

$T_3, \frac{1}{3} - +$

I-2865

Br_2 , Cl_2 , ICl , ClO^- , BrO^- , I_3^- , Br_3^- , 1956

ICl_2^- , BrICl^- , S_2Cl_2 , S_2Br_2 , Se_2Cl_2 , Se_2Br_2 ,

I_5^- , Br_5^- , ICl_4^- (V_i)

Stammreich H.,

Spectrochim. acta, 1956, 8, N I, 41-45
(АНГЛ.)

Методика и результаты возбуждения спектров комбинационного рассеяния в красной и ближней инфракрасной области.

РЖХ, 1957, №9, 2960-5

Ю.

I-2864

1959

J₂ (re)

FILE



Slater J.C.

Acta crystallogr., 1959, 12, n 3, 197-200
(CHGA)

Замечание о межатомных расстояниях в
ионах I^- и FHF^- .

Р.Х., 1959, n 20,
70351.

~~93-1~~

1963

У₃⁻
 V 1 Б117. Спектр ионов полигалогенидов в дальней инфракрасной области. MaKi Arthur G. Farinfrared spectra of polyhalide ions. Abstract. «Sympos. Molec. Struct. and Spectrosc. Columbus, 1963». Columbus, Chio, s. a., 22 (англ.)

спектр,
 сел. иоб.

В области 55 см^{-1} измерены спектры поглощения J_3^- , J_2Br^- , JBrCl^- , JCl_2^- и J_2Cl^- в солях Cs, Rb и тетраметиламмония. По деформационным и валентным колебаниям определены силовые постоянные необычных связей, имеющих место в этих соединениях. Проведено сравнение с XeF и KrF и дигалогенидами пиридиния. Для отдельных ионов типа XYX установлено, что они несимметричны в некоторых соединениях, что согласуется с рентгеноструктурными данными.

Р. Ф.

+4

х. 1965.1

У-
3

ВР - ХТ/309

1966

энергетич.
уровни;
неметаллов
p-фий

20 Б34. Природа связи и электронное распределение в трийодид-анионе J_3^- с точки зрения модели свободных электронов. Müller Hans. Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung im Trijodid-Anion J_3^- im Modell der freien Elektronen. «Theoret. chim. acta», 1966, 6, № 5, 445—449 (нем.)

Трехмерная модель свободных электронов (РЖХим, 1966, 5Б44) применена к исследованию электронного строения линейного симметричного иона J_3^- . В рассмотрение включены все 22 валентных электрона. Рассчитаны энергетич. уровни и проведен анализ заселенностей. Определены теплоты р-ций $2J \rightarrow J_2$ 33,5 ккал/моль (экспериментальное значение 35,6 ккал/моль) и $J_2 + J^- \rightarrow J_3^-$ 17,4 ккал/моль, что соответствует энергии одной связи

х. 1967. 20

в J_2^- 25,5 ккал/моль. Рассмотрение связи в J_3^- как трехцентровой четырехэлектронной системы приводит (в отличие от метода МО ЛКАО) к заключению о том, что формально несвязывающий уровень несколько стабилизирует молекулу. Энергия связи в этой модели найдена равной 24,3 ккал/моль, что согласуется с величиной, полученной при включении всех 22 валентных электронов и подтверждает пригодность концепции о трехцентровой четырехэлектронной связи. По мнению автора, полученные результаты могут быть полезны для понимания природы связывания в соединениях инертных газов.

В. Л. Лебедев

x¹ 1285 1967

I^-Cl_2^- , I^-Br_2^- , I_3^- , I_2Br^- , BrI^-Cl^- (v. 1967
unobtainable.)

Mani A. G., Forneris R., 1967
Spectrochim Acta, Part A (23/4), 867-80
Infrared and Raman spectra of some
trihalide ions: I^-Cl_2^- , I^-Br_2^- , I_3^- ,
 I_2Br^- , BrI^-Cl^- . CA, 1967, 66, 109854v

γ_3^-

Hayward G.C.,
Hendra P.Y.

1967

ν_i ,
см. пост.

Spectrochim. acta, A23,
N8, 2309

Спектры в далекой ик-
области и спектры КР
триалогенидных ионов
 γBr_2^- и γ_3^- (см. γBr_2^-) III

1969

I_3^-

De Villiers S.Y.,
Nagarajan G.

D_i

Acta cient venezol,
1969, 20, 1-2, 17-21

(Ccl. HF_2^-) III

4-
3

Gavin R. M.

1969

J. Chem. Educ.,
46 (7), 413.

линейная
координатная

(sol. XeF₂) III

1969

Y_3^-

анн.
каб.

Sanyal N. K. & G. P.

J. Quant. Spectrosc.

and Radiat. Transfer,

1969, 9, ~ 12, 1647

(cm. YCl_2^-) III

cur. nos. (Cl_3^- , ICl_2^- , IBr_2^- , Br_2^- , I_2^-) 1971
" XI-795

Unnikrishnan N.S., Aruldas G.,
Acta chim. Acad. Sci. Hung, 1971, 67,
vol. 61-62 (auth).

Mean square amplitudes of vibration
of trihalide ions.

Pu Xue, 1971, 17562. 2m

Br_3^- , I_3^- ; BrCl_2^- , ICl_2^- ; IBr_2^- (Vi) 1972

Gabes W., Gerdung H., $\text{X} \overline{1} 3230$

J. Mol. Struct., 1972, 14, No, 267-
-78 (ans.)

Vibrational spectra and
structures of the trihalide
ions.

10



CA, 1973, 78, No, 97524

J_2^+ ; Br_2^+ ; Cl_2^+ ; J_3^+ ; Br_3^+ ; Cl_3^+ XI 3786
 Cl_3^+ + AsF_6^- ; Cl_2^+ + AsF_6^- ; ClF_2^+ + AsF_6^- ;
 BrF_2^+ + AsF_6^- ; JCl_2^+ + BF_4^- ;
 J_2Cl^+ + BF_4^- (vi, currenser) XI 3786

Gillespie R. J.; Morton M. J.,
 Lowa J. M., Nelson. Raman
 Spectrosc., 1972, 1, 539-545-

10 (CP)

10-5 CATS

1972.

 J_3^-

5 Б173. Резонансное комбинационное рассеяние иона J_3^- при возбуждении ультрафиолетовым лазером. Kaya K., Mikami N., Udagawa Y., Ito M. Resonance Raman effect of J_3^- ion by ultraviolet laser excitation. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 16, № 1, 151—153 (англ.)

(v_i).

Получены спектры КР иона J_3^- (р-р J_2 в метаноле с добавлением КJ) при возбуждении линиями $\lambda 6328\text{Å}$ He—Ne-лазера, $\lambda 5145$, 4880 и 4579Å Ar-лазера и $\lambda 3371\text{Å}$ импульсного азотного лазера. Это позволило проследить постепенный переход от обычного КР к резонансному КР. В спектре обычного КР J_3^- наблюдаются две линии с частотами 112 (симм. вал. кол.) и 143 см^{-1} (антисим. вал. кол.). Приближение к резонансу начинает проявляться уже при возбуждении линией $\lambda = 4579\text{Å}$, к-рая попадает на край полосы УФ-поглоще-

X. 1973. № 5.

ния J_3^- с максимумом при 360 нм, что приводит к появлению в спектре КР обертона симм. вал. кол. и увеличению относит. интенсивности линии 112 см^{-1} . Дальнейшее увеличение интенсивности этой линии происходит при возбуждении линией $\lambda 3371\text{А}$, при этом в спектре наблюдается семь ее обертонов. Т. о. при резонансном КР происходит преимущественное усиление и появление обертонов для линий, относящихся к пол-

I_3^-

1972.

