

F-H



OH3

6

~~copy name~~

11

X12290

1964

FH2

10

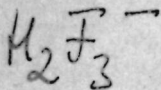
Schmidtke H.-H.

Th. 204. Chin. acta, 1964, 2, 41, 84-85/40

Zur Valenzwinkelproblem ein facher
Moleküle

Frei, 1965, 4749

10



Bp-7024-X

1967

37817f Infrared spectra of KH_2F_3 and the structure of the H_2F_3^- ion. A. Azman, A. Ocvirk, D. Hadzi, Paul A. Giguere, and Michel Schneider (Inst. Boris Kidric, Ljubljana, Yugoslavia). *Can. J. Chem.* 45(12), 1347-50(1967)(Eng). The ir absorption of KH_2F_3 and KD_2F_3 in the solid state was measured between 4000 and 200 cm^{-1} . The observed bands can be assigned to the stretching and bending modes of the bent H_2F_3^- ion. A normal coordinate analysis was carried out to det. the Urey-Bradley force consts. The H atoms are not exactly halfway between 2 F atoms, contrary to the case of the HF_2^- ion.

RCCM

C.A. 1967. 07. 8

$H_n^* I$

(сост. авторами)

1967

Тугзетко Л. И.
Финкельберг В. И.

энергия
связи

Цепьюловской разряд.
в химически активной
среде как немотивирован
онтологическое излучение



Москва, физ. ин-т. им. Лебедева А. И. Сер.
1967. ?

F_2H_6

ном.
сир-ра

Pearson R. G.

1970

J. Chem. Phys.,

1970, 52, 5, 2164

(C_{2H_2})III

FH₃

Klausen K.H. 1971
Frenkel E.

рацем

Theor. chim. acta 1971,
20, N2, 105-112



(Ca. BeH₂)^{III}

FH_n

$n=1-5$

электр.
сплош.

Lathan, W. A.;
et al.

1971

"J. Amer. Chem. Soc"

1971, 93, N24, N6377-87.

(см. CH_n ; III)

XI 3441

1972

FH₃

62535x Shapes of three hypervalent systems of first-row atoms FH₃, H₂O, and F₃H. Shillady, Donald D.; Trindle, Carl (Chem. Dep., Virginia Commonw. Univ., Richmond, Va.). *Int. J. Quantum Chem., Symp.* 1972, No. 6, 187-200 (Eng). J. I. Musher's theory (1969) of hypervalent mols. accounts for the shape of numerous mols. contg. 2nd- and 3rd-row atoms of Groups V, VI, and VII. In an attempt to exam. the hypervalent bonding mechanism in a system free of competing *d* orbital effects, 3 hypervalent systems of 1st-row atoms, H₂O, FH₃, and HF₃ are considered. Gaussian computations employing very small lobe-representations of Slater-type AO indicate that H₂O assumes a typical hypervalent geometry, with 2 colinear weak OH bonds and 2 covalent OH bonds in a normal plane. This prediction survives an improvement in basis. The crudest computation indicates a *D_{3h}* geometry for FH₃, but an improved basis leads to a *T*-shaped mol. consistent with the theory of hypervalent mols. F₃H does not possess a stable hypervalent geometry; it is computed to be unstable relative to rare gas structure F₃⁺ + H⁻. The reliability of the small basis in a system with 3 fluorines is questionable.

confused
in mix.
papers

C. A. 1973. 78. N 10, 625.35x [X] (+2) H₂O; F₃H.

F_3H

XI 3441

1972

Смесь.
кв. мет.
раств

Shillady, Donald D, et al
Int. J. Quantum. Chem. Symp.
1972, N6, 187-200.

● (см. FH_3 ; III)

FH_3

15 B28. Геометрическое строение трех гипервалентных систем, включающих атомы второго периода: FH_3 , H_4O , F_3H . Shillady Donald D., Trindle Carl. The shapes of three hypervalent systems of first-row atoms FH_3 , H_4O , and F_3H . «Int. J. Quant. Chem.», 1972, Symp. № 6, 187—200 (англ.)

Исследована природа связи в гипервалентных молекулах, MX_k , содержащих атомы 3-го и 4-го периодов, V, VI и VII групп, необычное геометрич. строение к-рых объясняют либо участием вакантных d -орбит центрального атома в гибридизации, либо образованием наряду с обычными ковалентными ($\text{M}-\text{X}$) трехцентровых четырехэлектронных связей ($\text{X}'-\text{M}-\text{X}'$), линейные груп-

пировки). Проведены расчеты методом МО ЛКАО ССП электронного строения 3 гипотетических гипервалентных молекул H_4O , FH_3 , F_3H , включающих атомы 2-го периода, где участие вакантных $3d$ -АО в связях маловероятно. В кач-ве базиса использован миним. ряд функций слейтеровского типа, аппроксимированных небольшим числом гауссовых лепестковых функций [базис (212): две для $1s$ -АО, одна для $2s$ -АО и две для $2p$ -АО]. Результаты расчетов длин связей и межатомных расстояний в этом базисе для молекул H_2 , F_2 , HF и H_2O находятся в качеств. соответствии с данными

1972

1335 IX

шмхть

X.1973

N 15

более строгих расчетов. Полученная для H_4O структура типична для гипервалентных систем: две ковалентные связи $\text{O}-\text{H}$ ($R_{\text{OH}}=2$ ат. ед. и угол HOH 90° были фиксированы) и две более слабые связи $\text{O}-\text{H}'$, образующие линейную группировку, перпендикулярную к плоскости HOH (найденно, что $R_{\text{OH}'}=2,5$ ат. ед. и угол $\text{H}'\text{OH}'$ 180°). Расчет показал, что H_4O устойчива по отношению к диссоциации на H_3O^+ и H^- , H_2O и 2H , но неустойчива по отношению к диссоциации на H_2O и H_2 . Полученные результаты не меняются при небольшом улучшении базисного набора до (414). Геометрич. строение молекулы FH_3 в базисе (212) соответствует плоскому треугольнику (симметрия D_{3h}), но при расширении базиса до (414) оптимальной становится T-образная форма; FH_3 неустойчива по отношению к диссоциации на $\text{FH}+\text{H}_2$ и $\text{FH}+2\text{H}$. Установлено, что молекула F_3H не обладает устойчивой гипервалентной структурой и неустойчива по отношению к диссоциации на F_3^+ и H^- . Обсуждена приемлемость использованного базисного набора к расчетам систем с тремя атомами фтора.

Н. М. Клименко

MF3 Ananthakrishnan T.K.: 1973

"J. Mol. Struct."

1973, 16, N1, 149-157.

(c.u.)

• / (c.u. CH₄; III)

31207.9059

TE, SIS, Ch, P

FH₃FH₃²⁺

1973

49587

1395

Dierecksen G.H.F., Niessen W., Kraemer W.P. SCF LCGO MO studies on the fluoronium ion FH_2^+ and its hydrogen bonding interaction with hydrogen fluoride FH. "Theor. chim. acta", 1973, 31, N 3, 205-214 (англ.)

CA 1974 80 10, 52, 567 m

см. Таблицы FH₂⁺, III

996 997 0 1 1013 КИЗ ВИНТИ

31207.9059

TE, SIS, Ch, P

 H_3F_2 $H_3F_2^+$

1973

49587

no-term. Khab

1395

Diereckson G.H.F., Niessen W., Krae-
mer W.P. SCF LCGO MO studies on the
fluoronium ion FH_2^+ and its hydrogen
bonding interaction with hydrogen flu-
oride FH. "Theor. chim. acta", 1973,
31, N 3, 205-214 (англ.)

Chem. Tanm. FH_2^+ , III

996 997 0 1 1013 жик винити

1973

He... H F

Lischka Hans

Chem phys 1973, 2/2)

191-202 (Eng)

кв. мех

расчет

(см He... H F, III)

с.а. 1974 80 . N24.

1974

 FH_n $1 \leq n \leq 4$

англ.
рус.

Accuracy of AH_n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory.

Harikaran P.C. Pople J.A.

Mol. Phys. 1974, 27 (1) 209-14 (Eng)

(see CH_n ; III)

1974

✓ 18147b Infrared spectra studies of hydrogen fluoride adsorbed on potassium bromide. Wada, Kazuhiro; Takenaka, Tohru; Hayashi, Soichi; Takeno, Shozo (Dep. Nucl. Eng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). *Proc. Int. Conf. Solid Surf.*, 2nd 1974, 109-12 (Eng). Edited by Kumagai, Hiroo; Toya, Tomiyuki. Jpn. J. Appl. Phys.: Tokyo, Japan. Ir absorption spectra of adsorbed HF on the inner surface of KBr windows were obsd. at room temp. As the equil. gas pressure p over the adsorbed species is changed, different spectra are obtained for the following pressure ranges: (a) $p \geq 40$, (b) $15 \leq p \leq 30$, (c) $3 \leq p \leq 11$; and (d) $p \leq 2$ torr. Spectral changes between adjacent pressure ranges are sharp, and these changes occur almost reversibly with variation of the pressure. The 4 spectra are considered to correspond to the 4 phases of adsorption: (a) $KF \cdot nHF$ ($n \geq 4$); (b) $KF \cdot 3HF$; (c) $KF \cdot 2HF$; and (d) $KF \cdot HF$.

~~(scribble)~~
 $KF \cdot n HF$
 $(n = 1-4)$
 (и.к. спектр
 адсорб. на
 KF)

Р.А. 1975.83 №2

FH3

1975

Accoley C. S. R., et al.

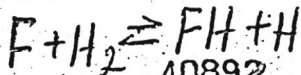
J. Phys. B: Atom. and
mol. Phys. 1975, 8,
N18, 2987-94.

(кв. элек.
массы
и. энергии)

(all BM) III

51118.1834

TC, MGU, Ch, Ph



1975

40892
немецк. новелл.

*G-10340

Jaffe Richard L., Morokuma Keiji, George
Thomas F. Ab initio and semiempirical study of multiple surfaces and their analytic continuation for collinear $F(^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}) + H_2 \rightarrow FH + H$.

"J. Chem. Phys.", 1975, 63, N 8, 3417-3424
(англ.)

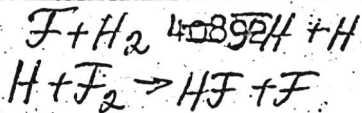
0489 пик

476 478

481

ВИНИТИ

60503.72 16
Ch, Ph, TC



1976

4213

Halayee U., Shapiro M.

A collinear analytic model for atom-diatom chemical reactions.

