

CL-F-H

HF.Clf₃

Bop - 1096 - IV

1959.

Burke T.C.

Smith D.F.

(Vi)

"J. Mol. Spectroscopy"

1959, 3, N 4, 381-87

40522.1921

Ph, TE, Ch

 $\text{ClOF}_3\text{-HF (solns)}$ 1974

40534

Oz.

2157

Bougon F., Huy T. Bui, Cadet A., Charpin P., Rousson R. Adducts of chlorine oxide trifluoride with group V element pentafluorides. Structural study of the hexafluoro anions.

"Inorg. Chem.", 1974, 13, N 3, 690-695
(англ.)

092 095

80.110.5113

ВИНИТИ

реакт. м. в. в. в.

60412.3633

9620(01)

1976

Ch, Ph, TC, MGU



4206

Douglas D.J., Polanyi J.C., Sloan J.J. Effect of changing reagent energy on reaction dynamics. VI. Dependence of reaction rate on vibrational excitation in ~~the~~ substantially endothermic reactions, $XH(v') + Y \rightarrow X + HY$. "Chem. Phys.", 1976, 13, N 1, 15-31 (англ.)

576 577

5.9.1 0599 ~~м. в. в.~~ ВИННИТИ

HFClF

*4-17106

1976

13 Б152. Структура и связь в HFClF. Novick Stewart E., Janda Kenneth C., Klemperer William. HFClF: Structure and bonding. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 12, 5115—5121 (англ.)

модель.
структ

С помощью спектрометра электрического резонанса в молекулярных пучках (типа Раби) исследована структура комплекса HFClF. Смесь газообразных HF (1%), ClF (10%) и аргона вводилась в спектрометр через охлаждаемое сверхзвуковое сопло. Измерена сверхтонкая структура перехода $I=2 \rightarrow 1$ HFClF. Значения B_0 (Мгц), D_I (кгц), eqQ_a^{Cl} (Мгц) и $\mu_a(D)$ изотопозамещенных комплексов HF³⁵ClF, HF³⁷ClF и DF³⁵ClF равны, соотв., 2545,404, 7,27, —144,746, 2,313; 2543,188, —, —114,067, 2,314; 2443,586, —, —144,548, 2,295. Получены следующие значения структурных параметров $F_F \dots Cl \simeq \simeq 2,76$ А, $R_{F-Cl} \simeq 3,36$ А, $\angle HF \dots Cl = 55^\circ$, $\angle F \dots Cl - F = 4-4,5^\circ$. Оценены частоты вал. и деф. кол. комплекса; отмечается сходство в структуре и характере связи в HFClF и димере (HF)₂.

В. М. Ковба

х. 1977. N13

HFClF

ХС-17106

1976

Д 7 Д517. Молекула HFClF : структура и природа связи. Novick Stewart E., Jand Kenneth C., Klemperer William. HFClF : Structure and bonding. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 12, 5115—5121 (англ.)

гелеметр.
м.м.

Методом электрич. резонанса в молекулярном пучке исследован вращательный спектр димера $\text{HF} \dots \text{ClF}$. Идентифицирована квадрупольная структура линий вращательных переходов с $J=1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательной и центробежной постоянных, дипольного момента и постоянной квадрупольной связи для $\text{HF}^{35,37} \text{ClF}$ и $\text{DF}^{35} \text{ClF}$. Для $\text{HF}^{35} \text{ClF}$ получено: $B_0 = 2545,404$ Мгц, $D_J = 7,27$ кгц, $eqQ = -144,746$ Мгц, $\mu_a = 2,313$ ед. Дебая. Показано, что группа FCIF имеет линейную структуру с длиной ван-дер-ваальсовой связи $\text{F} \dots \text{ClF} = 2,76$ Å, а угол выхода протона от этой линии составляет 55° .

М. Р. Алиев

Ф. 1977. № 2

HFClF

HCS-17106

1976

confirms previous paper,
C6.236.

86: 131444w HFCIF: Structure and bonding. Novick, Stewart E.; Janda, Kenneth C.; Klemperer, William (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Chem. Phys.* 1976, 65(12), 5115-21 (Eng). The structure of the complex formed between HF and ClF was detd. by mol. beam elec. resonance spectroscopy. The mol. HFCIF is a slightly asym. prolate top. The spectroscopic consts. detd. from $K = 0$ spectra of isotopic species HF^{35}ClF , HF^{37}ClF , and DF^{35}ClF are given. The at. arrangement in the complex is HFCIF with the 3 heavy atoms collinear. The HClF angle is 55° . The FCl van der Waals bond length is 2.76 Å. Comparison of the structure of HFCIF with that of $(\text{HF})_2$ shows similarities. The bonding in both complexes is similar.

C.A. 1977 86 N18

оттиски 5993

1977

HF-HCl

14 Б396. Водородная связь. Структура HF-HCl. Janda Kenneth C., Steed Joseph M., Novick Stewart E., Klemperer William. Hydrogen bonding: the structure of HF-HCl. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 11, 5162—5172 (англ.)

Методом спектроскопии электрич. резонанса на молек. пучках исследована структура комплекса HF-HCl. Исследованы также спектры в радиочастотной и микроволновой областях для изотопно замещенных комплексов HF-HCl, HF-H³⁷Cl и HFD³⁵Cl. Сделан вывод, что комплекс существует за счет слабой Н-связи, геометрич. характеристика к-рой качественно хорошо предсказываются донорно-акцепторной моделью. Определены спектроскопич. константы для состояния K=0 имеют след. значения HF·HCl³⁵ и HF·H³⁷Cl. В равновесном состоянии комплекса внутренний атом Н лежит на прямой, соединяющей атомы F и Cl на расстоянии 2,12 А от атома F. Связь Н—F составляет угол 50° с прямой F—Cl.