2 Д425. Резонансное комбинационное рассеяние ионов I_3^- при возбуждении УФ-лазером. Ka уа K., Mi-
kami N., Udagawa Y., Ito M. Resonance Raman
effect of I_3^- ion by ultraviolet laser excitation. «Chem.
Phys. Lett.», 1972, 16, № 1, 151—153 (англ.)

спектр
комб.
расс.

Исследованы спектры комб. рас. раствора йода и KJ
в метаноле. Для возбуждения использованы лазерные
линии 6328 Å (He—Ne), 5145, 4880 и 4579 Å (Ar⁺) и
3371 Å (импульсный лазер на азоте). Раствор йода в
метаноле имеет в спектре комб. рас. линию 201 см⁻¹,
обусловленную колебаниями молекул I_2 . При добавле-
нии KJ спектр электронного поглощения раствора ме-

носимм. колебаниям, что согласуется с теорет. резуль-
татами, полученными в первом порядке теории возму-
щений, при учете зависимости от времени. А. Бобров

Физор-73-2

I_3^-

1972.

2 Д425. Резонансное комбинационное рассеяние ионов I_3^- при возбуждении УФ-лазером. Ka уя K., Mi-
kami N., Uda g a w a Y., Ito M. Resonance Raman
effect of I_3^- ion by ultraviolet laser excitation. «Chem.
Phys. Lett.», 1972, 16, № 1, 151—153 (англ.)

спектр
комб.
расс.

Исследованы спектры комб. рас. раствора йода и KJ
в метаноле. Для возбуждения использованы лазерные
линии 6328 Å (He—Ne), 5145, 4880 и 4579 Å (Ar⁺) и
3371 Å (импульсный лазер на азоте). Раствор йода в
метаноле имеет в спектре комб. рас. линию 201 см⁻¹,
обусловленную колебаниями молекул I_2 . При добавле-
нии KJ спектр электронного поглощения раствора ме-

5 Б178. Химические лазеры HCl с $SOCl_2$, SO_2Cl_2 ,
 Cl_2CNCI и $ClCN$. English III James R., Gardner
Hugh C., Mitchell Ronald W., Merritt Ja-
mes A.

Физор-73-2

няется вследствие образования ионов J_3^- . В этом случае при возбуждении $\lambda=6328$ Å в спектре комб. рас. наблюдаются линии $\nu_1=1112$ см $^{-1}$ и $\nu_2=143$ см $^{-1}$, обусловленные, соответственно, возбуждением полностью симметричных и антисимметричных валентных колебаний ионов J_3^- . При уменьшении длины волны возбуждающего света происходит резкое увеличение интенсивности линии рассеяния ν_1 , а также появление в спектре рассеяния обертонов ν_1 . При возбуждении $\lambda=3371$ Å число обертонов достигает 7. Для других линий рассеяния резонансного увеличения интенсивности не наблюдалось. Проводится сопоставление наблюдаемого явления с предсказаниями теории. Библиография. 12.

С. П.

1972

I₃⁻

151157p Resonance Raman effect of triiodide(-) ion by ultraviolet laser excitation. Ito, M.; Kaya, K.; Mikami, N.; Udagawa, Y. (Dep. Chem., Tohoku Univ., Sendai, Japan). *Advan. Raman Spectrosc.* 1972, 1, 401-5 (Eng). The resonance Raman spectrum was obsd. for I₃⁻ in MeOH excited with the pulsed N laser at 3371 Å which falls within the 360 nm absorption band of I₃⁻. The resonance Raman spectrum exhibited the sym. stretching vibration at 112 cm⁻¹ and overtones to the 7th order. The intensity of the 112-cm⁻¹ line relative to that of the 143-cm⁻¹ line increased from 3.9 to 10.3 with decreasing excitation wavelength from 6328 to 4579 Å.

Раман-
спектр

C. A.

1973, 79 N 26

1972

 I_3^-

(Di)

151206d Resonance Raman spectra using ultraviolet laser excitation, Kiefer, W.; Bernstein, H. J. (Sekt. Phys., Univ. Muenchen, Munich, Ger.). *Advan. Raman Spectrosc.* 1972, 1, 317-24 (Eng). The resonance Raman effect in CrO_4^{2-} and I_3^- ions was studied by using the rotating sample technique and the 3638 and 3511 Å Ar ion laser lines for excitation. For CrO_4^{2-} in solid K_2CrO_4 , a progression of 10 high-intensity harmonics of the internal stretching mode at 853 cm^{-1} was obsd. The anharmonicity const. and harmonic frequency were detd. as 0.71 and 854.4 cm^{-1} , resp. A high-intensity overtone progression (8 harmonics) of the totally sym. stretching vibration of I_3^- (at $\sim 110\text{ cm}^{-1}$) was obsd. for I_3^- in MeOH solns.

C. J. 1973, N26, 79

2 Д427. Спектр резонансного комбинационного рассеяния иона J_3^- при возбуждении УФ-лазером. Kieffer W., Bernstein H. J. The UV-laser excited resonance Raman spectrum of the J_3^- ion. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 16, № 1, 5—9 (англ.)

Исследованы спектры комб. рас. водных растворов CsJ_3 , KJ и йода, а также раствора йода в метаноле и этаноле. Для возбуждения использованы линии 3638 и 3511 Å Ar^+ -лазера. В растворе CsJ_3 в спектре рассеяния обнаружена серия из 6 эквидистантных линий, обусловленная возбуждением полносимметричного колебания $\nu_1 = 116 \text{ см}^{-1}$ ионов J_3^- . Аналогичное рассеяние высоких порядков с близкими частотами линий рассеяния наблюдалось и в других исследованных растворах. Свежеприготовленные растворы йода в метаноле при конц-ии 0,3 мол. % в спектрах рассеяния содержат только одну линию $\Delta\nu = 202 \text{ см}^{-1}$, обусловленную колебаниями молекул J_2 . Однако при разбавлении этих растворов в спектре рассеяния появляется серия линий, обусловленная ионами J_3^- . Кроме того, обнаружена линия $\Delta\nu = 143 \text{ см}^{-1}$, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями ионов J_3^- . Библ. 12.

С. П.

1972

(17)

(+2)

☒

Рисер-73-2

4127.1996

TC, Ch, Ph

Y₃⁻

31603

02

1973

*4-7354

Gabes W., Stufkens D.J. Electronic absorption spectra of symmetrical and asymmetrical trihalide ions.

"Spectrochim. acta", 1974, A 30, N 9,
1835-1841 (англ.)

0241 пик

229 229

0233

ВИНИТИ

1973

J₃⁻

У 18 Б21. Расчёты симметричных ионов тригалогенидов полуэмпирическим методом молекулярных орбит. Gabes W., Nijman-Meester M. A. M. Semiempirical molecular orbital calculation of symmetrical trihalide ions. «Inorg. Chem.», 1973, 12, № 3, 589—592 (англ.)