"J.Chem.Phys.", 1976, 64, N 7, 2826-2839
(англ.)

0305 7112

591 592

597

ВИНИТИ

$\neq H_3^+$

Bugaets O. P.,
Zhogolev D. A.

1947

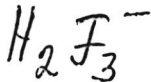
Chem. Phys. Lett. "
1947, 46, №3, 450-452.

раств.

механ.

теорет.

(см. OH_4^+) III



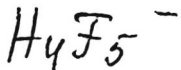
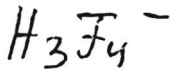
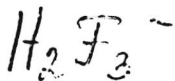
cryst.
J.

C.A. 1977
87 N 8

S. 60143v Hydrogen bonding. 8. Preparation, properties, and low-temperature infrared structural analysis of ammonium and alkylammonium trihydrogen tetrafluorides and tetramethylammonium dihydrogen trifluoride. Gennick, Irene; Harmon, Kenneth M.; Potvin, Mary M. (Dep. Chem., Oakland Univ., Rochester, Mich.). *Inorg. Chem.* 1977, 16(8), 2033-40 (Eng). Trialkylammonium trihydrogen tetrafluorides are extremely stable species in which the cation is H bonded to the central fluoride of a $\text{C}_n\text{H}_{3n}\text{F}_4^-$ anion; these zwitterionic liq. complexes resist loss of HF even at elevated temps. and can be distilled intact. Ammonium and methyl- and dimethylammonium ions form similar complexes with addnl. H bonding from extra cation H to terminal F in the anion. The structure of these compds. accounts for the unusual stability order of acid fluoride complexes of H-bond donor cations relative to alkali metal cations; in each series the highest complex species stable at room temp. is one in which the central fluoride is coordinately satd. with 4 H bonds. The broad, diffuse room-temp. IR spectra of these complexes are completely resolved at 12 K and show in addn. to bands of the cationic and anionic species an intense set of bands in the 2900-2300- cm^{-1} region. These anomalous bands are combination bands formed by intramol. coupling of the H-F and F-F stretching frequencies. The low-temp. IR spectrum of the $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_4^-$ anion in tetramethylammonium dihydrogen trifluoride shows similar combination bands, which shift on D substitution.

1977

1977



10 Д567. Водородная связь. Ч. VII. Исследование низкотемпературных ИК-спектров дигидротрифторида, тригидротетрафторида и тетрагидропентафторида калия; структура иона H_3F_4^- . Harmon Kenneth M., Genick Irene. Hydrogen bonding. VII. Low temperature infrared spectral studies of potassium dihydrogen trifluoride, trihydrogen tetrafluoride, and tetrahydrogen penta-

F_5^- ; строение

см. на обороте

ИСПЕ
ОВАН

Ф. 1977 N 10

(+2)

IX

fluoride; structure of the H_3F_4^- ion. «J. Mol. Struct.», 1977, 38, May, 97—107 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения кристаллич. $\text{K}^+\text{H}_2\text{F}_3^-$, $\text{K}^+\text{H}_3\text{F}_4^-$ и $\text{K}^+\text{H}_4\text{F}_5^-$ при комнатной т-ре и при 12—18° К. Выполнено полное отнесение фундаментальных колебаний анионов. Широкая ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$) полоса валентных колебаний F—H не имеет структуры; в области же деформационных колебаний F—H—F ($1200\text{—}800 \text{ см}^{-1}$) разрешены все предсказываемые теорией полосы. Близкие значения частот вал. кол. F—H ($1750\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$) в трех ионах подтверждают примерно одинаковую прочность водородной связи в них (порядка 10 ккал/моль), значительно меньшую, чем в ионе HF_2^- . Доказана симметрия иона H_2F_3^- C_{2v} , а H_4F_5^- — D_{2d} , т. е. в последнем случае более низкая, чем предполагалось из рентгеноструктурных исследований. Сделан вывод, что ион H_3F_4^- имеет не цепную структуру (C_{2h}), а три гидрофторида в нем связаны водородной связью с центральным ионом F^- (симметрия C_{3v}). Библ. 35. Ч. VI см. С. Ф. Б.

$H_4F_5^-$

1977

Harmon Kenneth M.,
et al.

D.; compen. "J. Mol. Struct.," 1977,
38, May, 97-107 (anal.)

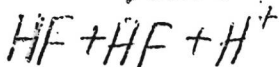
all $H_2F_3^-$ - III

70325.6638

96200

1977

Ch, Ph, TC



X 9-18011

Otto P., Ladik J. Investigation of the interaction between molecules at medium distances. II. Perturbational and MCF calculations with directly integrated potentials and in the monopole approximation. "Chem. Phys.", 1977, 19, N 2, 209-216 (англ.)

805 809

830

0839 пик ВИНТИ

Физическое замещение

1978

89: 206635g Nature of bonding in halogen fluoride compounds and inert gases according to the data of MO-LCAO SCF data. Klimenko, N. M.; Smolyar, A. E.; Zakzhevskii, V. G.; Charkin, O. P. (USSR). 5-I Vses. Simpoz. po Khimii Neorgan. Ftoridov, Dnepropetrovsk, 1978 1978, 137 (Russ). From Ref. Zh., Khim., 1978, Abstr. No. 16B42. Title only translated.

Кв. мех.
факт.

C.A. 1978, 89, 124

FH_2^+

FH_2^{2+}

FH_2^{3+}

кв. мек.
расчет,
угор. связь,

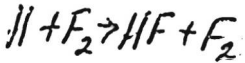
номер 7228 1978,

Tanaka L.

Chem. Phys. Lett

1978, 59 (3), 472-47.

1979



молекул.
столкнов.
поверхн.
потенц.
энергии.

11 Д280. Расчеты молекулярных столкновений, сопровождающихся реакцией. Соппог J. N. L. Reactive molecular collision calculations. «Comput. Phys. Commun.», 1979, 17, № 1-2, 117—144 (англ.)

Обзор последних теоретич. работ по расчету динамики реакционных молекулярных столкновений. В обзоре обсуждаются типы теорий реакционных столкновений: статистические, динамические и т. д.; современные неэмпирич. расчеты поверхностей потенц. энергии ППЭ, их точность и удобство в практическом использовании, различные методы интерполяции ППЭ: интегральный и локальной, достаточно простые в применении к конкретным расчетам. Приведены примеры расчетов ППЭ для конкретных систем и обсуждается точность таких расчетов, необходимая для достоверного сравнения с экспериментом. Дан обзор развитых к настоящему времени квантовых и классич. приближенных теорий для расчета динамики реакционных молекулярных столкновений. В качестве примера подробно рассмотрена коллинеарная экзотермич. реакция $X + F_2 \rightarrow XF + F$ ($X = Cu, H, O, T$). Библ. 504. А. И. Шушин

ср. 1979, VII

H_2F

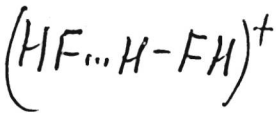
1980

потенц.
поверхн.
состоян.

Carter S., et al.

J. Mol. Phys., 1980,
41, N 3, 567-581.

●
(см. $LiFH$; III).



маленький.
 конический,
 суживающийся
 конический

[ошибка 10098] 1980

Desmeules P. J.; et al.

J. Chem. Phys.; 1980,

72 (9), 4731-48

1980

HF-HF

8 Д148. Структура димеров $\text{HX}-\text{HX}'$. Замечания относительно потенциалов взаимодействия. Structure of the $\text{HX}-\text{HX}$ dimers Remarks about interaction potentials

Girardet Claude, Schriver André, Maillard Daniel. «Mol. Phys.», 1980, 41, № 4, 779—795 (англ.)

С использованием потенциала вида

$$V = \sum_{l_1=0}^4 \sum_{l_2=0}^4 \sum_{m_1 m_2} A_{l_1}^{m_1 m_2}(R) \times Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2} \times \\ \times (\theta_2, \varphi_2) (m_1 + m_2 = 0),$$

включающего электростатическую, поляризационную и обменную составляющие, определена геометрич. структура димеров $\text{HF}-\text{HF}$, $\text{HCl}-\text{HCl}$, $\text{HCl}-\text{HF}$, $\text{HF}-\text{HCl}$. На основе полученных данных проанализированы внутренние низкочастотные либрационные колебания, рассчитаны главные моменты инерции вращающегося комплекса. Рассчитанные средние межмолекулярные расстояния занижены на 5%; остальные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом.

В. И. Барановский

220.152.7
структура,
расчет
взаимодейств.

□ (43)

ф. 1981 № 8

FH₃

ОММКА 10606

1980

94: 36719w Ligands of low electronegativity in the VSEPR (valence shell electron pair repulsion) model: electron-rich hydrides MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E , and MH_6E [E = nonbonding electron pair]. Glidewell, Christopher (Dep. Chem., Univ. St.

С.А. на обороте

структ.

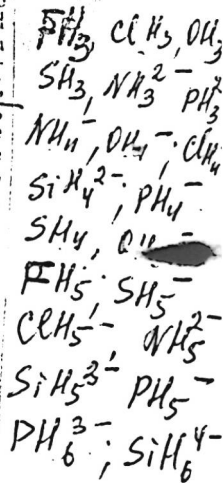
параметры

связей с нулевой и отрицат.

(+20) ☒

С.А. 1981.04, №6

Andrews, St. Andrews/Pife, Engl. KY16 9ST). *J. Mol. Struct.* 1980, 67, 121-32 (Engl). Hydrides FH_3 , ClH_3 , and OH_3^- of type MH_3E_2 are calcd. to adopt D_{3h} structures: NH_3^{2-} , PH_3^{2-} , and SiH_3^{2-} each have 2 energy min., one at D_{3h} and the other at a T-shaped geometry, of which the D_{3h} is the more stable for SH_3^- but the less stable for NH_3^{2-} and PH_3^{2-} . Hydrides NH_4^- , OH_4^- , and ClH_4^+ of type MH_4E have a single energy min. at T_d : CH_4^{2-} , SiH_4^{2-} , PH_4^- , and SH_4^- each have 2 min., one at T_d (more stable for SH_4^- only) and one at an SF_4 -like C_{2v} geometry, which is the more stable for CH_4^{2-} , SiH_4^{2-} and PH_4^- . The D_{3h} and C_{4v} structures are very close in energy for all hydrides of type MH_3E , with no activation barrier between the 2 configurations: D_{3h} is the more stable configuration for OH_3^- , FH_3 , SH_3^- , and ClH_3 , but C_{4v} is the more stable for NH_3^{2-} , SiH_3^{2-} , and PH_3^{2-} . The T_{1u} bending force const. in hydrides MH_3E becomes neg., for C_{3v} distortion, in PH_3^{2-} and SiH_3^{2-} . Both the equil. geometries and the force consts. strongly support an interpretation, in terms of the second-order Jahn-Teller effect, of the obsd. stereochem. inactivity of non-bonding electrons in the presence of ligands of low electronegativity. Mol. energies, equil. geometries, orbital energies and electron populations are reported for all species considered. Three mol. states of ClH_4^+ , of type MH_4E_2 , were also briefly investigated.