В. А. Лившиц

м.и.
водородн.
связь.

x, 1978, N14

HF-HCl

unmuc 5993

1977

misprint

88: 79430p Hydrogen bonding: the structure of hydrogen fluoride-hydrogen chloride. Janda, Kenneth C.; Steed, Joseph M.; Novick, Stewart E.; Klemperer, William (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(11), 5162-72 (Eng). The structure of the hydrogen bonded complex formed between HF and HCl was detd. by mol. beam elec. resonance spectroscopy. The mol. HF-HCl is a slightly asym. prolate top. The spectroscopic consts. detd. from $K = 0$ spectra of several isotopic species are given. The equil. at. arrangement is HF-HCl with the internal proton collinear with the 2 heavy atoms spaced 2.12 Å from the F atom. The exterior proton is off axis by 50°. The bonding of this complex is discussed with respect to other gas phase complexes and H halide crystal structures. It appears that a model which involves electron donation from the highest occupied MO (HOMO), of 1 submol. to the lowest unoccupied MO (LUMO) of the other gives a useful qual. description of complex formation between closed shell species.

C. A. 1978. 88 n 12

H⁺ + Ce⁺ Klemperer William. 1977

"Faraday Discuss., Chem. Soc.",
1977, №2, 179-184.

Discuss., 300-340.

вращающ.

спектрост.



(см. Ar + Hce)
lii

HF + Hce Klempner William. 1977

"Faraday Discuss., Chem. Soc.",
1977, N62, 179-184.

Discuss. 300-340.

Франсис.
спектрост.

● (см. Ar + $\overline{Hce}$)

[original 5090]

HF. Cl₂

La Grange Joelle.
et al

1977

"Bull. Soc. Chim. Belg."
1977, 86(4), 241-54.

государ.
комитет.
поверх.

(с. МЗ. СР) III

70317.4204

40771

1977

Ph, Ch, TC, Ec-C

HF-ClF

* 9-17407

Ume_yama Hideaki, Morokuma Keiji,
Yamabe Shinichi. Molecular orbital stu-
dies of electron donor-acceptor comple-
xes. 4. Energy decomposition analysis
for halogen complexes: H_3N-F_2 , H_3N-Cl_2 ,
 H_3N-ClF , CH_3H_2N-ClF , H_2CO-F_2 , $HF-C.F.$, and
 F_2-F_2 . Ch. HDOJ.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1977, 99, N 2,
330-343 (англ.)

(ср. H_3N-F_2 ; (11))

водородная связь
Cl... H-F

1977

Weller.T.

Int.J.Quantum Chem.

1977, I2(5), 805-811.

кв. мех.
расчет

см. N... H-S-III

1978

FHCl⁻

(Кв. мех.
расчет)

Dixon M., Overill R.E.,

J. Mol. Struct. 1978,
48(1), 115-22.

● (см. FHF; III)

HF - CeF_3

[Оммука 9295]

1980

HCl - HF

Klemperer W.

J. Mol. Struct., 1980, 59,
161-176.

обзор
спектр.
данные



(сое. Ne_2 ; III)

HF...ClF₃

Commun 7060

1048

is. max.
factor

$\gamma(F-Cl)$

90: 61600a A perturbation calculation of the molecular interactions in linear HF...ClF₃ and HF...HF systems. Hasanein, Ahmed A.; Makhyoun, Mohamed A. (Fac. Sci., Alexandria Univ., Alexandria, Egypt). *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1978, 43(10), 2673-81 (Eng). The total energy (-333,631 kJ/mol), stabilization energy ($\Delta E = 14.18$ kJ/mol), dipole moment (2.06 D), and equil. F...Cl interat. distance ($R_{FCl} = 0.24$ nm) for the stable linear complex HF...ClF₃ were calcd. with the CNDO/2 method; $\Delta E = 13.39$ kJ/mol and $R_{FCl} = 0.24$ nm were obtained in calens. with a Rayleigh-Schroedinger many-body diagrammatic perturbation theory (V. Laurine, et al., 1974; V. Kvasnicka, et al. 1974). The linear FH...ClF₃ complex was unstable at all intermol. distances. For the H-bonded linear dimer HF...HF, $\Delta E = 12.97$ kJ/mol and equil. H...F distance 0.155 nm were calcd. with the perturbation theory; $\Delta E = 28.03$ kJ/mol was obtained with the CNDO/2 method. For both HF...ClF₃ and HF...HF, the largest energy contribution to ΔE was from energy of charge transfer from the electron donor to the electron acceptor. Comparisons are made with other existing calens. and the available exptl. data.

E. Erdos

CA. 1978 90, N8

HF-ClF₃

HF-HF

Оттиск 7060

1978

3 Д147. Расчеты молекулярных взаимодействий в линейных системах HF...ClF₃ и HF...HF по теории возмущений. Hasanein Ahmed A., Makhjoum Mohamed A. A perturbation calculation of the molecular interactions in linear HF...ClF₃ and HF...HF systems. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1978, 43, № 10, 2673—2681 (англ.)

Методами ППДП/2 и теории возмущений в диаграммной формулировке (ТВ) рассчитана энергия взаимодействия в системах HF...ClF₃ и HF...HF для широкого интервала расстояний между взаимодействующими молекулами. Для первой системы рассмотрены две возможные структуры: HF...ClF₃ и FH...ClF₃. Результаты расчетов обоими методами указывают на то, что комплекс со связью F—Cl устойчив, расстояние F—Cl равно 2,4 Å. Энергия стабилизации составляет 14,8 (ППДП) и 13,39 (ТВ) кДж/моль, что хорошо со-

расчет
молекуляр.
взаимоу.

(+1) ☒

ср. 1979, N3

гласуется с эксперим. значением 16,32 кдж/моль. Взаимодействие $\text{FH} \dots \text{ClF}_3$ является отталкивательным во всей области межатомных расстояний. Для системы $\text{HF} \dots \text{HF}$ расчеты по методу ТВ указывают на образование связанного водородной связью димера с энергией стабилизации 12,97 кдж/моль и расстоянием $\text{H} \dots \text{F}$, равным 1,55 Å. Проведен анализ отдельных вкладов в энергию взаимодействия в изученных системах. Показано, что основной стабилизирующий вклад в полную энергию рассматриваемых систем связан с переносом электронной плотности от электрондонорной молекулы к акцептору.