С помощью полуэмпирич. метода МО рассчитаны электронные переходы $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ в симм. ионах тригалогенов (J_3^- , JBr_2^- , JCl_2^- , Br_3^- и $BrCl_2^-$). МО построены в виде линейной комбинации только пр-АО галогенов. Для расчетов нулевого порядка использован модифицированный метод Хюккеля. При расчетах энергий переходов в σ -системе учитывалось конфигурац. взаимодействие в рамках приближения ПДП. Недиагональные элементы матрицы энергии в поле остова (параметры β) для σ -связей определены из сопоставления анало-

Энергия
перехода

Х. 1973 N 18



(+4)

(+1) обиз, науч. метод

гичных расчетов электронных переходов бинарных галогенидов Br_2 , Cl_2 и J_2 и эксперим. энергий переходов. Для того, чтобы найти эмпирич. ур-ние, связывающее параметры β для бинарных галогенидов и ионов тригалогенов, был рассчитан один переход (4,25 эв) для иона J_3^- , полученное ур-ние использовалось для оценки параметров β в расчетах остальных ионов. Интегралы электронного взаимодействия (параметры γ) определяли с помощью способов, обычно применяемых в полуэмпирич. расчетах. Получено удовлетворительное соответствие между рассчитанными и эксперим. энергиями переходов. Обсуждены рассчитанные значения эффективных зарядов и порядков связей. Н. М. Клименко

I_3^+

Gillespie R. J; et al.

1973

"Adv. Raman. Spectrosc.

Vol 1, Proc. 3rd Int.

Chem.
Work.

Conf. Reims, 1972, "

I_2^-

London, e.g. 1973, 539-45



(Chem. I_2^+ ; III)

У₃⁻

Nakatsugi Hiroshi

1973

рефер.

ссылки

"J. Amer. Chem. Soc"

1973, 95, N 2, 354-361.

"Горючая молекула в вакууме
и воздухе. свойства."

● (см. Белл₂; III)

41024, 1954

TC, Ch, Ph

УЗ - (конфигурация) 1974
31602 * 4-6988

Colonna J. P., Debeau M. Spectres de vibration de monocristaux de trihalogénures alcalins. I. Triiodures de césium et de rubidium.

"Spectrochim. acta", 1974, A 30, N 8,
1551-1560.

(франц., рез. англ.)

0219 пик

195 196

2 1 1

ВИНИТИ

1974

7-
93

16212. Электронные спектры поглощения симметричных и асимметричных тригалогенид-ионов. Gables W., Stufkens D. J. Electronic absorption spectra of symmetrical and asymmetrical trihalide ions. «Spectrochim. acta», 1974, A 30, № 9, 1835—1841 (англ.)

Изучены спектры поглощения в УФ- и видимой областях симм. и асимм. тригалогенид-ионов: J_3^- , JBr_2^- , JCl_2^- , Br_3^- и BrCl_2^- . Проведено отнесение полос в спектрах к $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ и $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ -переходам для симм. ионов и $\sigma_2 \rightarrow \sigma^*$ - и $\pi_g \rightarrow \sigma^*$ -переходам для асимм. ионов. Отнесены синглет-синглетные и синглет-триплетные переходы. Синглет-триплетные переходы проявляются как сильные полосы в спектрах тв. в-в и как слабые в спектрах р-ров. Эффект объяснен понижением симметрии ионов в тв. состоянии.

Резюме

Электр.
спектры
поглощ.

х. 1975. N7

(+4) ☒

J_3^-

21 B190. Силовые постоянные тригалогенидионов. Gabes W., Elst R. Force constants of the trihalide ions. «J. Mol. Struct.», 1974, 21, № 1, 1—5 (англ.)

1974

Вычислены силовые постоянные симм. ионов J_3^- , JBr_2^- , JCl_2^- , Br_3^- , $BrCl_2^-$ в модифицированном валентно-силовом полс. Полученные силовые постоянные были перенесены на асимм. ионы J_3^- , JBr_2 , Br_3^- и $BrCl_2^-$, обнаруженные в соединениях Cs. Переход от симм. ионов к асимм. весьма легко заметить спектроскопически: изменяются правила отбора, сдвигаются частоты. Для симм. ионов определены валентные силовые постоянные (f_1) и коэф. взаимодействия (f_{12}). Для асимм. ионов проведено два ряда расчетов: в одном ряду из симм. ионов взято соотношение f_{12}/f_1 и целиком перенесено на асимм.; при втором способе расчетов из симм. ионов переносили значение f_{12} . Результаты, полученные при обоих способах расчета, согласуются в целом между собой. Показано, что в симм. ионах связи X—X существенно слабее, чем в соотв-щих двухатомных молекулах. Величины f_{12} относительно велики по сравнению с f_1 . Оба эти фактора обуславливают возможность образования асимм. ионов из симметричных.

Сил. ион

1.1974
N21

(44)



Е. Разумова

1974

 I_3^-

Chem. no. 5.

150447s Force constants of the trihalide ions. Gabes, W.; Elst, R. (Inorg. Chem. Lab., Univ. Amsterdam, Amsterdam, Neth.). *J. Mol. Struct.* 1974, 21(1), 1-5 (Eng). The force consts. of the sym. trihalide ions I_3^- , IBr_2^- , ICl_2^- , Br_3^- , and $BrCl_2^-$ were calcd. from the vibrational frequencies. These results were extended to the asym. ions I_3^- , IBr_2^- , Br_3^- , and $BrCl_2^-$ in the corresponding Cs compds. The halogen-halogen bonds in the trihalide ions are weak compared to the bonds in the corresponding diat. halogens. Moreover, the interaction force consts. are unusually high, showing the delocalization of the bonding electrons. The capability of the trihalide ions to form asym. structures is explained on the basis of the calcd. force consts.

43

X

 IBr_2^- , Br_3^- , $BrCl_2^-$

C.A. 1974. 80. N26

1974

у₃⁻

3 Д215. Изучение некоторых поливалентных соединений иода методом ППДП/2. I. Отрицательные ионы. Hollingworth R. W., Hascobian S. CNDO/2 study of some polyvalent iodine compounds. I. Negative ions. «Austral. J. Chem.», 1974, 27, № 7, 1381—1389. (англ.)

84. стр.

По методу ППДП/2 проведены расчеты электронной структуры равновесной геометрии, гармонич. силовых констант и ядерных квадрупольных констант ионов J_3^- , JCl_2^- и JCl_4^- . Параметр β_1^0 оптимизировался по минимуму общей энергии молекулы J_2 , рассчитываемой при экспериментально определенной длине связи. Атомный базис состоял из s и p АО. Сделан вывод, что связывание в поливалентных ионах галоидов может быть объяснено без привлечения d -орбиталей центрального атома. Расчеты подтверждают концепцию Пиментела об определяющей роли делокализации заполненных p АО центрального атома. Отмечено хорошее соответствие результатов расчетов с экспериментом. Г. М. Жидомиров

ф. 1975 №3

(+2) X

1974

 I_3^- ICl_2^- ICl_4^-

168764q CNDO/2 study of some polyvalent iodine compounds. I. Negative ions. Hollingworth, R. W.; Hacobian, S. (Sch. Chem., Univ. Sydney, Sydney, Aust.). *Aust. J. Chem.* 1974, 27(7), 1381-9 (Eng). The bonding of some neg. polyvalent ions (I_3^- , ICl_2^- , ICl_4^-) was studied by means of CNDO/2 MO calcs. The theor. equil. geometries, harmonic force consts., nuclear quadrupole coupling consts., and charge distributions were calcd. The results tend to confirm the theory of G. C. Pimentel (1951) for bonding, whereby I achieves its polyvalence through the delocalization of electrons in the MO composed of the bonding p -orbitals of the atoms in the ions.