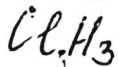


оттиск 10606

1980



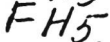
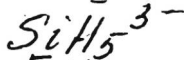
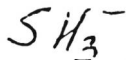
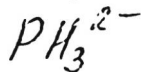
(мол. гевм. ссп. мее.)



1) 2 Д116. Лиганды малой электроотрицательности в модели отталкивания валентных электронных пар. Электроноизбыточные гидриды MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E и MH_6E . Ligands of low electronegativity in the VSEPR model: electron-rich hydrides MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E and MH_6E . Glidewell Christopher. «J. Mol. Struct.», 1980, 67, 121—132 (англ.)



Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МЧПДП/3 в рамках описанного ранее подхода (см. Glidewell C., «J. Mol. Struct.», 1980, 65, 231) исследовано электронное строение электроноизбыточных гидридов вида MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E и MH_6E , где E обозначает несвязывающую пару электронов. Проведена полная оптимизация геометрии для типов симметрии D_{3h} и C_{2v} ; T_d , C_{2v} и D_{4h} ; D_{3h} и C_{4v} ; O_h для каждого указанного типа структуры соответственно. Обнаружено, что для FH_3 , ClH_3 и OH_3^- стабильны структуры симметрии D_{3h} ; для NH_3 и PH_3^{2-} выгоднее Т-образные структуры, а для SH_3^- — структура симметрии D_{3h} ,



9.10.81.12

(+6) 

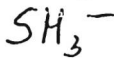
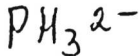
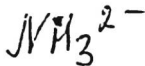
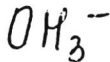
хотя стабильны оба типа структур. Для NH_4^{2-} , OH_4 и SiH_4^+ стабильны только структуры T_d , для SH_4 более выгодна структура T_d , а для CH_4^{2-} , SiH_4^{2-} и PH_4^- — структура C_{2v} типа SF_4 , хотя стабильны оба типа структур. Для всех гидридов типа MH_5E структуры D_{3h} и C_{4v} очень близки по энергии и энергетич. барьер между ними отсутствует; для OH_5^- , FH_5 , SH_5^- и SiH_5^- более выгодны структуры D_{3h} , а для NH_5^{2-} , SiH_5^{3-} и PH_5^{2-} — C_{4v} . Рассчитаны и обсуждены силовые постоянные деф. кол. Отмечено, что закономерности для равновесной геометрии и силовых постоянных согласуются с основанной на эффекте Яна—Теллера второго порядка интерпретацией стереохимич. неактивности несвязывающих электронов в присутствии лигандов с малой электроотрицательностью.

В. Л. Лебедев



6 Б45. Лиганды с низкой электроотрицательностью в модели отталкивания электронных пар. Электроноизбыточные гидриды MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E и MH_6E . Glidewell C. Ligands of low electronegativity in the VSEPR model electron-rich hydrides MH_3E_2 , MH_4E , MH_5E , and MH_6E . «J. Mol. Struct.», 1980, 67, 121—132 (англ.)

Методом МЧПДП/3 выполнены расчеты электронного и геометр. строения электроноизбыточных гидридов непереходных элементов 2 и 3 периодов общей ф-лы MH_nE_k , где $n=3-6$, $k=1, 2$, E обозначает неподеленную пару электронов, к-рая в рамках модели отталкивания электронных пар локализована на центральном атоме. В случае гидридов типа MH_3E_2 найдено, что для FN_3 , ClH_3 и OH_3^- оптимальной является плоская структура симметрии D_{3h} , тогда как для NH_3^{2-} , PH_3^{2-} и SH_3^- на их потенциальных поверхностях имеется по два минимума, соотв-щих D_{3h} - и T-образной структурам, причем для первых двух более устойчивой является D_{3h} , а для последнего T-образная структура. На потенциальных поверхностях гидридов типа MH_4E , таких, как NH_4^- , OH_4 и ClH_4^+ , имеется только один минимум, соотв-щий геометрии правильного тетраэдра, а для изоэлектронных им гидридов C, Si, P и S обнаружено по



ж. ж. ж. ж.
строения

(148) $\boxtimes$ $\frac{3}{L}$

ж. 1981. № 6

1980
9002 ж. ж. ж. ж.

два минимума: один при тетраэдрич. геометрии, а второй для структуры симметрии C_{2v} (структура типа SF_4), причем такая геометрич. конфигурация более устойчива только для тетрагидридов C, Si и P. В случае пентагидридов для всех рассмотренных систем обнаружено, что структуры симметрии D_{3h} и C_{4v} очень близки по энергии, и переходы между ними должны происходить без барьера. Структура с симметрией D_{3h} более устойчива для гидридов O, F, Cl и S, а структура симметрии C_{4v} для гидридов N, Si и P. Для всех рассчитанных систем представлены значения полных и орбитальных энергий, оптим. геометрич. параметров и результаты анализа заселенностей. Рассчитаны также значения энтальпий образования, к-рые показывают неустойчивость нек-рых систем к диссоциации с образованием, как правило, двух ионов H^- . Для систем типа MH_5E (к-рые являются октаэдрическими, если они устойчивы к диссоциации) рассчитаны, кроме того, силовые постоянные для колебаний симметрии T_{1u} , а также коэф. одно-, двух- и трехкомпонентных потенциальных функций при указанном типе деформаций. Данные по равновесным параметрам и силовые постоянные подтвердили правильность интерпретации геометрич. особенностей в рамках псевдоэффекта Яна — Теллера, согласно к-рой неподеленные пары являются стереохимически неактивными при наличии лигандов низкой электроотрицательности. Рассмотрены также три низколежащих электронных состояния систем CH_4^- типа MH_5E_2 , стереохимия к-рой объяснена в рамках эффекта Яна — Теллера первого порядка.

С. Долли

H_3F^{2+}

Ommeek 9996

1980

Money.

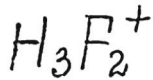
Money.

Gledwell C.

J. Mol. Street.

1980,

65, 231-8

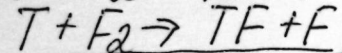
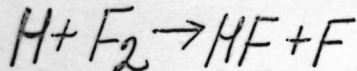


Swepston P.N., et al ¹⁹⁸⁰

Chem. Phys. Lett., 1980,
72, v2, 364-367.

Кв. мех.
расчет
м.п.
ном.

( с.м. HF i III)



поперечн.

сечения

[Оммуек 12942]

1981

Clari D.C., Connor J.N.L.,
J. Chem. Phys. 1981, 75(7),

FH⁺...FH

1981

' 96: 91880h Curve crossing and vibrational predissociation of van der Waals molecules. Ewing, George E. (Dep. Chem., Technion-Israel Inst. Technol., 32000 Haifa, Israel). *Chem. Phys.* 1981, 63(3), 411-18 (Eng). The van der Waals mol. of the type A-B...C are considered where A-B is a chem. bonded mol. attached by van der Waals forces to another mol. or atom C. The vibrationally excited complex A-B*...C is metastable since the energy in the chem. bond can pour into the van der Waals bond and cause its rupture. The fragments A-B (now relaxed) and C then fly apart. There are a variety of relaxation channels for this vibrational predissocn. process. If the intermol. forces of A-B and C are anisotropic then different intermol. potential surfaces result for each rotational state of the fragments. Where curve crossing between the surface of the initial state A-B*...C and the surface of the rotationally excited fragments, A-B+C, occurs the vibrational predissocn. process becomes rapid. Curve crossing and its influence on vibrational predissocn. rates are discussed. Examples of vibrational predissocn. of C₂H₄*...C₂H₄ and FH*...FH are considered in detail.

консам -
предиссоц.

C.A. 1982, 96, N 12 (H) C₂H₄⁺...C₂H₄

$H + F_2$

реакция

потенц.
барьер,
энергия
активации,
коэфф.

Ommuck 12940

1981

Eades R., Dunning T.H., Jr.,
Dixon D.A.,

J. Chem. Phys., 1981, 75
(4), 2008-2010



M_4F_5^-

1981

Gliderwell Ch.

геометрия,
структура,
ге.

J. Mol. Struct., 1981,

85, N 3-4, 365-371.

(ссыл. MF_2^- ; III)

M_5F_6^-

1981

Glide well Ch.

вопрос,
структура,
т.е.

J. Mol. Struct., 1981,
85, N 3-4, 365-371.

(ср. MF_2^- ; III)

H_2F_3^-

1981

Glidewell Ch.

теор. расч. и

молекулы.

структур.

THEOCHEM 1981,

2(3-4), 365-371.

(см. HF_2^- ; III)

$H_6 F_7^-$

1981

Glidewell Ch.

THEOCHEM 1981,

2 (3-4), 365-371.

теор. расчёт
молекулы
структур

●
(см. HF_2^- ; III)

H_5F_6^-

1981

Glidewell Ch.

теор. расчёт
молекулы
структур

THEOCHEM 1981,
2 (3-4), 365-371

●
(см. HF_2^- ; III)

H_3F_4^-

1981

Gliderwell Ch.

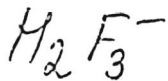
J. Mol. Struct., 1981,

85, N3-4, 365-371.

геометр.,
структура,

Ze

●
(вер. MF_2^- ; III)



1981
Glide well Ch., et al.

получен,
структура,
 ζ_e

J. Mol. Struct., 1981,
85, N 3-4, 365-371.

(сер. HF_2^- , III)

H_4F_5^-

1981

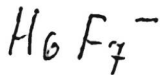
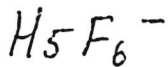
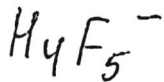
Glidewell Ch.,

THEOCHEM 1981,

2(3-4), 365-371.

теор. расчёт.
молекулы.
ее структур.

●
(см. MF_2^- ; III)

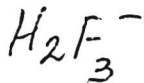


молекула
структ.,
кв. мех.
расчет

Lomnick 12198 | 1981.

Glide well c.