О. В. Сизова

HF...ClF₃
HF...HF

расчет
энергии
взаимодействия

(+1)

ср. 1949, N3

Отпуск 7060
3 Д147. Расчеты молекулярных взаимодействий в линейных системах HF...ClF₃ и HF...HF по теории возмущений. Hasanein Ahmed A., Makhjou Mohamed A. A perturbation calculation of the molecular interactions in linear HF...ClF₃ and HF...HF systems. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1978, 43, № 10, 2673—2681 (англ.)

Методами ППДП/2 и теории возмущений в диаграммной формулировке (ТВ) рассчитана энергия взаимодействия в системах HF...ClF₃ и HF...HF для широкого интервала расстояний между взаимодействующими молекулами. Для первой системы рассмотрены две возможные структуры: HF...ClF₃ и FH...ClF₃. Результаты расчетов обоими методами указывают на то, что комплекс со связью F—Cl устойчив, расстояние F—Cl равно 2,4 Å. Энергия стабилизации составляет 14,8 (ППДП) и 13,39 (ТВ) кдж/моль, что хорошо согласуется с эксперим. значением 16,32 кдж/моль. Взаимодействие FH...ClF₃ является отталкивательным во

всей области Межатомных расстояний. Для системы HF...HF расчеты по методу ТВ указывают на образование связанного водородной связью димера с энергией стабилизации 12,97 кдж/моль и расстоянием H...F, равным 1,55 Å. Проведен анализ отдельных вкладов в энергию взаимодействия в изученных системах. Показано, что основной стабилизирующий вклад в полную энергию рассматриваемых систем связан с переносом электронной плотности от электрондонорной молекулы к акцептору.

О. В. Сизова

$(HCl \cdots H-FH)^+$ [Comm. 10098] 1980

Desmirel P. J.; et al.

J. Chem. Phys. 1980

72 (9), 4731-48

молекула
гидрофторид,
ЭН. отразов.
координат

$(\text{HF} \cdots \text{HCl})_2$

$(\text{HF} \cdots \text{HF})_2$

$(\text{HCl} \cdots \text{HCl})_2$

Отмучек 11084

1980

94:145671v Structure of the hydrogen halide (HX-HX') dimers. Remarks about interaction potentials. Girardet, Claude; Schriver, Andre; Maillard, Daniel (Lab. Phys. Mol., Fac. Sci. Tech., 25030 Besancon, Fr.). *Mol. Phys.* 1980, 41(4), 779-95 (Eng). The geometry, low-frequency coupled internal motions, and principal moments of inertia of MX-MX' dimers (M = H or D; X = F or Cl) are calcd. by using an anal. form of the interaction potential. The method accurately describes the structural properties and low temp. dynamical properties of the dimers.

номениклар
граммозит ембас,
географ, Д.

(+2)

Q. A. 1481.94, N18



(all. HF-HF; I)

HF-HCl

Common 101101

1980

✓ 93: 174175w Hydrogen fluoride-hydrogen chloride: stationary points on the SCF energy hypersurface and thermodynamics of formation. Hobza, P.; Szczesniak, M. M.; Latajka, Z. (Inst. Hyg. Epidemiol., 10042 Prague, 10 Czech.). Chem. Phys. Lett. 1980, 74(2), 248-51 (Eng). Three stationary points on the SCF 4-31G energy hypersurface of HF-HCl were examd. Two of them are real min. corresponding to HF...HCl and HCl...HF quasilinear structures. The third one, a cyclic structure, is a saddle point. The role of the basis-set superposition error and of dispersion energy is discussed for all stationary points. The process leading to the formation of the stable isomer HF...HCl is entropy controlled.

nb. all
factor

C.A. 1980, 93, 118.

HF...HCl

Вытиски 10110

1980

1 Д123. HF—HCl: стационарные точки ССП энергетической гиперповерхности и термодинамика образования. HF—HCl: stationary points on the SCF energy hypersurface and thermodynamics of formation. Hobza P., Szczesniak M. M., Latajka Z. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 74, № 2, 248—251 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций ОСТ-4-31ГФ исследована поверхность потенц. энергии плоской системы HF—HCl. Ряд стационарных точек рассчитан с включением в базис поляризационных ф-ций. Учитывалась также энергия дисперсионного взаимодействия (по схеме Лондона). Равновесная геометрия HF...HCl (I) хорошо согласуется с эксперим. данными. Кроме I найдена вторая стабильная структура HCl...HF (II). Циклич. структура менее выгодна, чем II, на 0,73 кдж/моль и является седловой точкой. Методом FG матриц Вильсона рассчитаны колебательные частоты I, II и изолированных молекул, найденные несколько завышенными

равнов.
геометрия

ф. 1981 г. 1

сравнительно с эксперим. данными. Подробно обсуждено влияние базиса и учета энергии дисперсионного взаимодействия на результаты расчетов. Сделан вывод, что при учете дисперсионной энергии структура II не должна существовать, т. к. ее энергия в низшем колебательном состоянии больше энергии активированного комплекса (циклич. структуры) в низшем колебательном состоянии. В модели жесткого ротатора и гармонич. осциллятора для идеального газа рассчитаны термодинамич. характеристики реакции комплексобразования. Сделан вывод, что образование стабильного изомера I является энтропийно контролируемым процессом.

В. Л. Лебедев

$H + ClF$
 $H + FCl$

Отмиск 12940 1981

5 Б1083. Геометрия и энергетика переходных состояний для реакций $H + ClF$, $H + FCl$, $H + F_2$ и $H + Cl_2$. Eades Robert A., Dunning Jr. Thom H., Dixon David, A. Location and energetics of transition states for the reactions $H + ClF$, $H + FCl$, $H + F_2$, and $H + Cl_2$. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 4, 2008—2010 (англ.)

