

Te Cl 6

ReCl_6^{2-}

Cotton F. A.

11867

Harris C. B.

Jorgan. Chem., 6, № 2, 376-
379.

Расчет комплексов тяжё-
лых переходных элементов.
методами МО. II. Гексахлор-
комплексы ● четырёхвалент-
ных Re, Os, Ir и Pt. (см. ReCl_6^{2-})

YtCl_6^{2-}

Hendria P. J.

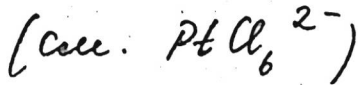
1947

Park P. J. D.

Spectrochim. acta, A23,
N6, 1635.

Спектр ксенонового
рассеяния и ИК-спектр
в газовой области окта-
эдрических аммиака и нео-

тором переносным ме-
таллов в кристалличес-
кой фазе.



NHyt, $\text{IrCl}_6^{2-}(\text{vi})$ 6 VI6745 1969

Pannetier C; Bonnair R.

J. Less-Common Metals 1969,
18(4), 411-17.

Ammonium hexachloroiridate.

Infrared absorption spectra
and thermolysis conditions.

10

6

CA, 1969, 41, N12, 55100d

1941-

Уч. ас. 2-

Сил. п.

10 Б71. Молекулярные силовые поля для некоторых анионов и молекул типа MX_6 ($X=Cl, Br$). Rai S. N., Thakur S. N., Rai D. K. Molecular force fields for some anions and molecules of MX_6 type ($X=Cl, Br$). «Proc. Indian Acad. Sci.», 1971, A 74, № 5, 243—254 (англ.)

Из частот колебаний и структурных параметров вычислены силовые постоянные поля Юри—Бредли, орбитально-валентного силового поля и обобщенного валентного силового поля (F) в приближении $L_{34}=0$ для формы колебаний октаэдрич. ионов MCl_6^{2-} ($M=Ir, Pd, Pt, Rh$), $M'Br_6^{2-}$ ($M'=Pd, Pt$) и молекулы

 $PdCl_6^{2-}$ $PdBr_6^{2-}$ $PtCl_6^{2-}$ $PtBr_6^{2-}$ $RhCl_6^{2-}$

РЖХ, № 42, ~ 10

WCl₆. Полученные силовые постоянные использованы для расчета распределения потенциальной энергии колебаний по внутренним координатам симметрии, постоянных кориолисова взаимодействия и средних амплитуд колебаний. Для деформац. силовой постоянной орбитально-валентного поля и поля Юри—Бредли ионов IrCl₆²⁻, RhCl₆²⁻ и молекулы WCl₆ получен отрицат. знак. Отмечено также, что для нек-рых ионов $F_{34} > F_{44}$. Эти аномалии интерпретируются нарушением октаэдрич. симметрии.

М. Р. Алиев

IrCl_6^{2-}

5 Д180. Молекулярные силовые поля для некоторых анионов и молекул типа MX_6 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Rai S. N., Thakur S. N., Rai D. K. Molecular force fields for some anions and molecules of MX_6 type ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). «Proc. Indian Acad. Sci.», 1971, A74, № 5, 243—254 (англ.)

1971.

(сил. поле)

Из частот колебаний и структурных параметров вычислены силовые постоянные поля Юри—Бредли, орбитально-валентного силового поля и обобщенного валентного силового поля (F) в приближении $L_{34}=0$ для формы колебаний октаэдрич. ионов MCl_6^{2-} ($\text{M}=\text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$), $\text{M}'\text{Br}_6^{2-}$ ($\text{M}'=\text{Pd}, \text{Pt}$) и молекулы WCl_6 . Полученные силовые постоянные использованы для расчета распределения потенц. энергии колебаний по внутренним координатам симметрии, постоянных кориолисова взаимодействия и средних амплитуд колебаний. Для деформационной силовой постоянной орбитально-валентного поля и поля Юри—Бредли ионов IrCl_6^{2-} , RhCl_6^{2-} и молекулы WCl_6 получен отрицат. знак. Отмечено также, что для некоторых ионов $F_{34} > F_{44}$. Эти аномалии интерпретируются нарушением октаэдрич. симметрии.