J. Mol. Struct., 1981,
85, 365-71



Lowmuck 12198 | 1981.

Lowmuck.
Copyright,
Kb. Alex.
Peters

Slide well c.

J. Mol. Street,
1981, 85, 365-71.

H_3F_4^-

Common 12198 | 1981

монета.
скупка.
кб. - ссх.
факт

Blidewell C.

J. Mol. Struct.,
1981, 85, 365-71.

FHF

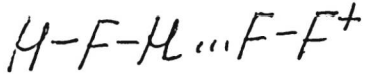
1981

8-Д91. Модельные потенциалы для орбиталей протона в молекулах. Model potentials for protonic orbitals in molecules. Goodfriend P. L. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1981, 85, № 3, 242—245 (англ.)

Получены хартри-фоковские уравнения для молекулы, дополнительно содержащей протон, отличающиеся от обычных наличием оператора притяжения протона к электрону. Для решения этих уравнений предложен модельный потенциал вида $A \cdot \exp(-Kr)$, где r — координата протона и A и K — константы, значения которых приведены для HX , $X=F, Cl, Br$. С предложенным потенциалом исследовано электронное строение иона FHF⁻. Использован минимальный слэтеровский базис с ф-цией для протона $Nr^{104} \exp(-60 r)$. Равновесное межъядерное расстояние найдено равным 4,05 ат. ед. (эксперим. значение 4,29), энергия водородной связи 397 кдж/моль (243 ± 21). В такой системе протон занимает связывающую протонную МО. Высказано предположение о возможности существования разрыхляющей МО, в которой протонная плотность вытолкнута из области между тяжелыми ядрами. В. Л. Лебедев

Закончен
отправлен

Ф. 1981/18

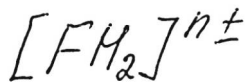


[Ommuck 12984] 1981

структура,
стабильность,
 ΔE

Pross A., Radom L.,

J. Am. Chem. Soc., 1981,
103, 6049-6053.

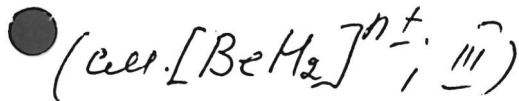


1981

Takahata Y., et al.

An. Acad. Brasil. Ciên.,
1981, 53, N 1, 101-107.

(гидроф.
соедин.)



HF-кислоты.

1982

98:169691k Microwave spectra and structures of several weakly bound hydrogen fluoride complexes. Baiocchi, Frank Alexander (Harvard Univ., Cambridge, MA USA). 1982. 148 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8303409. From *Diss. Abstr. Int. B* 1983, 43(9), 2912.

HF комплекс

C. A. 1983, 98, N20

$(\text{HF}_2)_2$

1982

6 Д153. Поверхность потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий для $(\text{HF}_2)_2$. An intermolecular potential-energy surface for $(\text{HF}_2)_2$. Barton Andrew E., Howard Brian J. «Faraday Discuss. Chem. Soc.», 1982, № 73, 45—62. Discuss., 109—135 (англ.)

поверхность
потенциальной
энергии

Результаты исследования методом молекулярных пучков использованы для построения поверхности потенц. энергии (ППЭ) межмолекулярных взаимодействий в системе $(\text{HF}_2)_2$. При расчете спектроскопич. постоянных применялся метод разделения углового и радиального движений. В большинстве случаев рассчитанные величины находятся в хорошем согласии с экспериментом. Проанализированы ППЭ, полученные в неэмпирич. квантовохимич. расчетах. Близость значений силовых постоянных, вычисленных на основе данных разных авторов, свидетельствует о правильной передаче формы ППЭ вблизи минимума и вдоль пути туннелирования протонов. Отмечается значительная неопределенность в оценке глубины потенц. ямы.

В. И. Барановский

фр. 1983, 18, № 6.

H-F... H-F [Оммуек 13534] , 1982

дизетка,
гусеперуш

Chalasinski G.,

Chem. Phys. Lett.,
1982, 86, N2,
165 ● — 169.

$H_3F_4^-$

[Dmuck 14227]

1982

низкотем-
пературн.
ИК спектр.

Harmon K. M., Love-
lace R. R.,
J. Phys. Chem., 1982,
86, N6 ● 900-903.

MgF_5^-

[Дммух 14227]

1982

Harmon K. M., Lovela-
ce R. R.,

низко-
темпе-
ратурн.

J. Phys. Chem., 1982,

ИК спектр.

86, N6, 900-903.

H_2F_3^-

Omnuck 14227

1982

узкоком-
партитурн.
ИК спектр.

Harnon R. M., Loe-
lace R. R.,

J. Phys. Chem., 1982,
86, N6, 900-903.

Галогениды
водорода

1982

5 Д477. Скорости переноса колебательной энергии, процессах с участием галогенидов водорода. Rate coefficients for vibrational energy transfer involving the hydrogen halides. Leone Stephen R. «J. Phys. and Chem. Ref. Data», 1982, 11, № 3, 953—996 (англ.)

Систематизированы и представлены в виде таблицы литературные данные (за период с 1966 по июль 1981 г.) по скоростям переноса колебательной энергии в $V-V$ и $V-T$ -процессах с участием молекул галогенидов водорода HF , HCl , HBr , HJ , DF , DCl , DBr и DJ . Дан краткий анализ современного состояния исследований в рассматриваемой области.

А. В. Н.

ф. 1983, 18, 15

Ташоцоговогдог

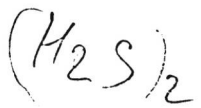
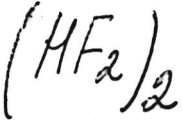
1982

March N. H., Mucci J. F.

Y, Y; J. Chem. Phys., 1982,
77, N 9, 4555-4557.

(cell. $\text{Li}^{\bullet} \text{X}$; III)

1982



Е, геометр.
структура

18 Б81. Влияние прямых и не прямых обменных взаимодействий на геометрии и относительные стабильности димеров H_2O и H_2S в раскрытых, циклических и линейных конфигурациях. van Hensbergen Bart, Block Ruud, Jansen Laurens. Effect of direct and indirect exchange interactions on geometries and reative stabilities of H_2O and H_2S dimers in bifurcated, cyclic, and linear configurations. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 6, 3161—3168 (англ.)

В рамках предложенного ранее метода для интерпретации водородного связывания в линейных димерах (HF_2) и $(\text{H}_2\text{O})_2$ (Boucher P., Block R., Jansen L., «Chem. Phys. Lett.», 1979, 65, 212) проведен анализ энергий взаимодействия молекул H_2O и H_2S в трех различных конфигурациях димеров: раскрытой (Р), циклич. (Ц) и линейной (Л). Проводится аналогия между непрямым обменом в парах парамагнитных $(3d)$ катионов через диамагнитный анион в ионных тв. телах

Д
(+2)

х. 1982, 19, n 18. $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{S})_2$

и слабым связыванием (~ 1 ккал/моль) в молек. комплексах. Для описания димеров Р, Ц и Л применена обменная теория возмущения 1-го порядка. В энергию димеризации добавлялись энергия электростатич. взаимодействия или диполь-дипольного взаимодействия. Найдено, что для системы $(\text{H}_2\text{O})_2$ конфигурация Л является более стабильной, что согласуется как с эксперим. данными, так и с результатами неэмпирич. расчетов в расширенных базисах, а стабильность конформаций падает в ряду: $\text{Л} \pm \text{Ц} \pm \text{Р}$. Для системы $(\text{H}_2\text{S})_2$ в газовой фазе не имеется эксперим. данных. Модель предсказывает след. ряд конформаций димера $(\text{H}_2\text{S})_2$: $\text{Ц} > \text{Л} > \text{Р}$. Для конфигурации Р этого димера найдено слабое отталкивание. Отмечается, что наиболее стабильная конформация этого димера очень чувствительна к изменению расстояния между двумя атомами серы.

И. Н. Сенченя

Галогеноводороды

1983

8 Д140. Оценка перераспределения заряда и химических потенциалов галогеноводородов и смешанных галогенов на основе функциональной теории плотности. Density functional estimates of charge transfer and chemical potentials in hydrogen halides and mixed halides. Alonso J. A., March N. H. «Chem. Phys.», 1983, 76, № 1, 121—124 (англ.)

М.П., Г;

Фр. 1983, 18,
N 8

Исследовано перераспределение заряда между атомами при образовании молекул галогеноводородов и смешанных галогенов. Для нахождения химич. потенциалов молекул использован вариационный принцип для суммарной энергии E в форме функционала от электронной плотности ρ . Получено простое выражение для величины перераспределения заряда Q в зависимости от значений электроотрицательностей и сродства к электрону атомов. Проведено сравнение с величинами Q , определенными из эксперим. данных для дипольных моментов и равновесных межъядерных расстояний в молекуле. Исследованы корреляция между химич. потенциалом молекулы и химич. потенциалами составляющих ее атомов.

А. П. Зуев

Аннот. смешан. галогены

HF... HF

1983

Brickingham A. D.,
Fowler P. W.

re, Δ , J. Chem. Phys. 1983,
meop. 79 (12), 6426-8.
pacrim.

(Cur. H₂CO...HX; III)

HF... HF [Oñ. 19331] 1983

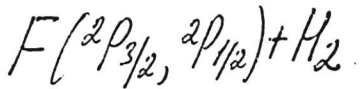
Muber H.,

теор.
получен
коммюнк-
сов

J. Mol. Struct., 1983,
103, Suppl.: "Theochem",
N 12, 245-257.

[Om. 18025]

1983



Last I., Baer M.,
et al.,

neopem-
pacrim

Chem. Phys. Lett., 1983,
101, N2, 163-166.

FH_n

1983

Pople J. A., Frisch M. J., et al.

Int. J. Quantum Chem.: Qu-
antum Chem. Symp., 1983, N17:

pacruu

Proc. Int. Symp. Atom., Mol. and

Dem.

Solid-State Theory, Collis. Phe-
nom., and Comput. Quantum

Chem., Flagler Beach, Fla, 3-12
March, 1983, 307-320.

(see LiH_n ; III)

HF • F₂
кислоты.

[Om. 16946]

1983

Lapse A,

(непрет-
рачен)

J. Chem. Phys., 1983,
78, N 9, 5733-5737.

$(\text{HF})_n$

1984

18 Б1162. ИК-Фурье спектры $(\text{HF})_n$ ассоциатов в твердом аргоне. Fourier-transform infrared spectra of $(\text{HF})_n$ species in solid argon. Andrews L., Johnson G. L. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 3, 425—432 (англ.)

