	11	12	30	31	30	28	29	28
Δr_6						1	6	5	5	13	14	13	14	10	10	12	11	12	11	9	9	30	30	31	28	28	29
ΔR_7							7	8	8	15	16	15	16	17	17	15	16	15	16	17	17	33	33	32	33	33	32
ΔR_8								7	8	17	17	16	15	15	16	17	17	16	15	15	16	32	33	33	32	33	33
ΔR_9									7	16	15	17	17	16	15	16	15	17	17	16	15	33	32	33	33	32	33
$\Delta \phi_{17}$										18	22	19	23	24	23	20	25	21	26	27	26	36	35	34	39	38	37
$\Delta \phi_{19}$											18	23	24	23	19	25	20	26	27	26	21	36	34	35	39	37	38
$\Delta \phi_{27}$												18	22	23	24	21	26	20	25	26	27	35	36	34	38	39	37
$\Delta \phi_{28}$													18	19	23	26	27	25	20	21	26	34	36	35	37	39	38
$\Delta \phi_{38}$														18	22	26	26	26	21	20	25	34	35	36	37	38	39
$\Delta \phi_{39}$															18	26	21	27	26	25	20	35	34	36	38	37	39
$\Delta \phi_{47}$																18	22	19	23	24	23	39	38	37	36	35	34
$\Delta \phi_{49}$																	18	23	24	23	19	39	37	38	36	34	35
$\Delta \phi_{57}$																		18	22	23	24	38	39	37	35	36	34
$\Delta \phi_{58}$																			18	19	23	37	39	38	34	36	35
$\Delta \phi_{68}$																				18	22	37	38	39	34	35	36
$\Delta \phi_{69}$																					18	38	37	39	35	34	36
$\Delta \alpha'_{23}$																						40	41	41	42	43	43
$\Delta \alpha'_{31}$																							40	41	43	42	43
$\Delta \alpha'_{12}$																								40	43	43	42
$\Delta \alpha'_{56}$																									40	41	41
$\Delta \alpha'_{64}$																										40	41
$\Delta \alpha'_{45}$																											40

S Y M.

TABLEAU III
Eléments des matrices G' et F'

1	$G_r = \mu_X + \mu_Y$	f_r
2	$G_{rr} = \cos \alpha' \mu_X$	f_{rr}
3	$G'_{rr} = \cos \alpha \mu_X$	f'_{rr}
4	$G''_{rr} = \cos \alpha'' \mu_X$	f''_{rr}
5	$G_{rR} = \cos \phi \mu_X$	f_{rR}
6	$G'_{rR} = -2 \cos \phi \mu_X$	f'_{rR}
7	$G_R = \mu_X + \mu_Y$	f_R
8	$G_{RR} = -(1/2) \mu_X$	f_{RR}
9	$G_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) \rho \sin^2 \phi \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{r\phi}$
10	$G'_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \cos \alpha) + \rho (\cos \alpha - \cos^2 \phi)] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f'_{r\phi}$
11	$G''_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \cos \alpha') + \rho (\cos \alpha' - \cos^2 \phi)] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f''_{r\phi}$
12	$G'''_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) [-\cos \phi (2 + \cos \alpha') + \rho (\cos \alpha' + 2 \cos^2 \phi)] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f'''_{r\phi}$
13	$G^{4'}_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) [-\cos \phi (2 + \cos \alpha'') + \rho (\cos \alpha'' + 2 \cos^2 \phi)] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f^{4'}_{r\phi}$
14	$G^{5'}_{r\phi} = -(1/r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \cos \alpha'') + \rho (\cos \alpha'' - \cos^2 \phi)] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f^{5'}_{r\phi}$
15	$G_{R\phi} = -(1/r_e \sin \phi) \sin^2 \phi \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f_{R\phi}$
16	$G'_{R\phi} = (1/2 r_e \sin \phi) [1 + 2 \cos^2 \phi - 3 \rho \cos \phi] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f'_{R\phi}$
17	$G''_{R\phi} = (1/2 r_e \sin \phi) [1 - 4 \cos^2 \phi + 3 \rho \cos \phi] \mu_X$	$\sqrt{r_e R_e} f''_{R\phi}$
18	$G_{\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \phi [(1 + \rho^2) \mu_Y + (1 + \rho^2 - 2 \rho \cos \phi) \mu_X]$	$r_e R_e f_{\phi}$
19	$G_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \alpha' - \cos^2 \phi) \mu_Y + [(\cos \alpha' - \cos^2 \phi) (\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] \mu_X \}$	$r_e R_e f_{\phi\phi}$
20	$G'_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \alpha - \cos^2 \phi) \mu_Y + [(\cos \alpha - \cos^2 \phi) (\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] \mu_X \}$	$r_e R_e f'_{\phi\phi}$
21	$G''_{\phi\phi} = (1/r_e^2 \sin^2 \phi) \{ \rho^2 (\cos \alpha'' - \cos^2 \phi) \mu_Y + [(\cos \alpha'' - \cos^2 \phi) (\rho - \cos \phi)^2 + \sin^4 \phi] \mu_X \}$	$r_e R_e f''_{\phi\phi}$
22	$G'''_{\phi\phi} = -(1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) \{ (1 + 2 \cos^2 \phi) \mu_Y + [(1 + 2 \cos^2 \phi) (1 - \rho \cos \phi)^2 - 2 \rho^2 \sin^4 \phi] \mu_X \}$	$r_e R_e f'''_{\phi\phi}$
23	$G^{4'}_{\phi\phi} = (1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) [- (1 - \rho \cos \phi)^2 - 2 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \phi) + 2 \cos \alpha' (\rho - \cos \phi)^2] \mu_X$	$r_e R_e f^{4'}_{\phi\phi}$
24	$G^{5'}_{\phi\phi} = (1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) [- (1 - \rho \cos \phi)^2 - 8 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \phi) + 2 \cos \alpha' (\rho - \cos \phi)^2] \mu_X$	$r_e R_e f^{5'}_{\phi\phi}$
25	$G^6_{\phi\phi} = (1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) [- (1 - \rho \cos \phi)^2 + 4 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \phi) + 2 \cos \alpha (\rho - \cos \phi)^2] \mu_X$	$r_e R_e f^6_{\phi\phi}$
26	$G^7_{\phi\phi} = (1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) [- (1 - \rho \cos \phi)^2 - 2 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \phi) + 2 \cos \alpha'' (\rho - \cos \phi)^2] \mu_X$	$r_e R_e f^7_{\phi\phi}$
27	$G^8_{\phi\phi} = (1/2 r_e^2 \sin^2 \phi) [- (1 - \rho \cos \phi)^2 - 8 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (\rho - \cos \phi) + 2 \cos \alpha'' (\rho - \cos \phi)^2] \mu_X$	$r_e R_e f^8_{\phi\phi}$
28	$G_{r\alpha'} = -(1/r_e \sin \alpha') \sin^2 \alpha' \mu_X$	$r_e f_{r\alpha'}$
29	$G'_{r\alpha'} = -(2/r_e \sin \alpha') \cos \alpha' (1 - \cos \alpha') \mu_X$	$r_e f'_{r\alpha'}$
30	$G''_{r\alpha'} = -(1/r_e \sin \alpha') (\cos \alpha + \cos \alpha'') (1 - \cos \alpha') \mu_X$	$r_e f''_{r\alpha'}$
31	$G'''_{r\alpha'} = -(2/r_e \sin \alpha') \cos \alpha'' (1 - \cos \alpha') \mu_X$	$r_e f'''_{r\alpha'}$
32	$G_{R\alpha'} = -(2/r_e \sin \alpha') \cos \phi (1 - \cos \alpha') \mu_X$	$r_e f_{R\alpha'}$
33	$G'_{R\alpha'} = (1/r_e \sin \alpha') \cos \phi (1 - \cos \alpha') \mu_X$	$r_e f'_{R\alpha'}$
34	$G_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) \{ \cos \phi (1 - \cos \alpha') \mu_Y + [\cos \phi (1 - \cos \alpha')^2 (1 - \rho \cos \phi) + \rho \sin^2 \alpha' \sin^2 \phi] \mu_X \}$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi\alpha'}$
35	$G'_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) \{ -\cos \phi (2 + \cos \alpha') \mu_Y + [-\cos \phi (2 + \cos \alpha') (1 - \cos \alpha') (1 - \rho \cos \phi) + \rho \sin^2 \alpha' \sin^2 \phi] \mu_X \}$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f'_{\phi\alpha'}$
36	$G''_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) [-\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (1 - \cos \alpha') + 2 \cos \alpha' (\rho - \cos \phi) (1 - \cos \alpha')] \mu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f''_{\phi\alpha'}$
37	$G'''_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) [2 \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (1 - \cos \alpha') + (\cos \alpha + \cos \alpha'') (\rho - \cos \phi) (1 - \cos \alpha')] \mu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f'''_{\phi\alpha'}$
38	$G^{4'}_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) [-\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (1 - \cos \alpha') + (\cos \alpha + \cos \alpha'') (\rho - \cos \phi) (1 - \cos \alpha')] \mu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f^{4'}_{\phi\alpha'}$
39	$G^{5'}_{\phi\alpha'} = (1/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) [-\cos \phi (1 - \rho \cos \phi) (1 - \cos \alpha') + 2 \cos \alpha'' (\rho - \cos \phi) (1 - \cos \alpha')] \mu_X$	$r_e \sqrt{r_e R_e} f^{5'}_{\phi\alpha'}$
40	$G_{\alpha'} = (2/r_e^2 \sin^2 \alpha') \sin^2 \alpha' [\mu_Y + (1 - \cos \alpha') \mu_X]$	$r_e^2 f_{\alpha'}$
41	$G_{\alpha'\alpha'} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha') \{ \cos \alpha' (1 - \cos \alpha') \mu_Y + [\cos \alpha' (1 - \cos \alpha')^3 + \sin^4 \alpha'] \mu_X \}$	$r_e^2 f_{\alpha'\alpha'}$
42	$G'_{\alpha'\alpha'} = (2/r_e^2 \sin^2 \alpha') (\cos \alpha + \cos \alpha'') (1 - \cos \alpha')^2 \mu_X$	$r_e^2 f'_{\alpha'\alpha'}$
43	$G''_{\alpha'\alpha'} = (1/r_e^2 \sin^2 \alpha') (3 \cos \alpha'' + \cos \alpha) (1 - \cos \alpha')^2 \mu_X$	$r_e^2 f''_{\alpha'\alpha'}$