М. Р. Алиев

ф. 1972
50

(+6)



1974

6 Д217. Анализ нормальных координат, средние амплитуды колебаний и постоянные кориолисова взаимодействия ионов IrCl_6^{3-} и IrBr_6^{3-} . Sanyal Nitish K., Verma D. N., Dixit L. Normal coordinate analysis, mean amplitudes of vibration and coriolis coupling constants of IrCl_6^{3-} and IrBr_6^{3-} . «Indian J. Phys.», 1974, 48, № 6, 481—485 (англ.)

По литературным данным для частот колебаний и структурных параметров вычислены силовые постоянные наиболее общего силового поля и модифицированного силового поля Юри—Бредли, средние амплитуды колебаний и постоянные кориолисова взаимодействия для октаэдрич. ионов IrCl_6^{3-} и IrBr_6^{3-} . Полученные значения валентных силовых постоянных удовлетворяют эмпирич. корреляциям между силовыми постоянными и электроотрицательностью атомов. М. Р. Алиев

91975 №6

1974

 IrCl_6^{3-}

C.H. HCT.

143575z Normal coordinate analysis, mean amplitudes of vibration, and Coriolis coupling constants of hexachloroiridate(3-) and hexabromoiridate(3-). Sanyal, Nitish K.; Verma, D. N.; Dixit, L. (Dep. Phys., Univ. Gorakhpur, Gorakhpur, India). *Indian J. Phys.* 1974, 48(6), 481-5 (Eng). The intramol. force-field consts., the generalized mean-square and mean amplitudes of vibration for M-X bonded and X...X nonbonded distances, and the Coriolis coupling consts. for IrCl_6^{3-} and IrBr_6^{3-} were evaluated by using recently published vibrational and structural data. The normal coordinate anal. was done by using the Wilson F-G matrix method, general quadratic potential functions, and modified Urey-Bradley force fields (S., et al., 1972).
E. O. Forster

C. A. 1974.81-N22

Iz Cl_6^-

1976

Dublish A.K. et al.

(used. used.)

Indian J. Pure Appl. Phys.,
1976, 14(5), 413-15.

(all Hf Cl_6^{2-}) III

IrCl_6^{2-}

1976

OsCl_6^{2-}

Ir

55: 169287q Raman and infrared spectra of $\text{K}_2\text{PtCl}_6(\text{Ir}^{4+})$ ion-doped potassium hexachloroplatinate(IV) crystals. Kuan, T. S. (Res. Lab., Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.). *J. Raman Spectrosc.* 1976, 4(4), 373-8 (Eng). The low temp. Raman and far ir spectra of soln.-grown crystals of $\text{K}_2\text{PtCl}_6:\text{Ir}^{4+}$ were studied. In addn. to the strong absorptions of the host compd., a no. of weak features were obsd. The Raman band at 278 cm^{-1} was assigned to $\nu_2(E_g)$ of IrCl_6^{2-} . An ir and Raman active band, obsd. at 236 cm^{-1} when K_2IrBr_6 was used as the dopant, was assigned to $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$, A_{1g} of $[\text{PtCl}_6\text{Br}_2]^{2-}$. The symmetry of the host compd. was lowered by the presence of the dopant ions, resulting in a splitting of some of the ir active degenerate modes. Preliminary Raman expts. with $\text{K}_2\text{PtCl}_6:\text{Os}^{4+}$ indicated that ν_2 of OsCl_6^{2-} was at 271 cm^{-1} .

(+)

X



C.A. 1976, 85, N22

FeCl_6^{2-}

(X 13-18885)

1977

Pandey A.N., et al.

Acta Phys. Polonica, 1977,

A51, N 4, 475-85.

(chem. uochem.)

InCl_3^2 - ammu 5862 1977

Stein P., et al.

Раман
спектр

Chem. Phys., 1977,

25, 237-44.

Circularly polarized
Raman spectra. ...

$[\text{IrCl}_6]^{2-}$ - ommuch 7436 1978

Clark R. F. H., et al.

Раман
спектр
I.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans. II, 1978, v11, 2063-76

UCl_6^{2-}

номер 6705 1978

Hamaguchi H

Рамсан
спектр

J. Chem. Phys., 1978,

69 (2), 569-78

IrCl_6^{3-}

Отпуск 14855 1982

24 БЗІ. Релятивистский расчет электронного строения IrCl_6^{3-} Goursof Annick, Chermette Henry. Relativistic calculation of the electronic structure of IrCl_6^{3-} . «Chem. Phys.», 1982, 69, № 3, 329—337 (англ.)