нб. нб.н.
fraction

(+2)



C.A. 1975. 83 N 20

Br_3^- , I_3^- (V_i , структура) № 3961 1974.

Коновалов Л. В., Коноваленко О. С.,
Лобанов Н. И.,

ис. Неорг. хим. 1974, 19 (1),
89-94 (русск).

Резонансовый
спектр полибромидных и
полиiodидных комплексов
кобальта (III)

С. А. 1974. 80 № 18. 101903 d. 10



T_3^-

1974

ср. амер.
комб.

Sanyal, Nitish K.
Verma D. K., Dixit L.
Indian J. Pure. Appl.
Phys. 1974, 12(5) 393-4 (Eng)

(au Tl_3^- ; III)

C.A. 1974. 81. N18

50924.6095

Ph, Ch, TC, MGU

4191 мн.
У₃ - фотолиз

1975

3380

Barkatt Aaron, Ottolenghi Michael.

Laser flash photolysis of aqueous triiodide solutions. "Mol. Photochem.", 1974, 6, N 3, 253-261 (англ.)

ИЗР 4 -

0456 гик

ВИНИТИ

430 432

у-
3

1977

Schaeferberg P.

Z. Chem. 1977, 17, no. 10,
388-389.

расчет
равн.
весов.

●
(см. HCl; 111)

70603.40

TC, Ch, Pa; MGU

КВ. 3-мех. паек

1977

$I_3(D_0, E_i)(V_i) \rightarrow 4-18395$

Tasker, P.W. A calculation of the
electronic states of the trihalide anions.
"Mol. Phys.", 1977, 33, N 2, 511-518

(англ.)

(сш. Cl_3^- III)
0892 жжж !

845 853 8 8 3

ВИНИТИ

number 6490

1978

Y₃ -

Y₅ -

89: 136160x The geometric and electronic structures of triiodide and pentaiodide ions from effective-potential calculations. Datta, Sambhu N.; Ewig, Carl S.; Van Wazer, John R. (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.). *J. Mol. Struct.* 1978, 48(3), 407-16 (Eng). The (ab initio) effective-potential theory (E., et al., 1975) is applied to the structures of I_3^- and I_5^- . The bare ions I_3^- and I_5^- , by optimization of the geometry, are sym. and linear. The counterion environment, however, greatly influences the equil. structure. A sym., flexible counterion environment produces only a slightly altered sym., linear equil. structure for the I_3^- anion; whereas an asym., rigid counterion frame leads to unequal bond lengths and bending of the anion. For the I_5^- anion, the potential energy calcd. for bending of the central I-I-I angle, α , is very small so that a slight interaction with the lattice will readily lead to the exptl. bent structure with $\alpha = 94^\circ$. At this value of α , the two outer angles are equal and close to the exptl. value. The electronic structures of the I_3^- and I_5^- ions are also discussed.

Ref. cccx.
factet,
computer type

(+1) ☒

C.A., 1978, 89, N16

γ_3^-

nummer 6646

1978

Gazquez J. L. et al.

cul.
nos

Theor. chim. acta

1978, 49, 1-11

73 -

nummer 6773 1978

Schaerfenberg P.

Theor. chim. acta,
1978, 49, 115-22.

factes
fabriov-
recesses

7943

I_3^-

I_5^-

равновесия
в водн.
р-рах

18 Б1439 равновесия полииодидов в водных растворах иода и иодидов. Haddock A. Jr., Steideman M., Readnour M. Polyiodide equilibria in aqueous solutions of iodine and iodide. «Synth. and Reactiv. Inorg. and Metal-org. Chem.», 1979, 9, № 1, 39—56 (англ.)

Проведена матем. обработка лит. эксперим. данных (гл. обр., Дж. А. Эффенбергера, дисс. 1961 г. и Дэвиса и Гвинна, «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, 2748) по равновесиям в водн. р-рах $I_2 + I^-$. Показано, что при $t = 25^\circ$, общей конц-ии I^- 0,04949 М и ионной силе 2,00 М KNO_3 в водн. р-рах ионов I_4^{2-} не образуется, но кроме I_3^- образуется полианион I_5^- . Для указанных условий получены концент-рац. константы образо-

(+1) А

2.1979, N18

вания $K_3 = [J_3^-]/[J_2][J^-] = 743,1 \pm 0,6$ и $K_5 = [J_5^-]/[J_3^-][J_2] = 20,2 \pm 0,8$. С меньшей достоверностью (мало данных) для 0,100 М р-ра КJ при 25° получены $K_3 = 769 \pm 5$ и $K_5 = 16 \pm 7$. Проведенный матем. анализ лит. данных показал также, что при более высоких концентрациях (напр., $[J^-]_{\text{общ}} \geq 0,1$ М и $[J_2] \geq 0,04$ М) образуются еще один (J_6^{2-}) или более полиодид-ионов J_{2n+1}^- , выявить и математически описать равновесия химических реакций которых представляется чрезвычайно трудным. Отмечается также, что с ростом ионной силы растворов увеличиваются значения K_3 и K_5 , коэф. активности J^- выше, чем J_3^- , а коэф. активности J_2 почти не меняются и ~ 1 .

Л. В. Арсеевков

Y₃⁻

Lammick 12821 | 1981

Pygmy P., Lake L.

meopetus.
paeret,
Di.

Inorg. Chem., 1981,
20, 1950 - 59.

$J + J_2$ система

1982

9 Б4004. Спин-орбитальное возбуждение в системе $J + J_2$. Расчеты в рамках расширенного метода Хюккеля с релятивистской параметризацией. Spin-orbit excitation in the system $J + J_2$: relativistically parameterized extended-Hückel calculations. Viste A., Pyykkö P. «Int. J. Quantum Chem.», 1984, 25, № 1: Proc. Symp. Relativ. Eff. Quantum Chem., Abo, June 21—23, 1982, 223—231 (англ.)

В рамках расширенного метода Хюккеля с релятивистской параметризацией орбит рассчитаны профили пути линейной р-ции обмена $J^{\pi}(P_{1/2})$ и $J(^2P_{3/2})$ с молекулой J_2 . Основное состояние характеризуется простым потенциальным барьером, в возбужденном состоянии барьер меньше. Последнее связано с сильным взаимодействием ковалентного возбужденного состояния с ионным. Рассмотрение корреляционных диаграмм для нелинейных конфигураций показывает, что терм основного состояния не пересекается с термами возбужденных состояний. Это объясняет эксперим. эмпирич. правило сохранения возбуждения при р-ции атома тяжелого галогена с молекулой галогена.

Е. Е. Никитин

корреляцион.
диаграмма

Х. 1984, 19, № 9.

γ_3^-

[Um. 16275]

1983

(V)

Bandrauk A.D.,
Truong K.D., et al.,

в крестанне

Chem. Phys. Lett.,
1983, 95, N1, 78-82.