TABLEAU IV

Matrice U

	Δ^x_1	Δ^x_2	Δ^x_3	Δ^x_4	Δ^x_5	Δ^x_6	ΔR_7	ΔR_8	ΔR_9	$\Delta\phi_{17}$	$\Delta\phi_{19}$	$\Delta\phi_{27}$	$\Delta\phi_{38}$	$\Delta\phi_{39}$	$\Delta\phi_{47}$	$\Delta\phi_{49}$	$\Delta\phi_{57}$	$\Delta\phi_{58}$	$\Delta\phi_{68}$	$\Delta\phi_{69}$	$\Delta\alpha'_{23}$	$\Delta\alpha'_{31}$	$\Delta\alpha'_{12}$	$\Delta\alpha'_{58}$	$\Delta\alpha'_{64}$	$\Delta\alpha'_{45}$
$S_1(A'_1)$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_3(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_2/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$	$N_1/\sqrt{2}$
$S_4(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0
$S_5(A'_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0
$S_6(A'_2)$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_7(A'_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0
$S_8(A'_2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
$S_{9a}(E')$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10a}(E')$	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{11a}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	
$S_{12a}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{24}$	$2/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$2/\sqrt{24}$	$2/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	0	0	0	0	0
$S_{13a}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$
$S_{14a}(E'')$	$-1/\sqrt{12}$	$-1/\sqrt{12}$	$2/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$1/\sqrt{12}$	$-2/\sqrt{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{15a}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$2/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$-2/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$-2/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	0	0	0	0	0
$S_{16a}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$N_2^*/\sqrt{3}$	0	$N_2^*/\sqrt{3}$	$-N_2^*/\sqrt{3}$	$-N_2^*/\sqrt{3}$	0	$-N_2^*/\sqrt{3}$	0	$-N_2^*/\sqrt{3}$	$N_2^*/\sqrt{3}$	$N_2^*/\sqrt{3}$	$-N_1^*/\sqrt{2}$	$-N_1^*/\sqrt{2}$	$N_1^*/\sqrt{6}$	$N_1^*/\sqrt{2}$	$-N_1^*/\sqrt{6}$
$S_{17}(A'_1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	$-N_1$	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2	N_2
$S_{18}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N_1^*	0	N_1^*	$-N_1^*$	$-N_1^*$	0	$-N_1^*$	0	$-N_1^*$	N_1^*	N_1^*	N_2^*	N_2^*	$-2N_2^*$	$-N_2^*$	$-N_2^*$
$S_{19}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-2N_1^*$	$-N_1^*$	$2N_1^*$	N_1^*	$-N_1^*$	N_1^*	$2N_1^*$	N_1^*	$-2N_1^*$	$-N_1^*$	N_1^*	$-N_1^*$	$-\sqrt{3}N_2^*$	$\sqrt{3}N_2^*$	0	$\sqrt{3}N_2^*$	$-\sqrt{3}N_2^*$
$S_{9b}(E')$	0	$-1/2$	$1/2$	0	$-1/2$	$1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{10b}(E')$	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{11b}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$2/\sqrt{24}$	$-2/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$2/\sqrt{24}$	$-2/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	$1/\sqrt{24}$	$-1/\sqrt{24}$	0	0	0	0	0
$S_{12b}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	
$S_{13b}(E')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/2$	$1/2$	0	$-1/2$	$1/2$
$S_{14b}(E'')$	$1/2$	$-1/2$	0	$-1/2$	$+1/2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{15b}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{6}$	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	$1/\sqrt{6}$	0	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0
$S_{16b}(E'')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-2N_2^*$	$-N_2^*$	$2N_2^*$	N_2^*	$-N_2^*$	N_2^*	$2N_2^*$	N_2^*	$-2N_2^*$	$-N_2^*$	N_2^*	$-N_2^*$	$N_1^*/\sqrt{2}$	$-N_1^*/\sqrt{2}$	0	$-N_1^*/\sqrt{2}$	$N_1^*/\sqrt{2}$