расчет
строения

Квазирелятивистским методом ССП- X_α рассеянных волн (X_α -РВ) рассчитано электронное строение кластера IrCl_6^{3-} . В процессе самосогласования явно учитывались дарвиновское взаимодействие и зависимость массы электрона от скорости. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в 1 порядке теории возмуще-

Х. 1982, 19, № 24

ний с использованием базиса квазирелятивистских волновых функций. С тем же набором параметров электронное строение IrCl_6^{3-} рассчитывалось и в рамках нерелятивистского варианта метода X_α -РВ. На основании данных расчетов потенциалов ионизации в приближении переходного состояния проведена интерпретация эксперим. спектров фотоэмиссии. Показано, что учет релятивистских эффектов позволяет добиться лучшего согласия между теорией и экспериментом. Исследована зависимость параметров спин-орбитального взаимодействия от изменения энергий МО валентных электронов в кластере. В приближении переходного состояния рассчитаны энергии одноэлектронных оптич. переходов, с использованием к-рых интерпретирован эксперим. спектр оптич. поглощения в видимой и ближней УФ-области. Данные расчетов указывают на то, что в соответствии с экспериментом переходы с переносом заряда лиганд—металл должны наблюдаться в области энергий 44 000—48 500 см^{-1} . И. А. Тополь

IrCl_6^{3-}

От. 14855 1.982

1 Д157. Релятивистские расчеты электронной структуры IrCl_6^{3-} . Relativistic calculation of the electronic structure of IrCl_6^{3-} . Goursoot Annick, Chermette Henry. «Chem. Phys.», 1982, 69, № 3, 329—337 (англ.).

Методом рассеянных волн—Х α выполнены релятив. расчеты комплекса IrCl_6^{3-} . Дарвиновская поправка и зависимость массы от скорости учитывались самосогласованным образом, а спин-орбитальное взаимодействие рассчитывалось по теории возмущений после достижения самосогласования. Получена следующая конфигурация атома Ir: $5d_{\pi}^{5,52}5d_{\sigma}^{1,56}6s^{0,54}6p^{0,64}5f^{0,15}$, эффективный заряд на Ir — +0,56. Показана большая зависимость энергий основных орбиталей от того, учитывались или нет релятив. эффекты. На основе результатов расчетов дана интерпретация фотоэлектронных спектров и электронных спектров поглощения IrCl_6^{3-} .

В. И. Барановский

расчет
электрон.
структуры

Ф. 1983, 18, № 1

IrF_6^-

1982

Goel R.K., Mathur S.K.
et al.

раств. H_2O , Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1982, 20, N3,
233-235.
(см. TeO_6^{2-} ; III)

JrCl_6^{3-}

1983

расчет Jr ,
м.п., стр

17
+2

15 Б38. Проявление релятивистских поправок в электронных свойствах соединений 5d-элементов: расчеты методом $X\alpha$ -РВ гексахлоридов иридия (3+ и 4+) триоксида вольфрама. Incidence of the relativistic corrections in electronic properties of 5d compounds: MS— $X\alpha$ calculations on hexachloroiridates (III and IV) and tungsten trioxide. Chermette H., Pertosa P., Goursoot A., Penigault E. «Int. J. Quantum. Chem.», 1983, 23, № 2, 459—464 (англ.)

В рамках квазирелятивистского метода ССП— $X\alpha$ рассеянных волн ($X\alpha$ —РВ) рассчитано электронное строение кластеров JrCl_6^{3-} , JrCl_6^{2-} и WO_6^{6-} . Релятивистские поправки (зависимость массы электрона от скорости и дарвиновское взаимодействие) учитывались в итерационном процессе самосогласования, а спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) рассматривалось в 1-м порядке теории возмущений с использованием базиса квазирелятивистских орбиталей. На основании данных нерелятивистских расчетов методом $X\alpha$ -РВ проанализиро-