функции
потенц. энерг.

Обобщенные методы валентных связей и конфигурац. взаимодействия с расширенными базисными наборами, учетом поляризации и условий строгой ортогональности используются для неэмпирич. расчетов поведения Пв потенциальной энергии систем $H + ClF$, $H + FCl$, $H + F_2$ и $H + Cl_2$. Полученные значения экзотергии указанных р-ций не более чем на 10—20% отличаются от эксперим. значений. Для коллинеарной конфигурации рассматриваемых систем в состоянии $^2\Sigma^+$ определены высоты потенциальных барьеров и соответствующие межъядерные расстояния. При соотв-щих значениях межъядерных расстояний исследовалась зависимость

X
(+2)

X. 1982, 19, N5

$H + F_2$, $H + Cl_2$

потенциальных ф-ций состояния $^2A'$ от деформационного угла в диапазоне от 180 до 90° . Показано, что для систем $H+ClF$ и $H+Cl_2$ потенциальная функция имеет минимум при углах 151 и 163° соотв. Для двух остальных систем седловые точки Пв потенциальной энергии соответствуют коллинеарной конфигурации. С учетом нулевых поправок рассчитанные высоты потенциальных барьеров удовлетворительно согласуются с эксперим. данными по энергиям активации. Предполагается, что образование HF при атаке H на Cl в молекуле ClF связано не с миграцией H от Cl к F в области перевальной точки, а с закручиванием ClF при неколлинеарной атаке, когда атом F отрывает H у образовавшейся, но находящейся в течение жизни промежуточного комплекса в непосредственной близости, молекулы HCl .

А. И. Маергойз

HF-CIF

Ом. 12371

1981

3 Б139. Система HF—CIF. Минимумы на энергетических гиперповерхностях в базисах 4—31 ГФ и 4—31 ГФ* и термодинамика образования. Hobza P., Szczeńniak M. M., Latajka Z. HF—CIF; minima on the 4-31G and 4-31 G* energy hypersurfaces and thermodynamics of formation. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 82, № 3, 469—472 (англ.)

Методом ССП в базисе 4—31 ГФ исследована энергия взаимодействия в системе HF+CIF в зависимости от взаимной ориентации молекул HF и CIF. Найдено два истинных минимума энергии, отвечающих конфигурациям, в к-рых имеются почти линейные фрагменты из трех ядер, а оси молекул HF и CIF образуют угол около 120° . При этом одна конфигурация отвечает системе с H-связью (FH—FCI), а вторая — системе со связью F—Cl (HF—CIF). С учетом суперпозиционной поправки исследована энергия образования этих систем в базисе, расширенном поляризац. ф-циями, а также вве-

Di, M. A.,

M. G.

X. 1982, 19, №3.

дены поправки на дисперсионное взаимодействие. Полученные оценки для частот колебаний позволили рассчитать термодинамич. ф-ции комплекса и оценить возможность обнаружить обе формы. При низких t -рах обе формы согласно расчету, почти равновероятны, при высоких — обе формы маловероятны. Учет поляризац. функций изменяет этот результат лишь при низких температурах.

В. И. Пупышев



ClF...HF

Ommuck 12371 1981

' 96: 91942e Hydrogen fluoride-chlorine fluoride: minima on the 4-31G and 4-31G* energy hypersurfaces and thermodynamics of formation. Hobza, P.; Szczesniak, M. M.; Latajka, Z. (Inst. Hyg. Epidemiol., 100 42 Prague, Czech.). Chem. Phys. Lett. 1981, 82(3), 469-72 (Eng). Two min. were found on the 4-31G and 4-31G* energy hypersurfaces of HF-ClF. Whereas thermodyn. characteristics (at 100 K) based on 4-31G values favor the H-bonded form ClF...HF over HF...ClF, those based on 4-31G* values predict equal probability of formation of both forms. At higher temps. there is only a small probability of detecting any form of the complex.

nomety.
nobepxx.
neopem.
pacem

Om. 12147

C.A. 1982, 96, N12

HF-HCl коммиса 12114 1981.

(Ван дер Ваальс.
система)

Slavina Z.

термодинамические

Chem. Phys. Lett;
1981, 82 (1), 33-35.

(зависимость
от структурных
свойств)

HF-ClF

от. 12857 1981

3 Б140. Изомерия в системе HF—ClF. Замечания относительно термодинамики системы. Slanina Zdeněk. HF—ClF isomerism: the consequences regarding system thermodynamics. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 83, № 2, 418—422 (англ.)

Рассмотрены различные подходы к расчету термодинамич. характеристик системы HF—ClF как примера молек. комплекса, имеющего две слабо отличающиеся по энергии и разделенные пологим энергетич. барьером геометрич. конфигурации ядер. Отмечено, что если при расчете пользоваться приближением гармонич. осциллятор — жесткий ротатор для каждой из конфигураций в отдельности, то получаемые термодинамич. функции, особенно энтропия, заметно отличаются от тех, к-рые получаются при рассмотрении обеих конфигураций одновременно, т. е. при рассмотрении комплекса как единого целостного объекта с двумя положениями равновесия. Обсуждены вопросы расчета термодинамич. ха-

термод.
ф-ии, геометр.
структура

Х. 1982, 19, №3.

ра характеристик нежестких молекул с несколькими равно-
весными конфигурациями. Оценки выполнены на основе
результатов ранее проведенных неэмпирич. расчетов
указанной системы в базисах АО разного качества
(см. пред. реферат). В. И. Пупышев

при
ком

...

HF-Cl₂

1982

2 Д248. Строение и постоянные сверхтонкой структуры для HF-Cl₂. The structure and hyperfine constants of HF-Cl₂. Baiocchi F. A., Dixon T. A., Klempner W. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 4, 1632—1638 (англ.)