Matrices G^* , F^* et Σ^*

[illegible]

TABLEAU VI

Eléments de la matrice G^*

1,1	μ_Y
1,2	0
1,3	0
2,2	μ_Y
2,3	0
3,3	$(3/r_e^2) \sin^2 \phi' (12N_1 \cos \phi / \sin \alpha' - N_2 / \sin \phi)^2 \mu_Y$
4,4	$(3/2r_e^2 \sin^2 \phi) \mu_Y$
5,5	$(3/2r_e^2 \sin^2 \phi) (8\rho^2 \cos^2 \phi + 1) \mu_Y$
6,6	$\mu_Y + 3(1 - \cos \alpha) \mu_X$
6,7	$-(3\sqrt{2}/r_e \sin \phi) (1 - \cos \alpha) (\rho - \cos \phi) \mu_X$
6,8	$-(9/2r_e \sin \alpha') \sin^2 \alpha \mu_X$
7,7	$(1/2r_e^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \phi' [(8\rho^2 + 1) \mu_Y + 24 (\rho - \cos \phi)^2 \mu_X]$
7,8	$(3\sqrt{2}/r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) \cos \phi \sin^2 \phi' [-\mu_Y + 24 \cos \phi (\rho - \cos \phi) \mu_X]$
8,8	$(2/r_e^2 \sin^2 \alpha') (1 - \cos \alpha') (1 + 2 \cos \alpha') [\mu_Y + 4(1 - \cos \alpha') \mu_X]$
9,9	$\mu_Y + (3/2) (1 + \cos \alpha) \mu_X$
9,10	$-3\sqrt{2} \cos \phi \mu_X$
9,11	$(6\sqrt{3}/2r_e \sin \phi) \cos \phi (1 - \rho \cos \phi) \mu_X$
9,12	$-(3/\sqrt{2}r_e \sin \phi) [\cos \phi (1 - \cos \alpha) + 3\rho (1 + \cos \alpha')] \mu_X$
9,13	$(2/r_e \sin \alpha') (1 - \cos \alpha')^2 \mu_X$
10,10	$\mu_Y + (3/2) \mu_X$
10,11	$-(3\sqrt{3}/2r_e \sin \phi) (1 - \rho \cos \phi) \mu_X$
10,12	$(3/2r_e \sin \phi) (\sin^2 \phi' + 3\rho \cos \phi) \mu_X$
10,13	$-(3\sqrt{2}/r_e \sin \alpha') \cos \phi (1 - \cos \alpha') \mu_X$
11,11	$(3/2r_e^2 \sin^2 \phi) [(1 + 2\rho^2 \cos^2 \phi) \mu_Y + 3(1 - \rho \cos \phi)^2 \mu_X]$
11,12	$(-3\sqrt{3}/2r_e^2 \sin^2 \phi) [-2\rho^2 \cos^2 \phi \mu_Y + (1 - \rho \cos \phi) (\sin^2 \phi' + 3\rho \cos \phi) \mu_X]$
11,13	$(3\sqrt{3}/2r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) \cos \phi [\mu_Y + 2(1 - \rho \cos \phi) (1 - \cos \alpha') \mu_X]$
12,12	$(1/2r_e^2 \sin^2 \phi) ([1 + 2\rho^2 \cos^2 \phi (9\rho^2 - 2)] \mu_Y + 3[(1 + \cos \alpha) (\cos \alpha'' - 3\rho \cos \phi) + (1 + 3\rho \cos \phi)^2] \mu_X)$
12,13	$(1/\sqrt{2}r_e^2 \sin \alpha' \sin \phi) \cos \phi [(1 + 2\cos \alpha') \mu_Y - 6(1 - \cos \alpha') (\sin^2 \phi' + 3\rho \cos \phi) \mu_X]$
13,13	$(1/r_e^2 \sin^2 \alpha') ((\sin^2 \alpha' + \cos \alpha - \cos \alpha'') \mu_Y + (\cos \alpha - \cos \alpha'')^2 [\sin^2 \alpha' + (\cos \alpha - \cos \alpha'')^2] \mu_X)$
14,14	μ_Y
14,15	0
14,16	0
15,15	$(1/4r_e^2 \sin^2 \phi) (16\rho^2 \sin^2 \phi' - \cos \alpha'' + 4) \mu_Y$
15,16	$(3/r_e^2 \sin \phi) (2\cos^2 \phi + 1) (2N_1 \cos \phi / \sin \alpha' - N_2 / 2 \sin \phi) \mu_Y$
16,16	$-(9/r_e^2) \cos \alpha'' (4N_1 \cos \phi / \sin \alpha' - N_2 / \sin \phi)^2 \mu_Y$

