



Рис. 2. Энергетический профиль дна долины потенциальных поверхностей взаимодействий $M^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ в направлении, отвечающему: бисектрисе любого из торсионных углов (α) аниона NbF_7^{2-} — I; бисектрисе любого из валентных углов (Ω) — II; продолжению любой из связей Nb—F — III.

При анализе причин, вызывающих поляризацию аниона катионами, существенное значение имеет выяснение направлений взаимодействия аниона с катионами металлов.

Анализ полученных энергетических профилей дна долины ППЭ взаимодействий $M^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ (рис. 2) указывает на то, что преимущественным направлением взаимодействия катионов с анионом, отвечающем абсолютному (глобальному) минимуму полной энергии, можно считать бисектрису торсионного угла (тридентатное (t) положение катионов M^{m+} с координатами (1.5; 1.5; 1.5)). Существуют также локальные минимумы энергии, соответствующие взаимодействию катионов с анионом по бисектрисам любых из валентных плоских углов <F Nb F (бидентатное (b) положение катионов M^{m+} с координатами (1.5; 0; 1.5)), а также — на продолжениях любых из связей Nb—F (монодентатное (m) положение катионов M^{m+} с координатами (2.5; 0; 0)). Вероятность спонтанного перехода из потенциальной ямы вблизи одного из любых минимумов (рис. 2) в потенциальную яму вблизи близлежащего другого минимума для низших колебательных состояний очень мала (минимумы на ППЭ разделены высокими барьерами (~200 кДж/моль), что свидетельствует не только о достаточной жесткости связей в образовавшихся вследствие катион-анионных взаимодействий вероятных металлокомплексах, но и определяет возможность отдельного существования их структурных изомеров вне зависимости от дентатности химических связей.

Рассчитанные значения порядков связей V_{ij} для металлокомплексов $(M^{m+}[NbF_7]^{2-})^{(m-2)+}$ (табл. 1) в точке глобального минимума показывают, что в результате катион-анионного взаимодействия энергии связей свободного и координированного фторониобата изменяются таким образом: связь атома ниобия с максимально отдаленным от катиона атомом фтора (например, связь Nb—F₍₁₎, см. рис. 1) незначительно усиливается, а энергия связи атома ниобия с примыкающим к катиону атомом фтора (например, связь Nb—F₍₆₎, см. рис. 1) — мягко ослабевает (табл. 2). Обнаруженный эффект закономерно усиливается в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.