М. П., комп.
структура

Исследована система вращательных ($J=1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$) переходов, индуцированных микроволн. излучением в комплексах HF-Cl₂, образованных при истечении смеси HF: ³⁵Cl₂ или ³⁵Cl³⁷Cl: Ar = 1,2: 2,5: 100 из области давл. 2,5 атм в вакуум. Переходы регистрировались на основании изменений ионного сигнала при масс-спектрометрич. анализе продуктов молекулярного пучка. На фоне изменений сигнала, отвечающих основным переходам (ΔJ), наблюдалась тонкая структура (около десяти компонент для каждого из ΔJ), связанная с квадрупольным взаимодействием (постоянная eQq) атомов хлора. Получены спектроскопич. константы (для комп-

Ф. 1983, 18, № 2

лексов $\text{HF}-^{35}\text{Cl}_2$ и $\text{HF}-^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ соответственно):
 B_0 (МГц) = 1600,949 и 1566,845; D_3 (кГц) = 2,93 и 2,75;
 eQq_a (МГц) = -111,53 и -111,568 (для внутреннего
 атома хлора) и eQq_a (МГц) = -108,16 и -86,270 (для
 внешнего атома хлора); дипольный момент $\mu_a(\text{HF}-^{35}\text{Cl}) = 1,381$ ед. Дебая, где индекс a означает направ-
 ление оси с наименьшим моментом инерции в системе
 главных осей комплекса. Данные по значениям eQq
 свидетельствуют о несимметричном распределении за-
 ряда в части комплекса $[-\text{Cl}-\text{Cl}]$; более подробная ин-
 терпретация этого факта затруднена из-за отсутствия
 значения eQq для свободной молекулы хлора. Ука-
 занные результаты соответствуют строению комплекса,
 в котором расположение трех тяжелых атомов являет-
 ся линейным (длина связи $[\text{F}-\text{Cl}] = 2,96 \text{ \AA}$), а угол
 $\angle \text{H}-\text{F}-\text{Cl} = 125^\circ$.

Вомпе



HXY

1982

X, Y = F, Cl, Br, I

номери.
номерах.

97: 133849h Semi-empirical potential energy surfaces for the linear HXY (X, Y = F, Cl, Br, I) systems. Last, I. (Soreq Nucl. Res. Cent., Yavne, Israel). *Chem. Phys.* 1982, 69(1-2), 193-203 (Eng). The modified DIM method including the three-center term was applied to calc. the linear potential energy surfaces of fourteen $H + XY$ and $X + HY$ reactions where X and Y are halogen atoms. All calcns. were performed using a common set of three adjustable parameters. The adjustable parameters were detd. by fitting the potential barrier heights of the HFF, HClCl and FHF systems.

(15) 

c. A. 1982, 97, N 16

HFB₂, HFI
HClBr, HClI
HBrI

HFCl
HClF

1982

12 Д70. Полуэмпирические поверхности потенциальной энергии линейных систем HXY (X, Y=F, Cl, Br, J). Semi-empirical potential energy surfaces for the linear HXY (X, Y=F, Cl, Br, J) systems. Last I. «Chem. Phys.», 1982, 69, № 1—2, 193—203 (англ.)

Полуэмпирический вариант метода двухатомных фрагментов в молекулах применен к расчету поверхностей потенц. энергии (ППЭ) основных электронных состояний линейных систем HXY и HNY (X, Y=F, Cl, Br, J). Приближенный гамильтониан каждой из рассматриваемых систем содержал 7 подгоночных параметров. Часть параметров была определена с использованием данных о двухатомных потенциалах; значения параметров добавочного трехцентрового потенциала для X, Y=F, Cl были найдены путем подгонки расчетных активационных барьеров реакций $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$, $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ и $\text{F} + \text{HF} \rightarrow \text{F}' + \text{HF}$ к экспериментальным. Эти значения были без изменений перенесены в гамильтонианы систем с X, Y=Br, J. Рассчитаны координаты седловых точек ППЭ и высоты потенц. барьеров. Отличие полученных значений высот барьеров от наиболее надежных эксперим. данных ≤ 1 ккал/моль.

А. В. Зайцевский

расчет м.п., Цо

44

р. 1982, 18;
N 12

MF-HCl

[inv. 18668]

1983

Buckingham A. D.,
Fowler P. W.,

cuip-pa

J. Chem. Phys., 1983,
79, N 12, 6426-29.

HF, HCl

1983

Muher M., Movza P.,
et al.

волеуер, J. Mol. Struct., 1983,
сѣрукт. 103, Suppl. Theorchem,
12, 245-257.

(сѣ. H_2O , HF; III)

HF...ClF
HF...ClF₃

От 22 267 1985

№ 24 Б1114. Межмолекулярные потенциалы для смешанных димеров фтористого водорода и фтористого хлора. Intermolecular potentials for mixed dimers between hydrogen fluoride and chlorine fluorides. Hasanein A. A. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 2, 3—4, 249—257 (англ.)

Методом ССП рассчитаны потенциальные Пв межмолек. взаимодействия смешанных димеров фтористого водорода и хлоридов фтора HF...ClF и HF...ClF₃. Используются базисы спруппированных гауссовых ф-ций ОСТ-4Г и 4-31Г. Геометрич. параметры мономеров имели фиксированные эксперим. значения. Дипольный момент мономеров занижен в базисе ОСТ-4Г и завышен в базисе 4-31Г по сравнению с эксперим. данными. Геометрия комплекса ClF...HF оптимизирована при варьировании 2 параметров: угла между осями молекул и расстояния F...F (атом F молекулы ClF лежит на оси молекулы HF со стороны атома H). Минимуму энергии (—1,2 и —19,58 кДж/моль) соответствует раз-

геометр.,
структ, ВН;

х. 1985, 19, № 24

стояние F...F 3,02 и 2,79 Å и угол 120,5 и 142° для базисов ОСТ-4Г и 4-31 Г соотв. Для комплекса F₃Cl...FН также оптимизированы два геометрич. параметра: расстояние Cl...F и угол между осью C_{2v} молекулы ClF₃ и осью HF (атом F молекулы HF лежит на оси C_{2v} молекулы ClF₃ со стороны атома Cl). Минимуму энергии (—1,288 ат —21,950 кДж/моль) соответствует расстояние Cl...F 3,25 и 2,7 Å и угол 180 и 143° для базисов ОСТ-4Г и 4-31Г соотв. , А. А. Сафонов



ClF ... HF

Om 22267

1985

1 Д87. Межмолекулярные потенциалы в смешанных димерах фторида водорода и фторидов хлора. Intermolecular potentials for mixed dimers between hydrogen fluoride and chlorine fluorides. Hasanein Ahmed A. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl., «Theochem», 23, № 3—4, 249—257 (англ.)