В области $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ измерены ИК-Фурье спектры разб. смесей HF или DF с Ar при соотношениях $\text{Ar}/\text{HF}=100/1, 200/1, 300/1, 400/1$ и $600/1$, конденс. при 12 К на пластинках CsJ. Нек-рые образцы нагревались до 21 и 24 К в течение 10 мин и повторно охлаждались до 12 К. Для смеси $\text{Ar}/\text{HF}=300/1$ спектры измерялись с интервалом 10 мин при 11, 16, 20, 24 и 28 К. В области $3600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдались интенсивные, узкие полосы HF вал. кол., между 3500 и 3100 см^{-1} — более широкие. В интервале $1250\text{--}150\text{ см}^{-1}$ выявлены полосы HF либрац. кол., интенсивность и форма к-рых зависела от конц-ии, времени выдерживания образца при заданной т-ре и от самой т-ры, что говорит о сту-

Х. 1984, 19, N 18

лентчатой ассоциации. К вал. кол. HF в димере отнесены полосы 3896 и 3825 см^{-1} , в открытом тримере 3702 см^{-1} . Четыре группы полос в области 3100—3500 см^{-1} отнесены к колебаниям четырех циклич. мультимеров $(\text{HF})_n$ ($n=3, 4, 5, 6$). В спектрах деутерированных образцов наблюдались полосы $(\text{DF})_n$ мультимеров и смешанных $(\text{HF})_x(\text{DF})_y$ группировок. На основе данных о контролируемой диффузии рассмотрен механизм образования мультимеров и их структура.

Н. Л. Арюткина

RF... RF

(om. 20 180)

1984

Andrews L.,

UK екземп

J. Phys. Chem., 1984,
88, N 14, 2940-49.



[Om. 19741]

1984

H... HF

Dunning T.H., Jr.,

Кинетика,
активиз.
коллекс

J. Chem. Phys., 1984,
88, N 12, 2469-2477

XHY⁻
FHF⁻

X, Y = F, Cl, Br,
I, CN

Мерил
Гуцковалс.

(710) ☒
e.A. 1984, 101, 24

1984

101: 28600y Gas-phase bihalide and pseudobihalide ions. An ion cyclotron resonance determination of hydrogen bond energies in XHY⁻ species (X, Y = F, Cl, Br, CN). Larson, J. W.; McMahon, T. B. (Dep. Chem., Univ. New Brunswick, Fredericton, NB Can. E3B 6E2). *Inorg. Chem.* 1984, 23(14), 2029-33 (Eng). The bond energies were detd. in the homonuclear bihalide ions FHF⁻ and ClHCl⁻, the mixed-bihalide ion ClHF⁻, and the pseudobihalide ions FHCN⁻ and ClHCN⁻ from ion cyclotron resonance halide-exchange equil. measurements. A correlation between shift in frequency in H-bond motion relative to the free halogen acid and H-bond strength is proposed, which allows prediction of H-bond energies for the addnl. species FHBr⁻, FHI⁻, ClHBr⁻, and ClHI⁻. Empirical correlations of trends in H-bond energies also allow predictions to be made for BrHBr⁻, BrHCN⁻, and CNHCN⁻. Ab initio calcns. were used to det. that the shape of the potential energy well for proton motion in the bihalide ions is a single min. one.

H⁺, HF

1984

Latajka Zolzislaw,
Scheiner Steve.

реферт, Chem. Phys. Lett.,
ссылка. 1984, 105, N4, 435-
-439.

(ссылка H⁺.. NH₃; III)

F... HF

1984

Тимчук В. М., Суш-
мерко А. Н.

расчёт
структуры.

Ж. Структур. хи-
мии, 1984, 25, N 4,
127-129.

(См. Li^+ , FH; III)

FeH_3^+

[Om. 22 492]

1985

Del Bene J.E., Frisch M.J.

Pople J.A.

теор.
расчет
структуры

J. Phys. Chem., 1985,
89, N 17, 3669-3674.

$H_2 - HF$

1986

10 Д143. Теоретическое исследование строения, связи и сдвигов колебательных частот для комплекса $H_2 - HF$. Theoretical study of the structure, bonding, and vibrational frequency shifts for $H_2 - HF$ complex. Bernholdt David E., Liu Shi-yi, Dykstra Clifford E. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 9, 5120—5127 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

М.П.
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в трехэкспонентном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций с включением поляризационных и диффузных ф-ций и учетом корреляц. эффектов в модели самосогласованных электронных пар исследовано электронное строение комплекса $H_2 - HF$ (I). Предварительные расчеты входящих в комплекс систем обнаружили хорошее согласие с эксперим. данными. Показано, что фундаментальные колебат. частоты H_2 и HF должны сместиться на 20 и 15 cm^{-1} в длинноволн. сторону. Колебательная

ср. 1987, 18, N 10

схема Лиу и Дикстра (см. Liu S., Dykstra C. E., «J. Phys. Chem.», 1986, 90, 3097) предсказывает сдвиги в 31 и 19 см^{-1} . Комплекс I обладает T-образной конфигурацией с расположением H_2 со стороны H молекулы HF и расстоянием между центрами масс 2,794 Å. Также приведены моменты переходов, константы квадрупольного взаимодействия, градиенты электр. поля на ядрах.

В. Л. Лебедев



H₂ • HF

1986

106: 56199w A theoretical study of the structure, bonding, and vibrational frequency shifts of the molecular hydrogen-hydrogen fluoride complex. Bernholdt, David E.; Liu, Shi Yi; Dykstra, Clifford E. (Dep. Chem., Univ. Illinois, Urbana, IL 61801 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 85(9), 5120-7 (Eng). The complex formed from HF and H₂ was investigated theor. in two ways. Large basis, well-correlated, ab-initio, electronic-structure calcns. were used to map out regions of the potential-energy surface, and an elec.-interaction model was used to find the classical intermol.-interaction effects. From the ab-initio potential surface, the fundamental-vibrational-transition frequencies of H₂ and HF were predicted to be red shifted by 20 and 15 cm⁻¹, resp. The theory of L. and D. (1986) for vibrational-frequency shifts, that uses the intermol.-elec. interaction, yielded shifts of 31 and 19 cm⁻¹, resp. The equil. structure of the mol. is T-shaped, a feature that is detd. by elec. interaction, and the well depth is around 300 cm⁻¹. A significant fraction of the well depth results from electron correlation effects.

meqrem.
pacrem

C.A. 1987, 106, N8

H₂-HF

[Am. 26194]

1986

neop.
pacem

Bernholdt D.E., Liu Shi-yi,
Dykstra C.E.,

J. Chem. Phys., 1986, 85, N9,

5120 - ● 5127

FHz⁻

[Om. 23 388]

1986

Gremer D., Kraxa E.,

J. Phys. Chem., 1986, 90,
N1, 33-40.

молекуляр-
структу-
ра,
ab initio
расчет

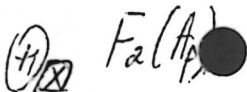
F_2H^+

Om. 24763

1986

105: 102939s Can F_2H^+ exist in the topological form FHF^+ ? DeKock, Roger L.; Dutler, Remo; Rauk, Arvi; Van Zee, Roger D. (Dep. Chem., Calvin Coll., Grand Rapids, MI 49506 USA). *Inorg Chem.* 1986, 25(18), 3329-30 (Eng). Ab initio calcs. were completed on FFH^+ and FHF^+ by using the 6-311G(d,p) basis set. Geometry optimizations were carried out at the Hartree-Fock (HF), 2nd-, and 3rd-order Moeller-Plesset (MP) levels. Only 1 min. exists on the potential energy surface and that corresponds to the protonated C_s structure of F_2 . The proton affinity of F_2 , including zero point energy corrections, is calcd. to be 83.5 kcal/mol at the HF level and 85.0 kcal/mol at the MP2 level.

структура,
стабильности,
теор. расчёт



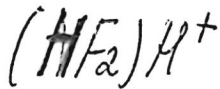
C.A. 1986, 105, N 12

$(FH)_2, (HF)_2 H^+$ 1986

4 gp Frisch Michael J.,
Del Bene Jeret E., et al.

et. n. J. Chem. Phys., 1986,
84, N4, 2279-2289.

(cur. $(H_2O)_2$; III)



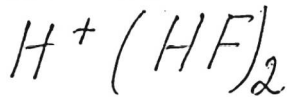
1986

Frisch M. J., Del Bene J. E.,
Binkley J. S., et al.,

теоретическая
структура

J. Chem. Phys. 1986,
84 (4), 2279-89.

C.A. 1986, 104, N 16, 136352d



1986

Hiraoka Kenzo,
Takimoto Hajime,
et al.

сверхмалень-
кое поле,
теор.
расчёт.

J. Phys. Chem. 1986,
90 (22), 5910-14.

(сер. $H^+(H_2)_2$; III)

FHF⁻
FDF⁻

1986

9 Л202. Лазерная диодная ИК-спектроскопия анионов FHF⁻ и FDF⁻. Infrared diode laser study of the hydrogen bifluoride anion: FHF⁻ and FDF⁻. Kawaguchi Kentarou, Hirota Eizi. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 6, 2953—2960 (англ.)

С помощью диодного лазерного спектрометра получены спектры продуктов разряда смеси $H_2(D_2)$ с CF_4 , C_2F_4 и CHF_3 в полном катоде при эффективном оптическом слое 10 м. Модуляцией магн. поля выделены линии ионов FHF⁻ и FDF⁻, знак ионов установлен из опытов в переменном электрич. поле. Наблюдаемые линии образуют полосу типа $\Sigma-\Sigma$. С точностью 10^{-3} см^{-1} измерены частоты линий. При анализе спектра обнаружено возмущение верхнего состояния корриolisовыми взаимодействиями с состоянием типа Π . Изученная полоса отнесена к колебанию ν_3 , возмущающее состояние связано с колебанием $\nu_1 + \nu_2$. Определены частоты этих колебаний, вращательные постоянные и константы колебательно-вращательных взаимодействий. Проанализиро-

(м.п.)

⊗ (H)

ф. 1986, 18, № 9

ваны реакции, ведущие к образованию ионов. Библ. 61.
М. В. Т.