УЗ-

от. 16848

1983

15 Б199. Спектры комбинационного рассеяния и поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях анионов полигалогенидов в расплавах $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$ и $J_2-JCl/CsCl-LiCl$. Raman and visible-ultraviolet spectra of polyhalide anions in molten $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$, and $J_2-JCl/CsCl-LiCl$. Child W. C. Jr., Papatheodorou G. N. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 2, 271—275 (англ.)

Li;

Исследованы спектры KJ ($50-350\text{ см}^{-1}$) и поглощения в видимой и УФ областях ($300-550\text{ нм}$) расплавов $KJ-LiJ$ и $CsCl-LiCl$ при t -ре $300-400^\circ\text{C}$ находящихся в равновесии с парами J_2 или J_2-JCl при давл. $0,002-2\text{ атм}$. Наблюдаемые поляризованные линии КР относятся к полносимм. вал. кол. J_3^- (112 см^{-1}) J_2Cl^- (184 см^{-1}) JCl_2^- (272 см^{-1}). С целью дополнительного доказательства существования отмеченных анионов получены спектры поглощения, к-рые сравнивались, где это возможно, со спектрами поглощения анионов в аэрозолях.

А. Т. Суходольский

(42) 

X. 1983, 19, N 15

93-

от. 16848

1983

7 Д724. Спектры комбинационного рассеяния и электронного поглощения в видимой и УФ-областях полигалогенидных анионов в расплавах. $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$ и $J_2-JCl/CsCl-LiCl$. Raman and visible-ultraviolet spectra of polyhalide anions in molten $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$, and $J_2-JCl/CsCl-LiCl$. Child W. C., Jr., Paratheodorou G. N. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 2, 271—275 (англ.)

Li ,

(+2)

Исследованы спектры комб. рас. (50—350 cm^{-1}) расплавленных эвтектич. смесей $KJ-LiJ$ и $CsCl-LiCl$, насыщенных парами J_2 и J_2-JCl при t -ре 300—400°С и возбуждении лазерной линией 647,1 нм, а также электронные спектры поглощения (300—550 нм) перечисленных соединений. Интенсивные поляризованные линии комб. рас. 112, 184 и 271 cm^{-1} приписаны вал. сим. колебаниям ионов J_3^- , J_2Cl^- и JCl_2^- соответственно. Отмечено подобие электронных спектров галогенидных ионов в расплаве и в водном растворе. Линия комб. рас. 161 cm^{-1} сопоставлена колебаниям полийодидной

ор. 1983, 18, № 7

I_2Cl^- , $I_2Cl_2^-$

структуры в расплаве солей. Обсуждена эффективность процесса диспропорционирования ионов J_2Cl^- в расплаве $J_2/CsCl-LiCl$. Сделан вывод о подобии реакционной способности полийодидных ионов в расплаве и растворе солей. Библ. 21. И. В. А.

3-

от. 16848

1983

7 Д724. Спектры комбинационного рассеяния и электронного поглощения в видимой и УФ-областях полигалогенидных анионов в расплавах. $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$ и $J_2-JCl/CsCl-LiCl$. Raman and visible-ultraviolet spectra of polyhalide anions in molten $J_2/KJ-LiJ$, $J_2/CsCl-LiCl$, and $J_2-ICl/CsCl-LiCl$. Child W. C., Jr., Paratheodorou G. N. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 2, 271—275 (англ.)

Vi;



Исследованы спектры комб. рас. ($50-350\text{ см}^{-1}$) расплавленных эвтектич. смесей $KJ-LiJ$ и $CsCl-LiCl$, насыщенных парами J_2 и J_2-JCl при $t\text{-ре } 300-400^\circ\text{C}$ и возбуждении лазерной линией $647,1\text{ нм}$, а также электронные спектры поглощения ($300-550\text{ нм}$) перечисленных соединений. Интенсивные поляризованные линии комб. рас. 112 , 184 и 271 см^{-1} приписаны вал. сим. колебаниям ионов J_3^- , J_2Cl^- и JCl_2^- соответственно. Отмечено подобие электронных спектров галогенидных ионов в расплаве и в водном растворе. Линия комб. рас. 161 см^{-1} сопоставлена колебаниям полийодидной

ор. 1983, 18, № 7

I_2Cl^- , I_2I^-

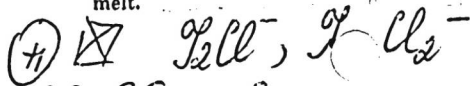
I_3^-

Am. 16848

1983

I_2 , CKP;

/98: 62375h Raman and visible-ultraviolet spectra of polyhalide anions in molten molecular iodine/potassium iodide-lithium iodide, molecular iodine/cesium chloride-lithium chloride, and molecular iodine-iodine chloride/cesium chloride-lithium chloride. Child, W. C., Jr.; Papatheodorou, G. N. (Dep. Chem., Carleton Coll., Northfield, MN 55057 USA). *J. Phys. Chem.* 1983, 87(2), 271-5 (Eng). Molten eutectic mixts. of KI-LiI and CsCl-LiCl at 300-400° were equilibrated with I_2 vapor or I_2 -ICl vapor at pressures of 0.002-2 atm and were investigated by Raman and visible-UV spectroscopy. The obsd. polarized Raman bands were attributed to the sym. stretching vibrations of I_3^- (112 cm^{-1}), I_2Cl^- (184 cm^{-1}), and ICl_2^- (271 cm^{-1}). Further evidence for the presence of these trihalide anions in the melts was given by the visible-UV spectra. A band at 161 cm^{-1} in the Raman spectrum of the I_2 /KI-LiI melt was attributed to a polyiodide of higher mol. wt. than the triiodide. There is evidence for the disproportionation of I_2Cl^- in the I_2 /CsCl-LiCl melt.



C.A. 1983, 98, N8.

У₃

1983

Koshi M., Ito H.,
Matsui H.

расщепл.
поверхн.
потенц.
энергии.

Chem. Phys. Lett.,
1983, 103, N 3, 180-186.

●
(сер. F₃ ; III)

у -
3

L20617

1984

8 Б1021. Исследование связи и ядерного квадрупольного взаимодействия в ионах тригалогенидов XY_2^- ($X=J, Br$ или Cl ; $Y=J, Br, Cl$ или F) и дифториде ксенона с помощью метода ССП- X_α -РВ. SCF-MS- X_α study of the bonding and nuclear quadrupole coupling in trihalide ions XY_2^- ($X=J, Br$ or Cl ; $Y=J, Br, Cl$ or F) and xenon difluoride. Bowmaker Graham A., Boyd Peter D. W., Sorrenson Richard J. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1984, Pt 2, 80, № 9, 1125—1143 (англ.)