TABLEAU VII
Éléments de la matrice F^*

1,1	$f_r + 2 f_{rr} + f'_{rr} + 2 f''_{rr}$
1,2	$\sqrt{2} (2 f_{rR} + f'_{rR})$
1,3	$2\sqrt{3}[N_2\sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} + f'_{r\phi} + f''_{r\phi} + f'''_{r\phi} + f_{r\phi}^{A'} + f_{r\phi}^{S'}) + N_1 r_e(2f_{ra} + f'_{ra} + 2f''_{ra} + f'''_{ra})]$
2,2	$f_R + 2f_{RR}$
2,3	$2\sqrt{6}[N_2\sqrt{r_e R_e}(f_{R\phi} + f'_{R\phi} + f''_{R\phi}) + N_1 r_e(f_{Ra} + 2f'_{Ra})]$
3,3	$6N_2^2 r_e R_e (f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''}) + 24N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{\phi\alpha} + f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} + f'''_{\phi\alpha} + f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) + 12N_1^2 r_e^2 (f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} + 2f_{\alpha\alpha}^{A''} + f_{\alpha\alpha}^{S''})$
4,4	$r_e R_e (f_{\phi\phi} - f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} - 2f_{\phi\phi}^{S''} + f_{\phi\phi}^{A''})$
5,5	$r_e R_e (f_{\phi\phi} - f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''})$
6,6	$f_r + 2f_{rr} - f'_{rr} - 2f''_{rr}$
6,7	$\sqrt{2}\sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} - f'_{r\phi} + f''_{r\phi} + f'''_{r\phi} - f_{r\phi}^{A'} - f_{r\phi}^{S'})$
6,8	$r_e(2f_{ra} + f'_{ra} - 2f''_{ra} - f'''_{ra})$
7,7	$r_e R_e (f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} - 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''})$
7,8	$\sqrt{2} r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{\phi\alpha} + f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} - f_{\phi\alpha}^{S'} - f_{\phi\alpha}^{A''} - f_{\phi\alpha}^{S''})$
8,8	$r_e^2 (f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}^{A'} - f_{\alpha\alpha}^{S'} - 2f_{\alpha\alpha}^{A''})$
9,9	$f_r - f_{rr} + f'_{rr} - f''_{rr}$
9,10	$-\sqrt{2}(f_{rR} - f'_{rR})$
9,11	$-\sqrt{3/2}\sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi}^{A''} - f_{r\phi}^{S''} - f_{r\phi}^{A'} + f_{r\phi}^{S'})$
9,12	$(1/\sqrt{2})\sqrt{r_e R_e}(2f_{r\phi} + 2f'_{r\phi} - f''_{r\phi} - f'''_{r\phi} - f_{r\phi}^{A'} - f_{r\phi}^{S'})$
9,13	$-r_e(f_{ra} - f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra})$
10,10	$f_R - f_{RR}$
10,11	$\sqrt{3}\sqrt{r_e R_e}(f_{R\phi} - f'_{R\phi})$
10,12	$-\sqrt{r_e R_e}(f_{R\phi} + f'_{R\phi} - 2f''_{R\phi})$
10,13	$\sqrt{2} r_e (f_{Ra} - f'_{Ra})$
11,11	$(1/2)r_e R_e (2f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - 2f_{\phi\phi}^{A''} - 2f_{\phi\phi}^{S''} + f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - 2f_{\phi\phi}^{A''} - 2f_{\phi\phi}^{S''} + f_{\phi\phi}^{A''})$
11,12	$-(\sqrt{3}/2)r_e R_e (f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'})$
11,13	$\sqrt{3/2} r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{\phi\alpha} - f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} - f_{\phi\alpha}^{S'})$
12,12	$(1/2)r_e R_e (2f_{\phi\phi} - f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} - 2f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} + 2f_{\phi\phi}^{A''} - 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''})$
12,13	$(1/\sqrt{2})r_e \sqrt{r_e R_e} (-f_{\phi\alpha} - f'_{\phi\alpha} + 2f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} - f_{\phi\alpha}^{S'} + f_{\phi\alpha}^{A''} + 2f_{\phi\alpha}^{S''})$
13,13	$r_e^2 (f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} - f_{\alpha\alpha}^{A''} - f_{\alpha\alpha}^{S''})$
14,14	$f_r - f_{rr} - f'_{rr} + f''_{rr}$
14,15	$-(1/\sqrt{2})\sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} - f'_{r\phi} + f''_{r\phi} - 2f_{r\phi}^{A'} + f_{r\phi}^{S'})$
14,16	$-(3\sqrt{2})N_2^2 \sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} - f'_{r\phi} - f''_{r\phi} + f_{r\phi}^{A'} - f_{r\phi}^{S'}) - 2\sqrt{2}N_1 r_e (f_{ra} - f'_{ra} - f''_{ra} + f'''_{ra})$
15,15	$(1/2)r_e R_e (2f_{\phi\phi} + 2f_{\phi\phi}^{A'} - 2f_{\phi\phi}^{S'} - 2f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} - 2f_{\phi\phi}^{A'} - f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + 2f_{\phi\phi}^{S''} + f_{\phi\phi}^{A''})$
15,16	$3N_2^2 r_e R_e (f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'}) + 2N_1^2 r_e \sqrt{r_e R_e} (2f_{\phi\alpha} - f'_{\phi\alpha} - f''_{\phi\alpha} - 2f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'} + f_{\phi\alpha}^{A''} + f_{\phi\alpha}^{S''})$
16,16	$6N_2^2 r_e R_e (2f_{\phi\phi} - 2f_{\phi\phi}^{A'} - 2f_{\phi\phi}^{S'} + 2f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} - 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''}) + 24N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f'_{\phi\alpha} - f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) + 8r_e^2 N_1^2 (f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha}^{A'} - f_{\alpha\alpha}^{S'} + f_{\alpha\alpha}^{A''} + f_{\alpha\alpha}^{S''})$
1,17	$-2\sqrt{6}N_1 \sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} + f'_{r\phi} + f''_{r\phi} + f'''_{r\phi} + f_{r\phi}^{A'} + f_{r\phi}^{S'}) + \sqrt{6}N_2 r_e (2f_{ra} + f'_{ra} + 2f''_{ra} + f'''_{ra}) \equiv 0$
2,17	$-4\sqrt{3}N_1 \sqrt{r_e R_e}(f_{R\phi} + f'_{R\phi} + f''_{R\phi}) + 2\sqrt{3}N_2 r_e (f_{Ra} + 2f'_{Ra}) \equiv 0$
3,17	$-6\sqrt{2}N_1 N_2 r_e R_e (f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''}) - 6\sqrt{2}(2N_1^2 - N_2^2)r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{\phi\alpha} + f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} + f'''_{\phi\alpha} + f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) + 6\sqrt{2}N_1 N_2 r_e^2 (f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} + 2f_{\alpha\alpha}^{A''} + f_{\alpha\alpha}^{S''}) \equiv 0$
17,17	$12N_1^2 r_e R_e (f_{\phi\phi} + f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} + 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} + f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''}) - 24N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f_{\phi\alpha} + f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} + f'''_{\phi\alpha} + f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) + 6N_2^2 r_e^2 (f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} + 2f_{\alpha\alpha}^{A''} + f_{\alpha\alpha}^{S''}) \equiv 0$
14,18	$-2\sqrt{3}N_1 \sqrt{r_e R_e}(f_{r\phi} - f'_{r\phi} - f''_{r\phi} + f_{r\phi}^{A'} - f_{r\phi}^{S'}) - 2\sqrt{3}N_2 r_e (-f_{ra} + f'_{ra} + f''_{ra} - f'''_{ra}) \equiv 0$
15,18	$\sqrt{6}N_1 r_e R_e (f_{\phi\phi}^{A''} - f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'}) + \sqrt{6}N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (-2f_{\phi\alpha} + f'_{\phi\alpha} + f''_{\phi\alpha} + 2f_{\phi\alpha}^{A'} - f_{\phi\alpha}^{S'} - f_{\phi\alpha}^{A''} - f_{\phi\alpha}^{S''}) \equiv 0$
16,18	$2\sqrt{6}N_1 N_2 r_e R_e (2f_{\phi\phi} - 2f_{\phi\phi}^{A'} - 2f_{\phi\phi}^{S'} + 2f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} - 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''}) + 12(\sqrt{2/3}N_1^2 - \sqrt{3/2}N_2^2)r_e \sqrt{r_e R_e} (f'_{\phi\alpha} - f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) + 4\sqrt{6}N_1 N_2 r_e^2 (-f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} - f_{\alpha\alpha}^{A''} - f_{\alpha\alpha}^{S''}) \equiv 0$
18,18	$4N_1^2 r_e R_e (2f_{\phi\phi} - 2f_{\phi\phi}^{A'} - 2f_{\phi\phi}^{S'} + 2f_{\phi\phi}^{A''} + f_{\phi\phi}^{S''} - 2f_{\phi\phi}^{A'} + f_{\phi\phi}^{S'} - f_{\phi\phi}^{A''} + 2f_{\phi\phi}^{S''} - f_{\phi\phi}^{A''}) - 24N_1 N_2 r_e \sqrt{r_e R_e} (f'_{\phi\alpha} - f''_{\phi\alpha} - f_{\phi\alpha}^{A'} + f_{\phi\alpha}^{S'}) - 12N_2^2 r_e^2 (-f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}^{A'} + f_{\alpha\alpha}^{S'} - f_{\alpha\alpha}^{A''} - f_{\alpha\alpha}^{S''}) \equiv 0$