Поверхности потенц. энергии основных электронных состояний димеров $\text{ClF} \dots \text{HF}$ (I) и $\text{ClF}_3 \dots \text{HF}$ (II) исследованы неэмпирич. методом ССП с использованием гауссовских базисов OCT—4 ГФ и 4—31 ГФ. Согласно результатам расчета в базисе 4—31 ГФ минимум потенц. энергии I достигается при значении угла Cl—F—H 142° и расстоянии F—F 2,79 Å (предполагалось, что угол F—H—F равен 180°). Оценка энергии диссоциации комплекса составила 19,58 кДж/моль. Показана нестабильность структур типа $\text{F—Cl} \dots \text{H—F}$. Расчетная энергия диссоциации II равна 21,95 кДж/моль

геометрия,
структура,
ф. 1986, 18, N1

(базис 4—31 ГФ), что близко к эксперим. величине (16,338 кДж/моль). Отмечена общая тенденция к переоценке энергии взаимодействия мономеров при расчетах в базисах 4-31 ГФ и к сильной ее недооценке в базисах ОСТ-4 ГФ. Продемонстрирована связь этих эффектов с различным характером искажений картины электронного распределения в мономерах, вносимых ограничениями этих базисов. Библ. 26.

А. В. Зайцевский



Cl₂-HF

DM. 21789

1985

Нерез
взаимо-
действ.
ab initio
расчет

Rendell A.P., Bacznay
G.B., et al.,
Chem. Phys. Lett., 1985,
117, N5, 400-408.

CF-HF

(OM. 21789)

1985

Rendell A.P., Bagkey
G.B., et al.,

Chem. Phys. Lett., 1985,
117, N5, 400-408.

первая
взаимо-
действие,
ab initio
расчет.

H₃FCl

[om 23267]

1985

H₃AB (empyrm.)

Schmidt M.W.,
Gordon M.S.

2AB, 2AH,

LHAB,

2AB,

meop.

pacnem

Can. J. Chem., 1985,
63, N7, 1609 - 1615.

MFCL-

LOM. 23412

1984

Sannigrani A.B., Bhat-
tacharjee S.,

neopem.
paerem

Indian J. Chem., 1984,
23A, N 9, 707-711.

CF:HF

1986

HF:CF

Slavina Zdenek.

H₇-H, S^o; Theor. Chim. Acta

Pr, Vrempr.

1986, 69(2), 135-45.

Pravuch.

(see. (H₂)₂; III)

ClF. HCl

OM. 30582

1988

OM 30862

109: 179404d Infrared spectra of chlorine fluoride (ClF), molecular chlorine, and atomic chlorine complexes with hydrogen chloride in solid argon. Andrews, Lester; Hunt, Rodney D. (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(6), 3502-4 (Eng). Ar mixts. of ClF, Cl₂, and Cl atoms were codeposited with Ar/HCl at 5 and 12 K. IR spectra in the HCl stretching region give evidence for the FCl--HCl, Cl₂-HCl, and Cl--HCl H-bonded complexes. The mol. complexes are more stable in the H-bonded than antihydrogen-bonded forms as no evidence for the latter were obsd. The Cl-HCl radical H-bonded complex considerably different from the centrosym. (Cl-H-Cl)-anion.

(UK)

Cl₂. HCl, Cl. HCl

(42) ☒

C.A. 1988, 109, N 20

HCl-HF

1988

Carroll Marshall
T., Chang Cheng, et al.

теор.
расчет

Mol. Phys. 1988,

сверх-
микро 63 (3), 387-405.

микро

(сер. N₂-HF; III)

HCl-HF (Om 31323) 1988

Carroll M.T., Bader R.F.W.,
Mol. Phys. 1988, 65, N3, 695-722.

An analysis of the hydrogen
bond in BASE-HF complexes
using the theory of atoms
in molecules.

HF. HCl

1988

Latajka Zdzislaw,
Scheiner Steve.

Сейрукт.,
Сейабилевн.,
теор.
расчёт

Chem. Phys. 1988,

122 (3), 413-30.

(сер. $(\text{HF})_2$; III)

HF · ClF
ClF · HF

1989

Д. 11 Д62. Повторное рассмотрение и пересмотр результатов для изомерной системы HF — ClF. HF — ClF isomeric system revisited and revised / Slanina Zdeněk // Chem. Phys. Lett. — 1989. — 160, № 2. — С. 219—222. — Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 4-31ГФ, 4-31ГФ*, трехэкспонентном с включением поляризационных ф-ций с учетом корреляции электронов методом связанного парного функционала рассчитаны стандартные энтальпии и энтропии образования для изомерной системы HF · ClF и ClF · HF. Использовано приближение жесткого ротатора и гармонич. осциллятора. В базисе 4-31ГФ наиболее стабилен изомер ClF · HF, а в остальных базисах — HF · ClF, однако при повышении т-ры (до 74,6 и 249 К в базисах 4-31 ГФ* и трехэкспонентном соответственно) происходит обращение стабильности изомеров.

В. Л. Лебедев

М.Л.