Методом ССП- X_α рассеянных волн рассчитано электронное строение отриц. ионов J_3^- , JBr_2^- , JCl_2^- , Br_3^- , $BrCl_2^-$, Cl_3^- , JF_2^- и XeF_2 . На основе результатов расчетов заселенностей МО, атомных зарядов и карт плотности ряда валентных МО исследованы особенности хим. связи в рассмотренном ряду соединений. В результате расчетов энергий оптич. переходов интерпретированы электронные спектры ионов тригалогенидов. С использованием волновых функций метода X_α -РВ прове-

расчит
строение

47

х. 1985, 19, № 8

дены расчеты констант квадрупольного взаимодействия (ККВ). Теорет. величины ККВ лучше согласуются с эксперим. значениями, чем результаты соотв-щих полуэмпирич. расчетов. ККВ вычислены для несимм. и симм. ($D_{\infty h}$) структур ионов X_3^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Установлено, что результаты расчетов ККВ с использованием волновых ф-ций метода X_α -РВ хорошо воспроизводят эксперим. зависимость ККВ от изменения геометрии ионов. Исследована зависимость вычисляемых ККВ и др. характеристик электронного строения от параметров метода X_α -РВ. Показано, что концепция индив. «атомной» ККВ, широко используемая в методе Таунса—Дэйли при анализе ядерного квадрупольного взаимодействия, является весьма приближенной. Для JF_2^- и XeF_2 показана существенная роль d -АО в связи. ККВ на центральном атоме сильно зависят от d -орбиталей, однако d -АО вносят малый вклад в градиент поля на ядрах.

И. А. Тополь

Y⁻
3

[Om. 20617] 1984

102: 32655h SCF-MS-X α study of the bonding and nuclear quadrupole coupling in trihalide ions XY₂⁻ (X = iodine, bromine, or chlorine; Y = iodine, bromine, chlorine, or fluorine) and xenon difluoride. Bowmaker, Graham A.; Boyd, Peter D. W.; Sorrenson, Richard J. (Dep. Chem., Univ. Auckland, Auckland, N. Z.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1984, 80(9), 1125-43 (Eng). SCF-MS-X α calcns. were performed for I₃⁻, IBr₂⁻, ICl₂⁻, Br₃⁻, BrCl₂⁻, Cl₃⁻, and XeF₂. The calcd. nuclear quadrupole coupling consts. agree well with exptl. values. The concept of a single at. coupling const., widely used in the Townes and Dailey method of analyzing nuclear quadrupole coupling data, is only approx. correct and is the main limiting factor in the accuracy of the anal. The isoelectronic species IF₂⁻ and XeF₂ showed the greatest extent of central atom d-orbital participation in the bonding.

neopem.
porem

(+6) ☒

C. A. 1985, 102, N4.

● IBr₂⁻, ICl₂⁻,
Br₃⁻, BrCl₂⁻, Cl₃⁻,
XeF₂

y⁻
3

1985

103: 149894x Observation of clustered molecules and ions in liquid iodine. Magana, R. J.; Lannin, J. S. (Dep. Phys., Pennsylvania State Univ., University Park, PA 16802 USA). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1985, 32(8), 3819-23 (Eng). The results of Raman scattering measurements on liq. I₂ at elevated temps. using variable excitation wavelengths are reported. Resonant-enhancement and temp.-dependent spectra indicate addnl. intramol. vibrational bands beyond that of I₂ mols. The presence of a broad, resonantly enhanced, high-frequency, relative depolarized band whose intensity is nonlinear in a d. suggests the presence of clustered (I₂)_n species, such as dimers. ∴ lower-frequency band at ~110 cm⁻¹, which also exhibits resonant enhancement is assocd. with I₃⁻ ions. The observation of ions is consistent with the electronic properties of the liq. The results provide the 1st evidence for stable clustered species in an elemental diat. liq. and are consistent with significant intermol. coupling in liq. and amorphous I₂.

(D ~ 110 cm⁻¹)C.A. 1985, 103, N18

2
3

1988

(Om 28527)

109: 135325z Theoretical estimate of the electron affinity of triiodide radical. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I.; Ovchinnikov, A. A. (Inst. Khim. Fiz., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1988, 62(2), 383-5 (Russ). The electronic structures of F_2 , F_2^- , I_2 , I_2^- , and I_3^- were calcd. using the discrete-variational X_α method. The electron affinity of the I_3 radical was estd. to be 3.5-4.5 eV by comparing those calcs. and ab-initio calcs. on diatomics with exptl. data.

(Ae)



C. A. 1988, 109, N 16

У-
3

(ом. 28527)

1988

Тущев Т. Л., Богатырев А. У.
и др.

Электром.
структуры,
расчет.

Иссл. рез. Кемерово, 1988,
62, № 2, 383-385.

X_3^-

(om. 31022)

1988

Novoa J.J., Mota F., et al.,

структура
и
стабильн.

J. Phys. Chem. 1988, 92,
N 23, 6561-6566.

Structure and stability of
the X_3^- systems ($X = F$,
Cl, Br, I) and Their Interaction

With cations.

23 -

1988

109: 27861n Structure and bonding in linear polyiodine compounds: a theoretical investigation. Saethre, Leif J.; Gropen, Odd; Sletten, Jorunn (Inst. Math. Phys. Sci., Univ. Tromsø, N-9001 Tromsø, Norway). *Acta Chem. Scand., Ser. A* 1988, A42(1), 16-26 (Eng). Ab initio effective core potential calcs. were done at the RHF level on the linear polyiodide ions I_3^- , I_4^{2-} and I_5^- . For comparison, calcs. on I_2 and linear I_4 and I_4^{2+} were also carried out. Relative to isolated units of I_2 and I^- the stabilization energies of I_3^- and I_5^- are -104.4 and -130.4 kJ mol⁻¹, resp. The total energy for I_4^{2-} , however, is dominated by the electrostatic repulsion of the terminal atoms, and only a local min. at 60.7 kJ mol⁻¹ above threshold was found. No stabilization was detected for I_4 and I_4^{2+} . The calcd. bond lengths at min. energy are all longer than the optimized single bond length of I_2 . This is in agreement with exptl. findings. The bonding in I_3^- , I_4^{2-} and I_5^- is almost exclusively of σ character and is described in terms of multi-centered σ -bonds involving all atoms. The results for I_3^- , I_4 , I_4^{2-} and I_5^- are also compared with those for systems contg. linear arrays of 3, 4 and 5 S atoms. Calcd. results are in qual. agreement with the S-S bonding in these compds.

структура
и стабильн.,
теор. расчет

⊗(42)

C. A. 1988, 109, N4

I_4^{2-} , I_5^-

23

1988

14 Б1041. Строение и связь в линейных полииодидных соединениях. Теоретический анализ. Structure and bonding in linear polyiodine compounds. A theoretical investigation. Sæthre L. J., Gropen O., Sletten J. «Acta chem. scand.», 1988, A42, № 1, 16—26 (англ.)

С использованием приближения нелокального псевдоПт для описания внутр. $1s-3d$ электронов и приближения замороженных $4s-4d$ орбиталей методом ССП выполнены расчеты электронного строения линейных полииодидных анионов J_3^- , J_4^{2-} и J_5^- . Для сравнения рассчитаны также J^- , J_2 , J_4^- и J_4^{2+} . Расчеты проведены в базисе $(6s6p3d) \rightarrow (6s6p1d)$ ($\eta_d = 0,25$). В соответствии с опытом найдено, что во всех системах оптим. межатомные расстояния превышают равновесную длину связи в J_2 . Среди изученных систем устойчивыми относительно J^- и J_2 оказались лишь J_3^- и J_5^- с энергиями стабилизации $-104,4$ и $-130,4$ кДж/моль, соотв. Полная энергия для J_4^{2-} определяется

М.П.