f_r	$= (1/6) (F_{1,1} + F_{6,6} + 2F_{9,9} + 2F_{14,14})$
f_{rr}	$= (1/6) (F_{1,1} + F_{6,6} - F_{9,9} - F_{14,14})$
$f_{rr}^{\prime}$	$= (1/6) (F_{1,1} - F_{6,6} + 2F_{9,9} - 2F_{14,14})$
$f_{rr}^{\prime\prime}$	$= (1/6) (F_{1,1} - F_{6,6} - F_{9,9} + F_{14,14})$
f_{rr}	$= (1/3\sqrt{2}) (F_{1,2} - F_{9,10})$
$f_{rr}^{\prime}$	$= (1/3\sqrt{2}) (F_{1,2} + 2F_{9,10})$
f_R	$= (1/3) (F_{2,2} + 2F_{10,10})$
f_{RR}	$= (1/3) (F_{2,2} - F_{10,10})$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} + (1/6\sqrt{2})F_{6,7} + (1/3\sqrt{2})F_{9,12} - (1/6\sqrt{2})F_{14,15} - (1/\sqrt{2})N_2^2F_{14,16} - (1/\sqrt{3})N_1^2F_{14,18}$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}^{\prime}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} - (1/6\sqrt{2})F_{6,7} + (1/3\sqrt{2})F_{9,12} + (1/6\sqrt{2})F_{14,15} + (1/\sqrt{2})N_2^2F_{14,16} + (1/\sqrt{3})N_1^2F_{14,18}$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}^{\prime\prime}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} + (1/6\sqrt{2})F_{6,7} - (1/2\sqrt{6})F_{9,11} - (1/6\sqrt{2})F_{9,12} - (1/6\sqrt{2})F_{14,15} + (1/\sqrt{2})N_2^2F_{14,16} + (1/\sqrt{3})N_1^2F_{14,18}$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}^{\prime\prime\prime}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} + (1/6\sqrt{2})F_{6,7} + (1/2\sqrt{6})F_{9,11} - (1/6\sqrt{2})F_{9,12} + (1/3\sqrt{2})F_{14,15}$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}^{\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} - (1/6\sqrt{2})F_{6,7} + (1/2\sqrt{6})F_{9,11} - (1/6\sqrt{2})F_{9,12} - (1/3\sqrt{2})F_{14,15}$
$\sqrt{eR_e} f_{r\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2\sqrt{3})N_2F_{1,3} - (1/\sqrt{6})N_1F_{1,17} - (1/6\sqrt{2})F_{6,7} - (1/2\sqrt{6})F_{9,11} - (1/6\sqrt{2})F_{9,12} + (1/6\sqrt{2})F_{14,15} - (1/\sqrt{2})N_2^2F_{14,16} - (1/\sqrt{3})N_1^2F_{14,18}$
$\sqrt{eR_e} f_{R\phi}$	$= (1/\sqrt{6})N_2F_{2,3} - (1/\sqrt{3})N_1F_{2,17} + (1/2\sqrt{3})F_{10,11} - (1/6)F_{10,12}$
$\sqrt{eR_e} f_{R\phi}^{\prime}$	$= (1/\sqrt{6})N_2F_{2,3} - (1/\sqrt{3})N_1F_{2,17} - (1/2\sqrt{3})F_{10,11} - (1/6)F_{10,12}$
$\sqrt{eR_e} f_{R\phi}^{\prime\prime}$	$= (1/\sqrt{6})N_2F_{2,3} - (1/\sqrt{3})N_1F_{2,17} + (1/3)F_{10,12}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[F_{4,4} + F_{5,5} + F_{7,7} + 2F_{11,11} + 2F_{12,12} + 2F_{15,15}] + 2N_2^2F_{16,16} + 4\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} + (4/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} - (1/12)[F_{4,4} + F_{5,5} - F_{7,7} - F_{11,11} + \sqrt{12}F_{11,12} + F_{12,12} - 2F_{15,15}] - 2N_2^2F_{16,16} - 4\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} - (4/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[-F_{4,4} + F_{5,5} - F_{7,7} + 2F_{11,11} + 2F_{12,12} - 2F_{15,15}] - 2N_2^2F_{16,16} - 4\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} - (4/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[F_{4,4} - F_{5,5} - F_{7,7} + F_{11,11} - \sqrt{12}F_{11,12} - F_{12,12} - 2F_{15,15}] + 2N_2^2F_{16,16} + 4\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} + (4/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[-F_{4,4} - F_{5,5} + F_{7,7} - 2F_{11,11} + 2F_{12,12} - F_{15,15}] + N_2^2F_{15,16} + \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} + N_2^2F_{16,16} + 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} + (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[F_{4,4} + F_{5,5} + F_{7,7} - F_{11,11} - F_{12,12} - F_{15,15}] - N_2^2F_{16,16} - 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} - (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[-F_{4,4} - F_{5,5} + F_{7,7} + F_{11,11} + \sqrt{12}F_{11,12} - F_{12,12} - F_{15,15}] - N_2^2F_{15,16} - \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} + N_2^2F_{16,16} + 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} + (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[F_{4,4} - F_{5,5} - F_{7,7} - 2F_{11,11} + 2F_{12,12} + F_{15,15}] - N_2^2F_{15,16} - \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} - N_2^2F_{16,16} - 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} - (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[-F_{4,4} + F_{5,5} - F_{7,7} - F_{11,11} - F_{12,12} + F_{15,15}] + N_2^2F_{16,16} + 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} + (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e R_e f_{\phi\phi}^{\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (1/2)N_2^2F_{3,3} - \sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/12)[F_{4,4} - F_{5,5} - F_{7,7} + F_{11,11} + \sqrt{12}F_{11,12} - F_{12,12} + F_{15,15}] + N_2^2F_{15,16} + \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} - N_2^2F_{16,16} - 2\sqrt{2/3}N_1^2F_{16,18} + N_1^2F_{17,17} - (2/3)N_1^2F_{18,18}$