FHF⁻FDF⁻

1986

105: 234787a The infrared spectrum of the hydrogen bifluoride anion: unprecedented variation with level of theory. Janssen, Curtis L.; Allen, Wesley D.; Schaefer, Henry F., III; Bowman, Joel M. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1986, 131(4-5), 352-8 (Eng). High-quality ab initio theor. methods were employed to reinvestigate the IR spectra of the FHF⁻ and FDF⁻ mol. anions in light of the recent exptl. $\nu_3(\sigma_u^+)$ assignments of K. Kawaguchi and E. Hirota (1986). SCF, CISD, and Davidson-cor. CISD (CIDVD) results were obtained for 7 basis sets ranging in quality from double-zeta plus polarization (DZP) to triple-zeta plus triple polarization plus diffuse augmented by H d functions (TZ3P + R + d). Fundamental frequencies were detd. using variational techniques and complete quartic force fields. As the level of theory is increased, unprecedented variations in $\nu_3(\sigma_u^+)$ were obsd. At the TZ3P + R + d CIDVD level, $\nu_1(\sigma_g^+) = 617$, $\nu_2(\pi_u) = 1363$, and $\nu_3(\sigma_u^+) = 1427$ cm⁻¹ are predicted for FHF⁻ and $\nu_1(\sigma_g^+) = 620$, $\nu_2(\pi_u) = 974$, and $\nu_3(\sigma_u^+) = 983$ cm⁻¹ for FDF⁻. These theor. ν_3 values are in significant disagreement with the 1848 cm⁻¹ (FHF⁻) and 1397 cm⁻¹ (FDF⁻) exptl. ν_3 assignments.

ab initio
param,
HK encomp,
Pi

C.A. 1986, 105, N26

$(\text{HF})_n$

$n=3, 4$

$D_0, \Delta H_f$

X. 1986, 19, N 20

1986

20 Б1092. Стабильности тримера и тетрамера фтористого водорода. The stabilities of the hydrogen fluoride trimer and tetramer. Liu Shi-Yi, Michael Daniel W., Dykstra Clifford E., Lisy James M. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 9, 5032—5036 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Для оценки стабильности малых кластеров из молекул HF неэмпирич. методом с использованием трехэкспонентного базисного набора, дополненного поляризац. ф-циями, с учетом и без учета эффектов электронной корреляции проведены расчеты стабильности и геометрич. параметров циклич. тримера и тетрамера HF. Найдено, что энергия, необходимая для их диссоциации составляет 4,6 ккал/моль для димера HF (данные для димера приведены в пред. работе — Michael D. W. Dykstra C. E., Lisy J. M. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, 5998), 14 ккал/моль для тримера и 25,5 ккал/моль для тетрамера HF. Показано, что с учетом нулевых коле-

баний однофотонного колебат. возбуждения достаточно для распада тримера на 2 молекулы HF, что находится в согласии с эксперим. данными. Вклад эффектов электронной корреляции в стабилизацию тримера составляет 1 ккал (для димера эта величина равна 0,5 ккал). Энергия Н-связей в расчете на 1 Н-связь для тетрамера больше, чем для тримера. И. Н. Сенченя

$$AH_n \cdot AH_{n+1}^{+1}$$

1987

$$AH_n = \underline{FH}$$

Del Bene, Janet S.

teop.
pach.

S. Comput. Chem. 1987

8(6), 810-15.

(see. NH_3 ; III)

RF... RF

(OM. 27608)

1987

Ronda K., Kitaura K.,

рецептур,
непримен
св.е.е.,
номеру.
ф-ил.

Chem. Phys. Lett.,
1987, 140, N 1, 53-56.

$H_2 \cdot HF$

000.26699

1987

Д 20 Б1207. Инфракрасные спектры очень слабых комплексов H_2-HF и O_2-HF в твердом неоне. Infrared spectra of the very weak H_2-HF and O_2-HF complexes in solid neon. Hunt R. D., Andrews L. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 7, 3781—3786 (англ.)

На ИК-фурье-спектрометре в области частот 400—4000 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} измерены спектры поглощения комплексов H_2+HF , H_2+DF , $HD+HF$, $HD+DF$, D_2+HF , D_2+DF и $^{16}O_2+HF$, $^{61}O_2+DF$, $^{16}O^{18}O+HF$, $^{16}O^{18}O+DF$, $^{18}O_2+HF$, $^{18}O_2+DF$ в твердом неоне при $t \approx 5$ К. В ИК-спектрах комплексов найден частотный сдвиг в низкочастотную область спектра интенсивных полос вал. кол. $H-F$ на 15—16 cm^{-1} по сравнению с HF в твердом неоне. Аналогичные низкочастотные сдвиги наблюдались для слабых основных полос H_2 в комплексах. Однако, в случае O_2 имел место высокочастотный сдвиг на ~ 6 cm^{-1} . Эксперим. данные хорошо согласуются с результатами неэмпирич. расчетов МО (Bernholdt D. E. et al., «J. Chem. Phys.», 1986, 85, 5120). Обнаружены также комплексы состава 1 : 2 $H_2 \cdot (HF)_2$ и $O_2 \cdot (HF)_2$.

С. Н. Мурзин

М. А.

(74)

X. 1987, 19, № 20

H₂ ... HF

М. 26699

1987

9 Л215. ИК-спектры очень слабых комплексов H₂...HF и O₂...HF в твердом неоне. Infrared spectra of the very weak H₂--HF and O₂--HF complexes in solid neon. Hunt Rodney D., Andrews Lester. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 7, 3781—3786 (англ.)

Получены ИК-спектры (4200—3700 см⁻¹) комплексов (К) с водородной связью между молекулами H₂, O₂ и HF, изолированных в твердой неоновой матрице при t-ре 4—5 К. Установлено низкочастотное смещение ИК-полос колебаний изолированных молекул HF и H₂ при образовании К. Отмечена малая прочность водородных связей в изученных К. Показано, что при увеличении конц-ии HF в матрице возможно образование К состава 1:2, H₂—(HF)₂. Сопоставлены ИК-спектры протонированных и дейтерированных К, а также аналогичных К в Ar-матрицах. Сделан вывод о влиянии матрицы аргона на преимущественное образование К типа H₂—HF или O₂—HF. Библ. 29.

И. В. А.

М.А.

(41) X

ср. 1987, 18, 29

MatF₃⁻

(OM-29011)

1987

Hunt R.D., Andrews L.,

чекмр
6

испытание

J. Chem. Phys., 1987,
87, N 12, 6819-6823,

H₂-HF

Om 28870

1987

15 Б1317. Инфракрасная штарковская спектроскопия бинарного комплекса водород—HF. Infrared stark spectroscopy of the hydrogen—HF binary complex. Jucks K. W., Miller R. E. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 10, 5629—5633 (англ.)

Методом лазерной спектроскопии высокого разрешения под доплеровским контуром в обл. частот вблизи 4000 см⁻¹ с разрешением около 6 МГц измерено четыре перехода, соотв. дублетам К-типа с $I=1$ Q- и R-ветвей HF—вал. кол. комплекса H₂—HF. Отнесение измеренных переходов выполнено с учетом ИК-данных (Lovejoy C. M. et al., «J. Chem. Phys.», 1987, 87, 5621). Из анализа контура линии $^2R_1(1)$ определено время жизни возбужденного состояния комплекса 27 нс. По эффекту Штарка методом ИК-штарковской спектроскопии измерены дипольные моменты комплекса в основном и возбужденном колебат. состояниях, соотв., $\mu_0 = 1,428(15)D$ и $\mu_1 = 1,512(15)D$. Полученные результаты интерпретированы с учетом изгибных колебаний большой амплитуды фрагмента HF. С. Н. Мурзин

М.А.

Х. 1988, 19, N 15

H_2-HF

OM 28870

1987

Э 6 Л204. Штарковская ИК-спектроскопия комплекса водород- HF . Infrared Stark spectroscopy of the hydrogen- HF binary complex. Jucks K. W., Miller R. E. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 10, 5629—5633 (англ.)

Исследован штарковский ИК-спектр бинарного комплекса H_2-HF в молекулярном пучке в области полосы основного тона колебаний HF . В спектре зарегистрированы 4 линии. С привлечением литературных данных о вращательных постоянных исследованного комплекса зарегистрированные линии интерпретированы как дублеты K -типа переходов $Q(1)$ и $R(1)$. На основе анализа полученных результатов сделан вывод о большой амплитуде деформационных колебаний фрагмента HF в составе комплекса. При аппроксимации зарегистрированного контура линий контуром Фойхгта по найденной ширине лоренцевской составляющей определено время жизни комплекса в возбужденном колебательном состоянии, равное 27 нс. Библ. 31.

Н. Н. Ф.

М.А.

ф. 1988, 18, № 6

H₂HF

UM 28919

1987

107: 245591z Hindered internal rotation in jet-cooled
hydrogen-hydrogen fluoride (H₂HF) complexes.
Christopher M.; Nelson, David D., Jr.; Nesbitt, David J.
Lab. Astrophys., Univ. Colorado, Boulder, CO 80309-0440 USA
Chem. Phys. 1987, 87(10), 5621-8 (Eng). The vibration-rotation
spectrum of the HF stretch mode in ortho-H₂HF complex was
obtained via IR laser direct absorption detection in a slit supersonic
jet expansion. The spectrum resembles a $K_a = 1 \leftarrow 1$ parallel band
of a prolate near-sym. top and can be reasonably well fit with a
Watson A-type Hamiltonian; however, no rigid mol. structure can
reproduce the obsd. K_a splittings without invoking unphysical
changes in the constituent bond lengths upon complexation. The
splittings are more correctly analyzed in terms of a $j = 1$ hindered
rotor in an anisotropic potential, with a min. energy T-shaped
geometry. Matrix calcs. det. barriers to H₂ rotation between
and 170 cm⁻¹ that depend systematically both on vibrational and
rotational state in the complex. These data are consistent with a
strong increase in potential anisotropy with decreasing internuclear
sepn., with both upper and lower vibrational states close to the
dissozn. limit. No evidence for a corresponding $\Sigma \leftarrow \Sigma$ parallel band
spectrum was obsd. The matrix calcs. indicate that the ground
state of para-H₂HF is less stabilized by the potential anisotropy than
the ground Π state in ortho-H₂HF, and may therefore be much less
efficiently formed in the jet expansion.

(Hugon. Franck)

C.A. 1987, 107,
N26

H_2HF

Om 22919 1987

7) 15 Б1344. Заторможенное внутреннее вращение охлажденных в струе комплексов H_2HF . Hindered internal rotation in jet cooled H_2HF complexes. Lovejoy C. M., Nelson D. D., Jr., Nesbitt D. J. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 10, 5621—5628 (англ.)