ср. 1990, N 11

Cl⁻... HF

1991

Bo taschwin P., Sebald P.,

NATO ASI Ser., Ser. C.
1991, 347, 2H-3

Pi u no -
mefizuarbH.

qo - uel;
pacnem

(ell. HCl⁻; III)

HF-ClF

1991

— 23 Б1165. Молекулярный комплекс HF—ClF в газовой фазе. Два предельных подхода к его термодинамике. HF—ClF(g) molecular complex: Two limiting approaches to its thermodynamics / Slanina Zdeněk // Thermochim. Acta.— 1991.— 182, № 1.— С. 67—75.— Англ.

В рамках подхода жесткий ротатор — гармонич. осциллятор в интервале т-р от 20 до 1000 К проанализирована т-рная зависимость парциальной и полной энтальпии, энтропии и теплоемкости при постоянном давл. для комплексов HF·ClF (I) и ClF·HF (II). Кроме того, эти же х-ки оценены в приближении свободного внутр. вращения. В этом случае использована развитая автором ранее техника прямого суммирования. Показано, что при определенных условиях оба подхода могут приводить к существенным отличиям в рассчитываемых термодинамич. параметрах. Особое внимание уделено взаимопереходам изомерных структур при различных т-рах. Показано, что порядок относит. стабильности обоих изомеров при изменении т-ры может меняться. Библ. 47. И. Н. Сенченя

Х. 1991, № 23

HF · ClF

1993

not exp. HCCM

nom. HCCM

HFCCM,

mol. part

119: 279322a Ab initio molecular orbital study of the potential energy surface for the hydrogen fluoride...chlorine fluoride (HF...ClF) binary complex. De Almeida, Wagner B.; Barker, David A.; Hinchliffe, Alan (Dep. Quim., ICEx, MG, 30.161 Horizonte, Brazil). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(8), 5917-23 (Eng). The potential energy surface for the complex between the HF and ClF monomer units has been comprehensively investigated at the Hartree-Fock self-consistent-field (SCF) level with the 4-31G basis set. Pointwise calcn. of a tridimensional surface revealed that several stationary points, characterized as min. and max., are present on the min. energy path. These structures were further fully optimized at the correlated Moller-Plesset second-order perturbation theory (MP2) level of theory employing the 6-31 + G** basis set. Zero-point energy corrections were also evaluated, which, together with a treatment of electron correlation, are found to be needed for the correct detn. of the global min. energy structure.

C.A. 1993, 119, N 26

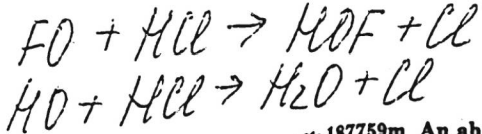
HF...Cl₂

1993

119: 211212) Hydrogen fluoride...chlorine (HF...Cl₂).
Bending dynamics of an antihydrogen-bonded (van der Waals
dimer. Stockman, Paul A.; Blake, Geoffrey A. (Division of
Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology,
170-25, Pasadena, CA 91125 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1993,
212(3-4), 298-306 (Eng). The H-bending fundamental of the
HF...Cl₂ complex has been obsd. at high resolu. near 33 cm⁻¹, yielding
a vibrational energy sepn. and rotational and nuclear quadrupole
coupling consta. From these, ests. of the van der Waals stretching
and Σ -bending frequencies are made, and a quartic-quadratic
potential is fit to the data, with a barrier of 48 cm⁻¹ to the linear
H-F...Cl-Cl conformation. HF...Cl₂ is decidedly quasilinear, and the
consequences of the flat θ_{HF} bending coordinate are discussed as they
relate to the interpretation of recent photo-initiated bimol. reactions
 $HX...Y_2 \rightarrow X+Y_2 \rightarrow XY+Y$.

(Vi, HCl₂)

C.A. 1993, 119, N 20



Om 37 68/1994

121: 187759m An ab initio calculation of the energetics for the $FO + HCl \rightarrow HOF + Cl$ reaction. Francisco, Joseph S. (Jet Propulsion Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91109 USA). *Mol. Phys.* 1994, 82(4), 831-3 (Eng). By using ab-initio methods, reaction energetics were calcd. for the reactions $HO + HCl \rightarrow H_2O + Cl$ and $FO + HCl \rightarrow HOF + Cl$. At the QCISD(T)/(6-311++G(3df, 3pd)) level of theory, the heats of reaction were estd. as -61.5 and +12.1 kJ mol⁻¹ resp. The activation barrier for the $HO + HCl$ reaction at 298 K was estd. as 4.6 kJ mol⁻¹. This result overestimates the exptl. results by 2.5 kJ mol⁻¹. The $FO + HCl$ reaction was predicted to have an activation barrier of 54.8 ± 8 kJ mol⁻¹.

Dr. Karubayam,
ab initio paper

Om. 37681

(H) XI

c.A. 1994, 121, N 16

$$H_2O-ClF$$

1996

Dahl T., Roeggen I.

J. Am. Chem. Soc.,

2, через
связи, пер-
растёт

1996, 118(17), 4152-8,

(exp. H_2O-F_2 ; III)

H₂O · ClF

1997

127: 9332h Theoretical studies on the H₂O-ClF complex. Chandra, A. K.; Nguyen, Minh Tho (Laboratory of Quantum Chemistry, Department of Chemistry, University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Louvain, Belg.). *Chem. Phys. Lett.* 1997, 268(5,6), 321-324 (Eng), Elsevier. Geometry optimizations at the MP2 level with 6-31++G-(d,p) basis functions and single-point calcns. at the QCISD(T) level with 6-31++G(3df,2p) basis functions have been carried out to det. the structures and binding energies of the complexes of the mols. H₂O and ClF. The binding energy of the most stable complex is found to be 4.05 kcal/mol at the QCISD(T) level of theory.

мог. павт
флекул
связи и
комплекс.