$r_e f_{ra}$	$= (1/\sqrt{3})N_1F_{1,3} + (1/\sqrt{6})N_2F_{1,17} + (1/6)F_{6,8} - (1/6)F_{9,13} - (\sqrt{2/3})N_1^2F_{14,16} + (1/\sqrt{3})N_2^2F_{14,18}$
$r_e f_{ra}^{\prime}$	$= (1/\sqrt{3})N_1F_{1,3} + (1/\sqrt{6})N_2F_{1,17} + (1/6)F_{6,8} + (1/3)F_{9,13} + (\sqrt{8/3})N_1^2F_{14,16} - (2/\sqrt{3})N_2^2F_{14,18}$
$r_e f_{ra}^{\prime\prime}$	$= (1/\sqrt{3})N_1F_{1,3} + (1/\sqrt{6})N_2F_{1,17} - (1/6)F_{6,8} - (1/6)F_{9,13} + (\sqrt{2/3})N_1^2F_{14,16} - (1/\sqrt{3})N_2^2F_{14,18}$
$r_e f_{ra}^{\prime\prime\prime}$	$= (1/\sqrt{3})N_1F_{1,3} + (1/\sqrt{6})N_2F_{1,17} - (1/6)F_{6,8} + (1/3)F_{9,13} - (\sqrt{8/3})N_1^2F_{14,16} + (2/\sqrt{3})N_2^2F_{14,18}$
$r_e f_{ra}^{\prime\prime\prime\prime}$	$= (\sqrt{2/3})N_1F_{2,3} + (1/\sqrt{3})N_2F_{2,17} + (\sqrt{2/3})F_{10,13}$
$r_e f_{ra}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= (\sqrt{2/3})N_1F_{2,3} + (1/\sqrt{3})N_2F_{2,17} - (1/3\sqrt{2})F_{10,13}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} + (1/6\sqrt{2})F_{7,8} + (1/2\sqrt{6})F_{11,13} - (1/6\sqrt{2})F_{12,13} + (2/3)N_1^2F_{15,16} - \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} - N_1N_2F_{17,17}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}^{\prime}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} + (1/6\sqrt{2})F_{7,8} - (1/2\sqrt{6})F_{11,13} - (1/6\sqrt{2})F_{12,13} - (1/3)N_1^2F_{15,16} + (1/\sqrt{6})N_2^2F_{15,18} + 2N_1N_2F_{16,16} + 2(\sqrt{2/3}N_1^2 - \sqrt{3/2}N_2^2)F_{16,18} - N_1N_2F_{17,17} - 2N_1^2F_{18,18}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}^{\prime\prime}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} + (1/6\sqrt{2})F_{7,8} + (1/3\sqrt{2})F_{12,13} - (1/3)N_1^2F_{15,16} + (1/\sqrt{6})N_2^2F_{15,18} - 2N_1N_2F_{16,16} - 2(\sqrt{2/3}N_1^2 - \sqrt{3/2}N_2^2)F_{16,18} - N_1N_2F_{17,17} + 2N_1N_2F_{18,18}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}^{\prime\prime\prime}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} - (1/6\sqrt{2})F_{7,8} + (1/2\sqrt{6})F_{11,13} - (1/6\sqrt{2})F_{12,13} - (2/3)N_1^2F_{15,16} + \sqrt{2/3}N_1^2F_{15,18} - N_1N_2F_{17,17}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}^{\prime\prime\prime\prime}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} - (1/6\sqrt{2})F_{7,8} - (1/2\sqrt{6})F_{11,13} - (1/6\sqrt{2})F_{12,13} + (1/3)N_1^2F_{15,16} - (1/\sqrt{6})N_2^2F_{15,18} - 2N_1N_2F_{16,16} - 2(\sqrt{2/3}N_1^2 - \sqrt{3/2}N_2^2)F_{16,18} - N_1N_2F_{17,17} + 2N_1N_2F_{18,18}$
$r_e \sqrt{r_e R_e} f_{\phi a}^{\prime\prime\prime\prime\prime}$	$= N_1N_2F_{3,3} - (1/\sqrt{2})(2N_1^2 - N_2^2)F_{3,17} - (1/6\sqrt{2})F_{7,8} + (1/3\sqrt{2})F_{12,13} + (1/3)N_1^2F_{15,16} - (1/\sqrt{6})N_2^2F_{15,18} + 2N_1N_2F_{16,16} + 2(\sqrt{2/3}N_1^2 - \sqrt{3/2}N_2^2)F_{16,18} - N_1N_2F_{17,17} - 2N_1N_2F_{18,18}$
$r_e^2 f_{aa}$	$= 2N_1^2F_{3,3} + 2\sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/6)[F_{8,8} + 2F_{13,13}] + (8/3)N_1^2F_{16,16} - 8\sqrt{2/3}N_1N_2F_{16,18} + N_2^2F_{17,17} + 4N_2^2F_{18,18}$
$r_e^2 f_{aa}^{\prime}$	$= 2N_1^2F_{3,3} + 2\sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/6)[F_{8,8} - F_{13,13}] - (4/3)N_1^2F_{16,16} + 4\sqrt{2/3}N_1N_2F_{16,18} + N_2^2F_{17,17} - 2N_2^2F_{18,18}$
$r_e^2 f_{aa}^{\prime\prime}$	$= 2N_1^2F_{3,3} + 2\sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} + (1/6)[F_{8,8} + 2F_{13,13}] - (8/3)N_1^2F_{16,16} + 8\sqrt{2/3}N_1N_2F_{16,18} + N_2^2F_{17,17} - 4N_2^2F_{18,18}$
$r_e^2 f_{aa}^{\prime\prime\prime}$	$= 2N_1^2F_{3,3} + 2\sqrt{2}N_1N_2F_{3,17} - (1/6)[F_{8,8} + F_{13,13}] + (4/3)N_1^2F_{16,16} - 4\sqrt{2/3}N_1N_2F_{16,18} + N_2^2F_{17,17} + 2N_2^2F_{18,18}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.J. Cyvin, Acta Polytechn. Scand., t. 279, p. 1, (1960)
- [2] S. Mahmoudi et E. Wendling, Spectroscopy Letters, t. 10 (12), p. 947, (1977)
- [3] S. Mahmoudi et E. Wendling, Bull. Soc. Chim. Belges (soumis pour publication)
- [4] E. Wendling et S. Mahmoudi, Bull. Soc. Chim. France, p. 4248 (1970)
- [5] E. Wendling et S. Mahmoudi, Rev. Chim. Minérale, t. 7, p. 1007, (1970)
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, New-York, (1955).