На автоматизированном лазерном спектрометре с использованием разностной частоты и импульсной молекулярной струи измерен в обл. частот $3946—3963\text{ см}^{-1}$ с точностью $0,0005\text{ см}^{-1}$ колебательно-вращат. спектр поглощения Q-ветви полосы HF-вал. кол. $v_2=1-0$ комплекс орто- H_2HF . Анализ спектра выполнен в приближении модели вытянутого почти симм. волчка с использованием гамильтониана Уотсона в A-редукции с учетом кватерного центробежного искажения и заторможенного внутреннего вращения фрагмент H_2 . Для основного и возбужденного колебат. состояний, соотв., определены вращат. постоянные $B=0,8704(4)$ и $0,8829(4)$, $C=0,7945(4)$ и $0,8187(4)$ (в см^{-1}) и частота колебат. перехода с вкладом вращат. постоянных $v_2+A'-A''=3950,1282(18)\text{ см}^{-1}$. Оценена величина барьера внутреннего вращения $120—170\text{ см}^{-1}$. Для комплекса пара-

M.N.

X. 1988, 19, N 15

H_2HF предсказана более слабая связь, что согласуется с отсутствием ИК-спектра этого образца в эксперименте. Более сильная связь возможна для комплекса орто- D_2HF .
С. Н. Мурзин

H_2-HF

DM 28919

1987

7 6 Л208. Заторможенное внутреннее вращение в комплексах H_2-HF в сверхзвуковой струе. Hindered internal rotation in jet cooled H_2HF complexes. L o - v e j o y Christopher M., Nelson David D., Jr., Nesbitt David J. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 10, 5621—5628 (англ.)

С помощью лазерного спектрометра с разрешением не хуже $0,002\text{ см}^{-1}$ получен ИК-спектр комплекса H_2-HF в импульсной сверхзвуковой струе в спектральной области $3940-3965\text{ см}^{-1}$. Зарегистрированы 32 линии полосы $\nu_2=1\leftarrow 0$, $K_a=1\leftarrow 1$ комплекса, их частоты приведены в таблице. Из анализа J -зависимости K -расщепления линий сделан вывод о наличии заторможенного внутреннего вращения H_2 в составе комплекса. Оценена величина барьера для внутреннего вращения, равная $120-170\text{ см}^{-1}$. По значениям найденных частот линий рассчитаны постоянные гамильтониана Ватсона А-типа для исследованного комплекса. Библи. 37.

Н. Н. Ф.

М.П.

Ф. 1988, 18, № 6

FH_n

[om. 27559]

1987

Pople John A.,
Curtiss Larry A.

ab initio
pacem,
y

J. Phys. Chem. 1987,
91 (13), 3637-9.

( C_u. CH_n ; III)

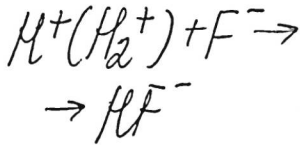
FH_5^{2+}

1987

Reed Alan E., Schleyer
Paul von Rague.

et. n.
Chem. Phys. Lett., 1987,
133, N 6, 553-561.

($\text{car.}^\bullet \text{SiH}_5^-$; III)



1987

20 Б4474. Ультрафиолетовая хемилюминесценция HF ($B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$) в ион-ионных реакциях $\text{H}^+(\text{H}_2^+) + \text{F}^-$. HF- ($B^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$) UV chemiluminescence from the $\text{H}^+/\text{H}_2^+ + \text{F}^-$ ion-ion reactions. Wang Hung-tai. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 136, № 6, 487—494 (англ.)

В области 185—270 нм зарегистрирован спектр хемилюминесценции ион-ионной р-ции $\text{H}^+(\text{H}_2^+) + \text{F}^- \rightarrow \text{HF}^- (B^1\Sigma)$, вращательно-колебат. полосы к-рого приписаны переходам $\text{HF}(B^1\Sigma, v', J') \rightarrow \text{HF}(X^1\Sigma, v'', J'')$ с $0 \leq v' \leq 4$ и $12 \leq v'' \leq 16$. Р-цию проводили в быстром проточном реакторе при скорости газового потока ~ 80 м/с и полном давл. в зоне р-ции $\sim 0,8$ Торр. Ионы F^- и $\text{H}^+(\text{H}_2^+)$ генерировали отдельно. Ионы F^- получали по р-ции $\text{F}_2 + e \rightarrow \text{F}^- + \text{F}$ при введении F_2 в зону послесвечения СВЧ-разряда в He. Ионы $\text{H}^+(\text{H}_2^+)$ при соотношении $\text{H}^+/\text{H}_2^+ < 0,1$ получали в процессе пеннинговской ионизации при введении H_2 в зону послесвечения другого СВЧ-разряда в He. Вращат. ветви колебат. переходов имеют максимумы при больших значениях вращат. квант. числа J . Такие нетермич. распределения показывают, что регистрируемые распределения HF по v' и J' соответствуют перв. продуктам ион-ионных реакций.

спектр
хемилюминес-
ценции

X.1987, 19, N20

(MF)п

(DM.27893)

1987

Вигасин А. А.,

структура,
Di снч.
пост.
(обзор)

ж. структур. химии,
1987, 28, N5, 120-147.



$H_2 \cdot HF$

1988

Andrews Lester.

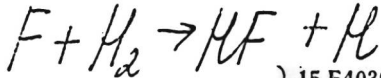
UK 6

J. Mol. Struct. 1988,

main-
page

173, 103-10.

(see. NH_2CN-HF ; III)



1988

) 15 Б4039. Потенциальные энергии для реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$, по методу случайного блуждания. Potential energies for the reaction $F + H_2 \rightarrow HF + H$ by the random walk method / Garmer D. R., Anderson J. B. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 5.— С. 3050—3056.— Англ.

$\Delta H, \text{ ккал}$

Метод численного решения уравнения Шредингера с использованием алгоритма случайного блуждания применен для расчетов точек на потенциальной Пв системы $F + H_2 \rightarrow HF + H$. В кач-ве пробной ф-ции для локализации узлов взята ф-ция ограниченного приближения Хартри—Фока—Рутана. Найденные на Пв точки аппроксимированы модифицированной ф-цией Лондона—Эйринга—Поляны—Сато. Результаты сопоставлены с данными вариационных расчетов достаточно высокого уровня точности, а также с эксперим. оценками. В частности, для энергии р-ции получена величина $29,0 \pm 1,4$ ккал/моль, что сравнимо с эксперим. результатом $31,5 \pm 0,2$. Основное

X. 1989, № 15

внимание уделено вычислениям потенциального барьера на пути р-ции. Итоговая величина $4,5 \pm 0,6$ ккал/моль попадает в границы, характерные для современных вариаций расчетов с учетом корреляц. эффектов (от 1,66 до 6,03), однако, отмечаются существенные расхождения с оценками на основе эксперим. результатов 1,7 ккал/моль

А. В. Немухин

$F(HF)_2$

(DM-29843)

1988

Munt R.D., Andrews L.,

(V_{H-F})

J. Phys. Chem., 1988,
92, 3769-3774.

HF₃

1988

1 Б1168. Крутильные колебания в (HF)₃: спектры двойного ИК—ИК резонанса и теория электрических взаимодействий. Torsional vibrational modes of (HF)₃: IR—IR double resonance spectroscopy and electrical interaction theory / Kolenbrander K.-D., Dykstra C. E., Lisy J. M. // J. Chem. Phys.— 1988.— 88, № 10.— С. 5995—6012.— Англ.

Выполнены совместные теор. и эксперим. исследования плоскостных и неплоскостных крут. кол. тримера (HF₃). Экспериментально изучены колебат. переходы в обл. 10,6 мкм. Отнесение переходов выполнено на основе теор. анализа потенциальной Пв, построенной с учетом разложения по эл. моментам и с учетом эффектов поляризации. Отнесение подтверждено анализом изотопных отношений и расчетом интенсивностей переходов.

Б. И. Жилинский

М.П.

Х. 1989, № 1

$H_2 HF$

1988

Lovejoy Ch. M., Nelson
D. D. et al.

J. Chem. Phys. 1988.

u.n.

89, N12, C. 7180-7188.

( u.u. $D_2 HF$; III)

FH_n

1988

Pople John A., Schleyer
Paul von Ragué, et al.

Ac;

Chem. Phys. Lett., 1988,
145, NS, 359-364.

(Cor.  LiH_n ; III)

FH_n

1989

Martin J. M. L.,
Francois J. P. et al.

Ac (repr.
guceoy.) J. Comput. Chem.
1989, 10 (2), 152-62.

(see. LiH_n; III)

$(\text{HF})_n$

1989

/ 112: 84606u Variation of the second hyperpolarizability of hydrogen fluoride polymer induced by changes in the structure: a comparative study. Papadopoulos, M. G.; Waite, J. (Natl. Hell. Res. Found., Athens, Greece 116 35). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1989, 85(12), 1885-91 (Eng). The second hyperpolarizability, γ , of $(\text{HF})_n$, where $n = 6, 8$, and the interaction hyperpolarizability, $\Delta\gamma$, of $(\text{HF})_2$ are computed by employing ab initio and semiempirical techniques. The results demonstrate the cooperative character of the intermol. interactions between the H-bonded hydrogen fluoride mols. and their considerable effect on the second hyperpolarizability. The results also show that remarkable variations in $\Delta\gamma$ and γ may be induced by a change in the shape of the H_2F cluster.

непрямое
звеном, рас-
см.

C.A. 1990, 112, N10

HF... HF

DM 34622

1990

6 Б1274. Туннельно-вращательный спектр димера фтористого водорода. Tunneling-rotation spectrum of the hydrogen fluoride dimer / Belov S. P., Karyakin E. N., Kozin I. N., Krupnov A. F., Polyansky O. L., Tretyakov M. Yu., Zobov N. F., Suenram R. D., Lafferty W. J. // J. Mol. Spectrosc.— 1990.— 141, № 2.— С. 204—222.— Англ.

М.П.

На субмиллиметровом (СММ) спектрометре РАД-3 в области частот 180—380 ГГц с точностью 4 МГц и на штатковском микроволновом (МВ) спектрометре в области частот 60—125 ГГц с точностью 1 МГц измерен туннельно-вращат. спектр димера фтористого водорода, HF...HF. Анализ СММ- и МВ-спектров выполнен с учетом ИК-данных, квартичного и секстичного центробежного искажения. Туннельные частоты для состояний $K=0, 1, 2$ и 3 , соотв., равны 19747,032(24), 31911,041(10), 60073,48(21) и 114306,35(53) МГц. Отмечены аномалии в поведении вращат. постоянных в различных состояниях. Приготовлен атлас МВ- и ДИК-спектров с указанием частот и интенсивностей переходов.