(74) ☒

X. 1988, 19, N 14

J_2 , J_4 , J_4^{2-} , J_4^{2+} , J^- , J_5^-

электростатич. отталкиванием терминальных атомов нода, и эта система характеризуется наличием только локального минимума. Связь в полииодидах осуществляется за счет делокализованных МО, образованных $5p\sigma$ -орбиталями. Найдено соответствие между характером связи в полииодидах и в соединениях серы с 3, 4 и 5 атомами S в цепочке.

С. П. Долин



1989

I_3^-

Электрон-
ная структура

Гуцев Т. П.

Ж. Структур.

Журнал. 1989. 30,

№ 5, с. 41-47.

(соед. Cl_3^- ; III)

23 -

1990

116: 136498q A modified classification of the elements. II. The bonding in triiodide ion (I_3^-). Medved, Ana (Fac. Technol., Univ. Zagreb, Zagreb, Yugoslavia). *Chem. Chron.* 1990, 19(1), 3-11 (Eng). Spectrophotometric studies of potassium triiodide, in correlation with the corresponding electronic transitions, presented in this work, resolve the problem posed by the bond in I_3^- . The LCAO-MO model used as the Basis for the interpretation was constructed from f-orbitals, assuming the validity of a modified classification of the elements, by which iodine becomes an inner transition element.

характер
сблн

C.A. 1992, 116, 14 14

9-
3

[ом. 36910]

1992

Гузев П.А.,

Электрон-
и полимер-
структура,
До теор-
расчет

Дл. физ. химии, 1992, 66,
N 11, 2998-3005

З
3

[ан. 36910]

1992

Зуев П. Л.,

Электрон-
и
геометр.
структура, Ае
До, теор.
расчет

И. физ. химии, 1992,
66, N 11, 2998 - 3005

γ_3^-

1995

Danovich D., Hrešák J.,
et al.

u.n. Chem. Phys. Lett. 1995.
233, N 3. C. 249-256.

● (cer. γ_2 ; III)

γ^+
 α_3

Qm. 38135

1996

микрон.
стр-ра,
количество
сид. пост;
конфигам-
тастом

Jun Li, Stephan Irle,
and W.-H. Eugen Schwarz,

Inorg. Chem., 1996,

35, N1, 100-109.

Electronic
ties ~~re~~

structure and proper-
ties of trihalo- gen cations

X_3^+ and $X_{1/2}^+$ ($X, Y = \text{Fill}, M, Y$)

F_3^+

1996

Li Jian, Izle S.,
et al.

Европейск.
Сов. инов.
Vi, мор.
преем

Inorg. Chem.
1996, 35(1), 100-9.

( F_3^+ ; III)

1997

9
23

127: 168532q A new flowing afterglow-guided ion beam tandem mass spectrometer. Applications to the thermochemistry of polyiodide ions. Do, Khanh; Klein, Timothy P.; Pommerening, Cynthia Ann; Sunderlin, Lee S. (Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115 USA). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1997, 8(7), 688-696 (Eng), Elsevier. A new flowing afterglow-guided ion beam tandem mass spectrometer has been constructed. The tandem mass spectrometer has a linear quadrupole-octopole-quadrupole geometry. The app. has been successfully tested for the measurement of reaction rates and endothermic reaction thresholds. The new instrument has been used to det. 0 K bond strengths in two polyiodide ions: $D(I_2-I^-) = 126 \pm 6$ kJ/mol and $D(I_2-I_3^-) = 49 \pm 6$ kJ/mol. These values compare well to recent computational results. Electron affinity $(EA)(I_3) = 4.15 \pm 0.12$ eV can be derived from this work and values in the literature.

(Ae)
mass. enrgy

C. A. 1997, 127, N 12

$\mathbb{Z}_3, \mathbb{Z}_3^-$

Sharp S.B., Bellare F.I., ¹⁹⁹⁷

Ze, Ae, Vi,
Do,
neop.
pavem

J. Phys. Chem. A 1997, 101 (11),
292-97.

(All. J.; III)

93

1998

128: 249194d Theoretical Study of the Solvent Effect on Triiodide Ion in Solutions. Sato, Hirofumi; Hirata, Fumio; Myers, Anne B. (Department of Theoretical Study, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan 444). *J. Phys. Chem. A* 1998, 102(11), 2065-2071 (Eng), American Chemical Society. The free-energy surfaces of I_3^- in aq., methanol, and acetonitrile solns. as well as in the gas phase are examd. in the ground state by means of the ab initio RISM-MCSCF (ref. interaction site model-MC-SCF) method. The $X^1\Sigma_g^+$ state in the gas phase has a highly sym. $D_{\infty h}$ geometry as its stable structure. In soln. phases, the electronic structure of I_3^- is strongly affected by the surrounding solvent mols. and the energy profiles are drastically changed. Esp. in aq. soln., the ground-state free-energy surface around the gas-phase equil. geometry becomes virtually flat, indicating an increased population of asym. structures due to the solvent effect. It is suggested that this broken symmetry can explain the appearance of transitions in the IR and Raman spectra, which are symmetry-forbidden in the gas phase.

$X^1\Sigma_g^+$,
мрхрррр,
матрррр,
мррр-рррр

C.A. 1998, 128, 120

1999

F: I3

P: 3

132:7174 Vibrational Dynamics of the I3
Radical: A Semiempirical Potentia Surface, and
Semiclassical Calculation of the Anion Photoelectron

C.A. 2000, 132

Spectru Margulis, C. J.; Horner, D. A.;
Bonella, S.; Coker, D. F. Department of
Chemistry, Boston University Boston, MA 02215, USA
J. Phys. Chem. A, 103(47), 9552-9563 (English) 1999
The semiempirical diatomics in mols. (DIM) approach
was used to model the potential surface for ground-
state vibration of a linear I3 mol. The authors use
this system to explore semiclassical methods for
treating qua nuclear vibrations by computing the
photoelectron spectrum of I3- which produces
vibrationally excited I3. The authors compare
semiclassical res with full quantum calcns. and
exptl. results recently reported by Neumark co-
workers. (Taylor, T. R.; Asmis, K.R.; Zanni, M. T.;
Neumark, D. M. J. Chem. Phys. 1999, 110, 7607.).

9
23

1999

(Ac)

131:37258q Characterization of the I_3 radical by anion photoelectron spectroscopy. Taylor, Travis R.; Asmis, Knut R.; Zanni, Martin T.; Neumark, Daniel M. (Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1999, 110(16), 7607-7609 (Eng), American Institute of Physics. The ground and 1st excited states of the I_3 radical are characterized by photoelectron spectroscopy of I_3^- and ArI_3^- at 266 nm. The electron affinity of I_3 is 4.226 ± 0.013 eV. Based on the recently detd. bond dissocn. energy of I_3^- , the I_3 ground state is bound by 0.143 ± 0.06 eV. The 1st excited state of I_3 lies 0.27 eV above the ground state. A vibrational progression is seen in the ground state band of the I_3^- photoelectron spectrum. The addn. of an Ar atom to I_3^- reduces the contribution of hot bands to the photoelectron spectrum, facilitating the interpretation of the vibrational structure. Simulations indicate that the I_3 ground state is linear with a sym. stretch frequency of 115 ± 5 cm^{-1} and probably is centrosym.

C.A., 1999, 131, N3.

γ
3

[Om. 40 055]

1999

осн. сост.
линейн.