CONCLUSION GENERALE

Nous avons proposé une nouvelle méthode de résolution de l'équation séculaire de Wilson [25] dans le cadre du champ de forces de valence généralisé. Cette méthode, appelée méthode des pas logarithmiques (M.P.L.), part de la même hypothèse de base que la méthode de la plus proche solution ou de couplage progressif de Fadini. La M.P.L. diffère de celle de Fadini par son processus mathématique plus simple.

Signalons qu'une méthode itérative, postérieure à la M.P.L., "la méthode d'expansion en polynôme de matrices" (M.E.P.M.) a été proposée par A. Alix et L. Bernard [1], après une analyse critique des méthodes antérieures y compris la M.P.L.. L'ordinogramme de la M.E.P.M. ne diffère de celui de la M.P.L. que par l'addition des itérations notées r et représentées en pointillés sur la figure page 225. Ces itérations additionnelles, permettent simplement à la M.E.P.M. de reproduire à chaque pas les fréquences observées, ce qui nous paraît inutile, puisque les résultats numériques finaux (après convergence) de la M.E.P.M. et de la M.P.L. sont identiques.

La M.P.L. suivie du "déblocage" permet de déterminer le jeu complet des constantes de force du C.F.V.G. pour toute symétrie moléculaire.

Nous avons également adapté la M.P.L. suivie d'un "déblocage" à la résolution de l'équation séculaire de Cyvin pour calculer le jeu complet des amplitudes carrées moyennes de vibration (A.C.M.V.).

Nous avons calculé pour la première fois l'ensemble des constantes de force du C.F.V.G. pour :

- 41 groupements $XY_4(T_d)$;
- 7 " $XY_5(D_{3h})$;
- 16 " $XY_6(O_h)$;
- 3 " $XY_7(D_{5h})$;
- 24 " $XY_4Z(C_{4v})$;

et, chaque fois qu'il était nécessaire, nous avons reconsidéré la détermination des matrices U , G , F et Σ pour ces différentes symétries.

La connaissance des constantes de force de valence nous a principalement permis de :

- calculer les ordres des liaisons, et de préciser ainsi l'état des liaisons dans certaines molécules ;
- calculer la longueur des liaisons, et départager ainsi les prévisions contradictoires concernant certaines molécules ;
- comparer le C.F.V.G. au champ de force Urey-Bradley ;

- préciser l'attribution des fréquences fondamentales des molécules XY_7 (D_{5h}) et XY_4Z (C_{4v}).

Nous avons également calculé pour la première fois l'ensemble des A.C.M.V. du C.F.V.G. pour :

- 4 groupements $XY_4(T_d)$;
- 7 " $XY_5(D_{3h})$;
- 16 " $XY_6(O_h)$;
- 3 " $XY_7(D_{5h})$;
- 24 " $XY_4Z(C_{4v})$.