X. 1983, 19, N 15

вана роль релятивистских поправок в электронном строении кластеров. Учет релятивистских поправок приводит к существенным изменениям энергетич. спектра МО. В WO_6^{6-} в релятивистских расчетах энергии связи (ЭС) s -АО увеличиваются на 5—8%. В то же время ЭС $4f$ -АО уменьшается на 18%. Параметры СОВ остовных АО хорошо согласуются с эксперим. значениями. В кластере WO_6^{6-} средние энергии ионизации $W 4f$ и $5p$ -АО хорошо согласуются с эксперим. величинами, в то время как в нерелятивистских расчетах соотв-щей энергии ионизации имеют неправильный порядок следования. Установлена сильная зависимость параметров СОВ валентных МО от энергий соотв. МО. Величины молек. параметров СОВ оказываются слабо связанными с заселенностями соотв. АО в МО. На примере кластера JrCl_6^{2-} исследовано влияние учета релятивистских эффектов на тензор сверхтонкого взаимодействия и g -фактор.

И. А. Тополь

IrCl_6^{2-}

1984

Gopinath C.R., Rao K.S.,
et al.

Dr. N.,
curr. noem.

Curr. Sci. 1984, 53 (16),
839-41.

● (curr. PbCl_6^{2-} ; III)

IrCl_6^{2-}

1984

18 Б1023. Релятивистский расчет электронного строения и связанных с ним свойств IrCl_6^{2-} . Relativistic calculation of the electronic structure and related properties of IrCl_6^{2-} . Goursoot Annick, Chermette Henry, Daul Claude. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 3, 305—314 (англ.)

Квазирелятивистским методом ССП- X_α рассеянных волн, явно учитывающим зависимость массы электрона от скорости и дарвиновское взаимодействие в процессе самосогласования, рассчитано электронное строение комплекса IrCl_6^{2-} . С использованием рассчитанных волновых ф-ций спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в 1-м порядке теории возмущений. В приближении переходного состояния вычислены энергии ионизации и оптич. возбуждений, к-рые в дальнейшем использовались для определения параметров теории поля лигандов и матрицы ограниченного конфигурац. взаимодействия в целях вычисления энергий термов воз-

Электрон.
строение,
расчет

X. 1984, 19, ~18

бужденных состояний. С учетом спиновой поляризации рассчитаны параметры сверхтонкого магнитного взаимодействия (СМВ) на ядрах Ig и Cl в комплексе. Исследовано влияние релятивистских эффектов и различных способов вычисления интегралов типа $\langle r^{-3} \rangle$ на параметры СМВ. Компоненты тензора СМВ для Ig и Cl отрицательны. Поляризация МО, имеющих s -компоненты в сфере Ig , сильно зависит от релятивистского сжатия s -орбиталей металла. Величина изотропного вклада Ферми в тензор СМВ сопоставима по величине с анизотропными вкладами в компоненты тензора СМВ. Вычисленные параметры спектра ЭПР для Ig и Cl хорошо согласуются с эксперим. величинами.

И. А. Тополь



$(\text{IrCl}_6)^{2-}$

1984

11 Б1048. Расчеты гексахлор- и гексабромидата-
(4+) релятивистским методом рассеянных волн. Relativistic scattered wave calculations of hexachloro- and hexabromoiridate (IV). Lopez Jesus P., Case David A. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 10, 4554—4563 (англ.)

Релятивистским методом Дирака в приближении рассеянных волн (ДРВ) рассчитано электронное строение комплексов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (I) и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ (II). С использованием полученных молек. спиноров основного состояния вычислены параметры зеемановского тензора и тен-

расчет
структура

(4) X

X. 1985, 19, N 11

зора сверхтонкого магн. взаимодействия в исследованных системах. Вклады в параметры магн. резонанса от атомов металла и лигандов сопоставлены с полученными в рамках теории поля лигандов. Показано, что отдельные вклады в параметры магнитного резонанса в приближениях ДРВ и теории поля лигандов отличаются, однако величины параметров в обеих теор. моделях качественно согласуются с экспериментальными величинами. В приближении переходного состояния для комплексов I и II вычислены энергии переходов с переносом заряда. Рассчитанные симметрии переходов и параметры спин-орбитального расщепления согласуются с экспериментом, однако энергии переходов систематически занижены на 0,2—0,7 эВ. И. А. Тополь