Travis R. Taylor, Kneet R. As-
mis et al.,

Ае

J. Chem. Phys., 1999,

γ-
3
фото-
спектр

110, N16, 7607-7609



2
3

[Im. 40430]

2010

Myeon Choi et al.,

J. Chem. Phys., 2000,
113, N19, 8608-8614

Excited states and photodis-
sociation dynamics of the
triiodine radical ($I_3^{\cdot}$)

F: 13

P: 3

10m.40471

2000

133:313924

Applying diatomic in molecules in excited electronic state calculations for flexible polyatomic molecules. The I3 molecule. Margulis, C. J.; Coker, D.

F. Department of Chemistry, Boston University

Boston, MA 02215, USA J. Chem. Phys., 113(15), 6113-6121 (English) 2000.

We calc. the 64 potential energy surfaces of the manifold of states of I3 that dissociate to three ground state iodine radicals as functions of bend and stretching coordinates. We describe the set of quantum rotations necessary to generate the full Hamiltonian matrix using only I2 exptl. energies and describe the formal connection between this approach and the usual diat. in mols. Hamiltonian formulation. The I3 excited state surfaces calcd. in this way are used to compute various excited state features in the photoelectron spectrum of I3- and we use these results to interpret the recently measured spectrum.

F: I3⁻

P: 3

2000

133:273449 A. vibrational spectroscopic,
structural and quantum chemical study of the
triiodide ion. Svensson, Per H.; Kloo, Lars Dipt.

di Chimica Fisica ed Inorganica, Univ. di Bologna
Bologna I-40136, Italy Dalton, (14),

2449-2455 (English) 2000. The vibrational
spectra of [R3S]I3(l) (R = Me or Et) showed extra
spectral features in the 145 and 170 cm⁻¹ region,
in contrast to what is predicted by the selection
rules for I3⁻ of D_{∞h} symmetry. Depolarization
expts. showed that the 170 cm⁻¹ peak originates
from a sym. vibration mode. The addn. of an excess
of I⁻ obliterates the 170 cm⁻¹ peak, whereas the
peak at 145 cm⁻¹ is invariant. The excess of I⁻
also introduces a decrease in intensity of the
structural effects from I3⁻ in the LXS reduced

radial distribution function. The centrosym. polyhalide ions Br_3^- and IBr_2^- do not exhibit analogous spectral features to the triiodide ion. The results suggest that the extra spectral features obsd. for the triiodide systems are caused by the presence of higher polyiodides, viz. pentaiodides formed by the disproportionation reaction $2\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_3(\text{I}_2)^- + \text{I}^-$, and a cation-induced, symmetry lowering of I_3^- . The results from the theor. study support this showing that I_3^- and I_5^- have vibrational features in the 145 and 170 cm^{-1} region. The energy barrier to linear deformation also is very small both for linear and asym. triiodide ions, thus supporting the ideas about a Grotthus type of mechanism of conduction in polyiodides, where the triiodide ions act as iodide donors.

2001

2/-
23

135: 142534g Is solvated I_3^- angular? Koslowski, T.; Vohringer, P. (Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg, D-79104 Freiburg, Germany). *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342(1,2), 141-147 (Eng), Elsevier Science B.V. We use a simple, phys. motivated and transparent model comprising a tight-binding MO scheme, point charges and an Onsager reaction field to describe the anion and its liq. environment. We suggest the possibility of an angular I_3^- geometry originating from the coupling of a mol. dipole to the polarizable solvent once the strength of the reaction field exceeds a crit. value.

cmp-pa,
meop-pa ver

C.A. 2001, 135, N10.

F: I3-
P: 3

Om. 40769

2001

134:331885 Ab initio and diatomics in molecule potentials for I2-, I2, I3-, and I3. Vala, Jiri; Kosloff, Ronnie; Harvey, Jeremy N. Department of Physical Chemistry and Fritz Haber Research Center, The Hebrew University, Jerusalem, Israel. J. Chem. Phys. (2001), 114(17), 7413-7423. in English.

The electronic structure of the I3- mol. anion and its photoproducts I2-, I2, and I3 were studied. Ab initio calcns. were carried out using the multireference CI (MRCI) method for the valence electrons together with a relativistic effective core potential. The ab initio wave functions were also used to compute some spin-orbit coupling matrix elements, as well as approx. valence bond wave functions, used as guidelines in the construction of a 108-state diatomics in mol. (DIM) description of the electronic structure of I3-. In the DIM model, spin-orbit coupling was introduced as a sum of at. operators. For I2- the ab initio and the DIM ground-state potentials show excellent agreement with the exptl. results. The results for I2

are also in very good agreement with exptl. data. For I3-, the MRCI calcns. give a very good description of the spectroscopic consts. and agree with the vertical excitation energies, provided spin-orbit coupling is included. The DIM description fails both quant. by leading to erroneous spectroscopic consts., and qual. by not even reproducing the MRCI ordering of the excited-states. The failure of the DIM is attributed to the omission of ionic states. The overall qual. picture of the excited-state potentials shows a maze of dense avoided crossings which means that all energetically allowed photoproducts will be present in the expt. The ground electronic state of I3 was calcd. to be a collinear and centrosym. $2\Pi_u, 3/2$. The collinear state is stabilized by spin-orbit coupling relative to a bent configuration. Calcd. vertical transition energies from the ground to low-lying excited states of the radical are in excellent agreement with the exptl. data. The spin-orbit assignment of these states is provided.



F: I3

P: 3

(Om. 40769)

2001

134:331885 Ab initio and diatomics in molecule potentials for I2-, I2, I3-, and I3. Vala, Jiri; Kosloff, Ronnie; Harvey, Jeremy N. Department of Physical Chemistry and Fritz Haber Research Center, The Hebrew University, Jerusalem, Israel. J. Chem. Phys. (2001), 114(17), 7413-7423. in English.

The electronic structure of the I3- mol. anion and its photoproducts I2-, I2, and I3 were studied. Ab initio calcns. were carried out using the multireference CI (MRCI) method for the valence electrons together with a relativistic effective core potential. The ab initio wave functions were also used to compute some spin-orbit coupling matrix elements, as well as approx. valence bond wave functions, used as guidelines in the construction of a 108-state diatomics in mol. (DIM) description of the electronic structure of I3-. In the DIM model, spin-orbit coupling was introduced as a sum of at.

operators. For I2- the ab initio and the DIM ground-state potentials show excellent agreement with the exptl. results. The results for I2 are also in very good agreement with exptl. data. For I3-, the MRCI calcs. give a very good description of the spectroscopic consts. and agree with the vertical excitation energies, provided spin-orbit coupling is included. The DIM description fails both quant. by leading to erroneous spectroscopic consts., and qual. by not even reproducing the MRCI ordering of the excited-states. The failure of the DIM is attributed to the omission of ionic states. The overall qual. picture of the excited-state potentials shows a maze of dense avoided crossings which means that all energetically allowed photoproducts will be present in the expt. The ground electronic state of I3 was calcd. to be a collinear and centrosym. $2\Pi_u, 3/2$. The collinear state is stabilized by spin-orbit coupling relative to a bent configuration. Calcd. vertical transition energies from the ground to low-lying excited states of the radical are in excellent agreement with the exptl. data. The spin-orbit assignment of these states is provided.