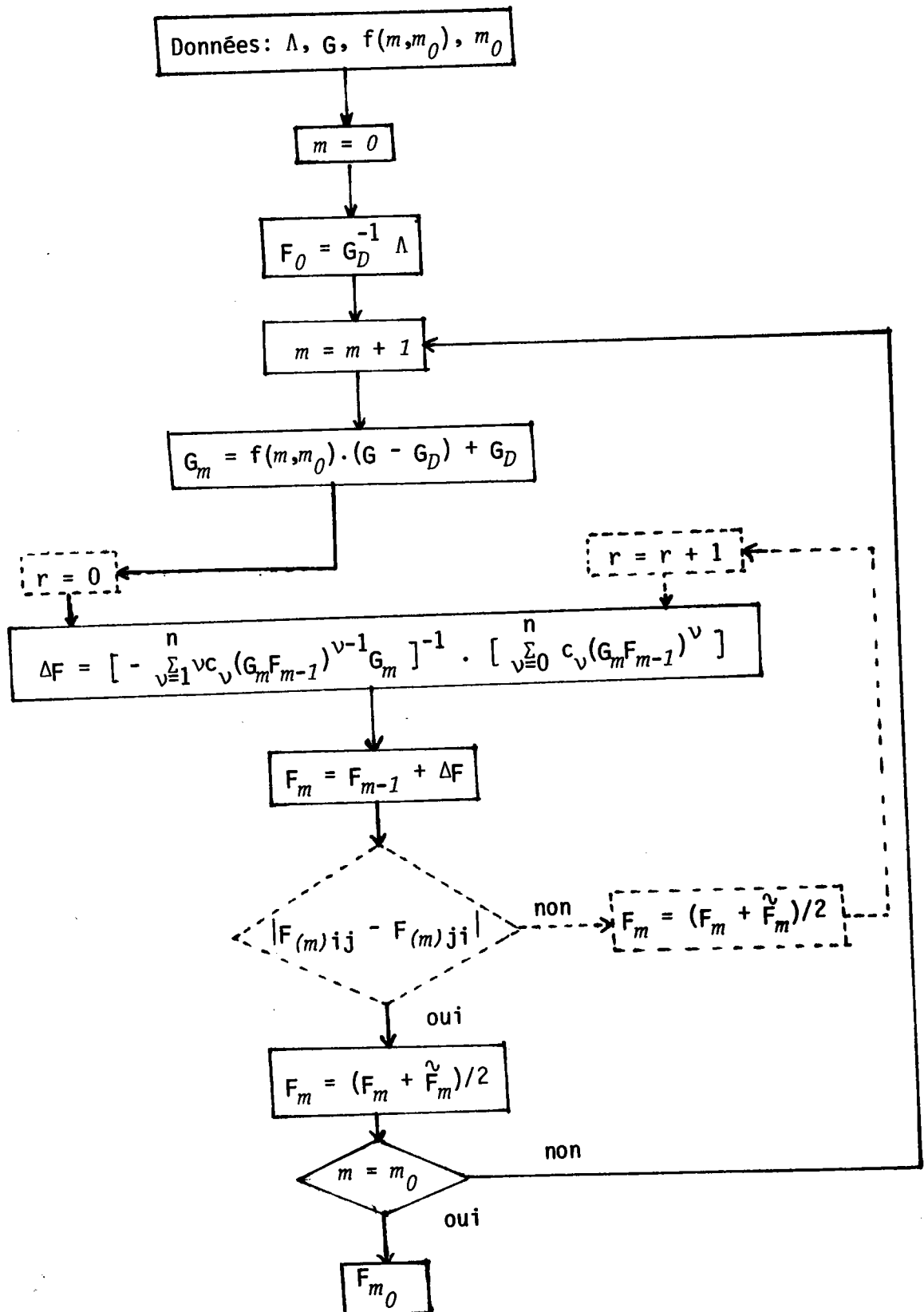
Signalons, pour les rares molécules pour lesquelles on dispose d'amplitudes moyennes de vibration (A.M.V.) "observées", le bon accord entre celles-ci et les A.M.V. calculées grâce à la M.P.L..

Nous avons aussi rapporté pour la première fois le spectre vibrationnel complet (I.R. et Raman, de 4000 à 33 cm^{-1}) de l'ion $UO_2F_5^{---}$ de symétrie approximativement pentagonale bipyramidale (D_{5h}) tel qu'il existe dans le dioxopentafluorouranate (VI) de potassium.

Enfin nous proposons une systématique pour la détermination de la matrice des coordonnées de symétrie U , déterminée jusqu'à présent par intuition et tâtonnements, au prix d'un grand gâchis de temps et souvent sans succès. Cette méthode s'applique très bien à l'ensemble des molécules mononucléaires XY_n formées d'un élément coordinateur X et de n coordinats non chélates identiques ou non, et englobant environ 98% des molécules ou ions complexes minéraux existant dans la nature.

Nous avons appliqué cette méthode à des types de molécules encore peu étudiées telles que: $XY_6(D_{3h})$, $XY_3Z_3W(C_{3v})$, $XY_4Z_2W(C_{2v})$, $XY_8(D_{2d})$, $XY_8(D_{4d})$ et $XY_9(D_{3h})$. Certes, ces types de groupements sont peu connus, mais il n'en demeure pas moins qu'ils existent sûrement parmi les complexes des métaux de transition des 2^{ème} et 3^{ème} séries. Cette observation expérimentale, étrange de prime abord s'expliquerait en partie dès que l'on admet que " la Nature a horreur " d'utiliser les orbitales f.

En conclusion, les méthodes théoriques mises au point dans le présent travail, constituent une contribution, de portée générale, à l'interprétation et l'exploitation des spectres vibrationnels.



Ordinogramme de la Méthode des Pas Logarithmiques

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. ALIX, *Thèse Doctorat, Reims*, (1973).
- [2] H.J. BECHER et R. MATTES, *Spectrochim. Acta*, 23A, 2249, (1967).
- [3] O. CHACON et P. MATZKE, *J. Mol. Struct.*, 9, 243, 255, (1971).
- [4] S.J. CYVIN, "Molecular Vibrations and mean-square amplitudes", Oslo and Elsevier, Publi. Co., Universitetsforlaget, Amsterdam, (1968).
- [5] J.C.DECIUS, *J. Chem. Phys.*, 16, 1025, (1948).
- [6] A. FADINI, *Z.A.M.M.*, 44, 506, (1964).
- [7] A. FADINI, *Z.A.M.M.*, 45, T29, (1965).
- [8] A. FADINI, *Z. Naturforsch.*, 21a, 426, (1966).
- [9] A. FADINI, *Z.A.M.M.*, 47, T40, (1967).
- [10] A. FADINI, *Dissertation, Hoch Technische Schule, Stuttgart*, (1967).
- [11] A. FADINI, *Verhande. d. Deutsch. Physik. Gesellschaft. VI*, 4, 380, (1969).
- [12] A. FADINI, *Arbeitsbericht d. Inst. Theor. Physik. Chem. Universität Stuttgart*, 13, 29, 41, (1969).
- [13] A. FADINI, *Z. Physik. Chem.*, 243, 229, (1970).
- [14] A. FADINI, "Molekülkraftkonstanten : Zur theorie und Berechnung der konstanten der potentiellen energie der Moleküle" Steinkopf, Darmstadt, (1973).
- [15] R.L. HILDERBRANDT, *J. Mol. Struc.*, 13, 33, (1972).
- [16] H. JOHANSEN, *Z. Chem. Phys. NF.*, 227, 6, (1964) ; 230, 240, (1965).
- [17] K. NAKAMOTO, "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds" J. Wiley, New York, (1965) et (1970).
- [18] W. SAWODNY, A. FADINI et K. BALLEIN, *Spectrochim. Acta*, 21A, 995, (1965).
- [19] B. VAN der VEKEN, H. DESSEYN et M. HERMAN, *Bull. Soc. Chim., Belge*, 81, 555, (1972).
- [20] B. VAN der VEKEN, M.A. HERMAN, *J. Mol. Struc.*, 15, 225, 237, (1973).
- [21] F.B. VANSSANT et B. VAN der VEKEN, *J. Mol. Struct.*, 15, 425, (1973).
- [22] F.B. VANSSANT, B.J. VAN der VEKEN et H.O. DESSEYN, *J. Mol. Struc.*, 15, 439, (1973).
- [23] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Rev. Chim. Min.*, 7, 1135, (1970).
- [24] E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1, 3, (1970).
- [25] E.B. WILSON Jr, *J. Chem. Phys.*, 5, 617, (1937).