C. A. 1997, 127, N1

FClO₃

(15)

C.A. 1997, 127,
N22

1997
127: 312560s Strong and isotope selective effects of the $\Delta K = \pm 3$ interaction in the ground state and in the ν_3 infrared bands of four isotopomers of FClO₃. Meguellati, F.; Graner, G.; Burczyk, K.; Burger, H.; Pawelke, G.; Pracna, P. (Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 184(2), 371-384 (Eng), Academic. The IR spectra of monoisotopic samples of the ³⁵/³⁷Cl and ¹⁶/¹⁸O isotopomers of FClO₃ were recorded in the region of the ν_3 fundamental with a resolu. of $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Several thousand lines were assigned in each species and ground state mol. parameters were detd. or improved through the use of ground state combination differences. An agreement between the ground state parameters of the four isotopomers requires a $\Delta K = \pm 3$ interaction with an off-diagonal ϵ term introduced. The main perturbation in the $\nu_3 = 1$ state is due to a $\Delta K = \pm 3$ interaction which has very strong effects because levels differing by 3 units in K can be unusually close. For F³⁵Cl¹⁸O₃ and F³⁷Cl¹⁸O₃, the effects are largest for $k_l = -23$ and -26 and give rise to perturbation-allowed transitions. For F³⁵Cl¹⁶O₃ and F³⁷Cl¹⁶O₃, the $k_l = -5$ and -8 levels are closest and no perturbation-allowed transition could be assigned. Two different interaction terms, called ϵ and d , can be defined for such interactions in a degenerate vibrational state. For the 1st time, they were both detd. significantly and simultaneously for all four isotopomers. They adopt values almost independent of ³⁵Cl/³⁷Cl substitution and consistent in the ¹⁶O/¹⁸O substitution, in spite of very different resonance effects. The axial rotational consts. A_0 also were detd. with high accuracy.

FCH⁺

(Om. 39733)

1998

de n. Fulvio Cacace, Giulia
de Petris⁺ et al.,

J. Phys. Chem. 1998,
A102, 10560-● 10567

2000

F: Cl-(HF)_n

P: 3

135:24921 Ab initio calculations of Cl-(HF)_n, $n \leq 6$ clusters.

Firsov, D. A.; Granovskii, A. A.; Nemukhin, A. V. Mosk. Gos. Univ., Moscow, Russia. Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz. (2000), 64(8), 1499-1501. in Russian.

The authors studied the equil. structures of isomers of Cl-(HF)_n clusters using MP2/6-311+G** method (GAMESS). Data are presented on geometries, charge densities, and HOMO-LUMO gaps.

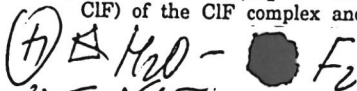
H₂O - ClF

2001

135: 217750k Pre-reactive complexes in mixtures of water vapor with halogens: characterization of H₂O-ClF and H₂O-F₂ by a combination of rotational spectroscopy and Ab initio calculations. Cooke, Stephen A.; Cotti, Gina; Evans, Christopher M.; Holloway, John H.; Kisiel, Zbigniew; Legon, Anthony C.; Thumwood, Jennifer M. A. (School of Chemistry, University of Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem.--Eur. J.* 2001, 7(11), 2295-2305 (Eng), Wiley-VCH Verlag GmbH. Complexes H₂O-ClF and H₂O-F₂ were detected by their ground-state rotational spectra in mixts. of H₂O vapor with Cl monofluoride and difluorine, resp. A fast-mixing nozzle was used in conjunction with a pulsed-jet, Fourier-transform microwave spectrometer to preclude the vigorous chem. reaction that these dihalogen species undergo with H₂O. The ground-state spectra of seven isotopomers (H₂¹⁶O-³⁵ClF, H₂¹⁶O-³⁷ClF, H₂¹⁸O-³⁵ClF, D₂¹⁶O-³⁵ClF, D₂¹⁶O-³⁷ClF, HDO-³⁵ClF and HDO-³⁷ClF) of the ClF complex and five isotopomers (H₂O-F₂, H₂¹⁸O-F₂,

Grav.
Chem.

M.N.



C.A. 2001, 135, N15

$\text{D}_2\text{O}-\text{F}_2$, $\text{D}_2^{18}\text{O}-\text{F}_2$ and $\text{HDO}-\text{F}_2$) of the F_2 complex were analyzed to yield rotational consts., quartic centrifugal distortion consts. and nuclear hyperfine coupling consts. These spectroscopic consts. were interpreted with the aid of simple models of the complexes to give effective geometries and intermol. stretching force consts. Isotopic substitution showed that in each complex the H_2O mol. acts as the electron donor and either ClF or F_2 acts as the electron acceptor, with nuclei in the order $\text{H}_2\text{O}-\text{ClF}$ or $\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2$. For $\text{H}_2\text{O}-\text{ClF}$, the angle φ between the bisector of the HOH angle and the $\text{O}-\text{Cl}$ internuclear line has the value $58.9(16)^\circ$, while the distance $r(\text{O}-\text{Cl}) = 2.6081(23) \text{ \AA}$. The corresponding quantities for $\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2$ are $\varphi = 48.5(21)^\circ$ and $r(\text{O}-\text{F}_1) = 2.7480(27) \text{ \AA}$, where F_1 indicates the inner F atom. The potential energy $V(\varphi)$ as a function of the angle φ was obtained from ab initio calcns. at the aug-cc-pVDZ/MP2 level of theory for each complex by carrying out geometry optimizations at fixed values of φ in the range $\pm 80^\circ$. The global min. corresponded to a complex of C_s symmetry with a pyramidal configuration at O in each. The function $V(\varphi)$ was of the double-min. type in each case with equil. values $\varphi_e = \pm 55.8^\circ$ and $\pm 40.5^\circ$ for $\text{H}_2\text{O}-\text{ClF}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2$, resp. The barrier at the planar C_{2v} conformation was $V_0 = 174 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{H}_2\text{O}-\text{ClF}$ and 7 cm^{-1} for $\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2$. For the latter complex, the zero-point energy level lies above the top of the barrier.