С. Н. Мурзин

X. 1991, № 6

H_2HF

1990

17 B1147. Расчет вандерваальсовых спектров молекул H_2HF , D_2HF и H_2DF . Calculation of van der Waals spectra for H_2HF , D_2HF , and H_2DF / Clary D. C., Knowles P. J. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 9.— С. 6334—6349.— Англ.

Неэмпирически рассчитаны колебательно-вращат. спектры слабо связанных вандерваальсовых комплексов H_2HF , D_2HF и H_2DF . Энергии вз-вня подсистем рассчитаны в приближении замороженных валентных связей методом СЕРА-1 с использованием расширенного базиса, содержащего d и f орбитали на атоме F с экспонентами, оптимизирующими дипольный и квадрупольный моменты молекулы HF . Колебательно-вращат. часть задачи решалась вариацион. методом в базисе ф-ций $\psi_k(R)\varphi_n(\Omega)$, где ф-ции $\psi_k(R)$ и $\varphi_n(\Omega)$ суть решения ур-ний метода ССП, R — расстояние между центрами масс двухатомных фрагментов, а три угловых переменных Ω задают их взаимную ориентацию. Результаты использованы для обсуждения относит. устойчивости изучаемых комплексов. Предсказано существование достаточно интенсивных полос в области 20—30 $см^{-1}$. В целом рассчитанные спектры хорошо согласуются с экспериментальными. Библ. 54. В. Б. Павлов-Веревкин

расчет
вандерваальс.
спектров

Δ

{+1}

X. 1991, N 17

H₂ HF

1990

114: 14322r Calculation of van der Waals spectra for the molecular hydrogen-hydrogen fluoride, molecular deuterium-hydrogen fluoride, and molecular hydrogen-deuterium fluoride complexes (H₂HF, D₂HF, and H₂DF). Clary, D. C.; Knowles, P. J. (Dep. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(9), 6334-49 (Eng). Calcns. of spectra for the excitation of the van der Waals modes in the weakly bound complexes H₂HF, D₂HF, and H₂DF are reported. An ab initio potential energy surface was computed using the coupled electron pair approxn. with a large basis set. The rovibrational bound states for the complexes are calcd. using a variational method. A SCF approach is used to optimize the basis sets for bending and stretching motion in the van der Waals complex. The calcd. spectra compare very well with those measured in near-IR expts. The computations provide a systematic anal. of the relative stability and rigidity of the different complexes, the very large zero-point energy effects, and the unusual nature of the rovibrational wave functions in these van der Waals mols. The predicted spectra contain some new bands with surprisingly large intensities that might be detectable in expts.

рацен
чекмра

и

србмеее
с жкеееее

с.А. 1991, 114, N 2 (7) 12

D₂ HF, H₂ DF

(HF) $\bar{n}$

Om. 35791

1990

Dijkstra C.E.,

J. Phys. Chem. 1990,

94, 180 - 185.

Intermolecular
Frequencies

Vibrational
of (HF) $\bar{n}$

and $(\text{HCN})_n$ Weak Complexes
by Electrical Molecular
Mechanics.

(HF)₂

1992

16 Б1124. Длинноволновые инфракрасные спектры (HF)₂ и (HF)₃ в твердом аргоне. Far infrared spectra of (HF)₂ and (HF)₃ in solid argon /Andrews L., Davis S. R., Hunt R. D. //Mol. Phys. — 1992. — 77, № 5. — С. 993—1003. — Англ.

ИК спектр

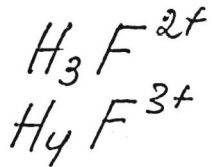
На фурье-спектрометре измерены ИК-спектры димеров и тримеров HF, изолированных в матрицах Ar и Ne при т-рах 11, 7 и 5 К. Основное внимание уделено отнесению полос в длинноволновой области, где обнаружены слабые полосы колебаний межмолек. Н-связей. Проведены эксперименты по Н→D-замещению. Малые изотопич. сдвиги полос низкочастотных кол. подтверждают их отнесение к вал. кол. Н-связей. К вал. кол. Н-связи димера (HF)₂ отнесена полоса при 128 см⁻¹ (матрица Ar), что согласуется с рассчитанной неэмпирич. квантово-хим. методом и с вычисленной исходя из возмущения нек-рых полос в ИК-спектре газ. HF. Полоса смещается до 124 см⁻¹ в спектре (DF)₂. К антисимм. вал. кол. Н-связей тримера (HF)₃ отнесена уз-

⑦ (HF)₃

X, 1993, N16

кая полоса при $152,5 \text{ см}^{-1}$, она смещена в высокочастотную область до $155,5 \text{ см}^{-1}$ в спектре (DF_3) , что свидетельствует об усилении Н-связи при дейтерировании. Слабая полоса при 195 см^{-1} предположительно отнесена к колебаниям Н-связей тетрамера $(\text{HF})_4$ в тв. Ar. И. А. Гарбузова



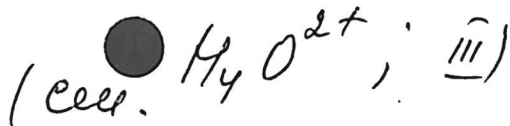


1992

Boldyrev A.I.,
Simons J.

J. Chem. Phys. 1992. 97,
N.B.C. 4272-4281.

u.h.



(HF)₃

1992

116: 159308s Concerted hydrogen atom exchange between three hydrogen fluoride molecules. Komornicki, Andrew; Dixon, David A.; Taylor, Peter R. (Polyat. Res. Inst., Mountain View, CA 94043 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 96(4), 2920-5 (Eng). The termol. reaction is studied involving concerted H exchange between three HF mols., with particular emphasis on the effects of correlation at the various stationary points along the reaction. Using an extended basis, the geometries are located of the stable hydrogen-bonded trimer, which is of C_{3h} symmetry, and the transition state for H exchange, which is of D_{3h} symmetry. The energetics of the exchange reaction were then evaluated at the correlated level, using a large at. natural orbital basis and correlating all valence electrons. Several correlation treatments were used, namely, CI with single and double excitations, coupled-pair functional, and coupled-cluster methods. The authors thus were able to measure the effect of accounting for size-extensivity. Zero-point corrections to the correlated level energetics were detd. using analytic second deriv. techniques at the SCF level. The best calcns., which include the effects of connected triple excitations in the coupled-cluster procedure, indicate that the trimer is bound by 9 ± 1 kcal/mol relative to three sepd. monomer in excellent agreement with previous ests. The barrier to concerted hydrogen exchange is 15 kcal/mol above the trimer, or only 4.7 kcal/mol above three sepd. monomers. Thus the barrier to hydrogen exchange between HF mols. via this termol. process is very low.

(meop. pariet)

C.A. 1992, 116
N 16

$H_3 F^{2+}$

1992

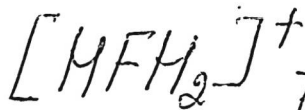
Boldyrev A. I.,
Simmons Jack.

Сейфужан, J. Chem. Phys.

Сейфужан, 1992, 97(6), 4272-81.

теор. расчёт

(● $H_4 O^{2+}$; III)



1992

Ischtwan Josef,
Smith B. J. et al.поверх.
поверх.,
ab initio
расчет.J. Chem. Phys. 1992,
97 (2), 1191-210.(см. ● $[HeH_2]^+$; III)

H_2HF

1992

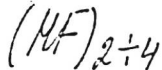
11 Б1015. Зависящий от времени расчет колебательной преддиссоциации H_2HF . A time-dependent calculation for vibrational predissociation of H_2HF /Zhang Dong H., Zhang John Z. H., Bacić Zlatko //J. Chem. Phys. .—1992 .—97 ,№ 5 .—С. 3149—3156 .—Англ.

Зависящий от времени квантовый метод, основанный на приближении золотого правила Ферми, использован для расчета динамики распада комплексов параводорода и ортоводорода с молекулой HF в первом возбужденном колебат. состоянии. Для комплексов с нулевым полным угловым моментом определены энергии связанных и метастабильных состояний, преддиссоциац. времена жизни и вращат. распределения продуктов H_2 и HF. Рассчитанное время жизни (1600 нс) на полтора порядка превышает эксперим. оценку (27 нс), хотя предыдущие расчеты распада комплекса D_2HF тем же методом с той же потенциальной поверхностью хорошо согласуются с данными измерений.

А. А. Бучаченко

М.А.

Х. 1994, N 11



1993

120: 87145u Structures of some hydrogen-bonded molecular clusters from ab initio hard-spheres electrostatics. Panas, I.; (Department of Inorganic Chemistry, University of Goeteborg and Chalmers University of Technology, S-412 96 Goeteborg, Swed.). Chem. Phys. Lett. 1993, 216(1-2), 173-9 (Eng). An intermol. geometry optimization technique is outlined. The approach is based on the evaluation of an anal. Hessian for interacting multiple expanded mol. charge distributions. This technique is applied to structures of $(\text{HF})_{2-4}$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ and $(\text{HCN})_{2-4}$. Monomer charge distributions are obtained from SCF calcs. and binding energies are estd. by employing the virial theorem.

структура,
молекуляр

□ (42)



C.A. 1994, 120, 28

$(\text{HF})_n$

$n = 4 \div 8$

1995

123: 324759u Vibrational frequency shifts and thermodynamic stabilities of $(\text{HF})_n$ isomers ($n = 4-8$). Huisken, Friedrich; Tarakanova, Elena G.; Vigasin, Andrei A.; Yuhnevich, Georgy V. (Max-Planck-Institut fuer Stroemungsforschung, Bunsenstrasse 10, D-37073 Gottingen, Germany). *Chem. Phys. Lett.* 1995, 245(4,5), 319-25 (Eng). Based on the spectroscopic data available for the HF dimer and trimer and taking into account the cooperativity effect, the force fields of larger $(\text{HF})_n$ clusters ($n = 4-8$) were detd. for various isomeric structures and used to calc. the frequency shifts for the stretching vibrations. The comparison with recent exptl. results, obtained with size selection, suggests that tailed ring structures (i.e. sym. rings with addnl. HF units attached to them) might play an important role in the cluster distribution in expansion-cooled mol. beams. Thermodyn. calcns. show that tailed ring structures have comparably high stabilities.

Vi, мерное
смагнень.



④ $(\text{HF})_n$
 $n = 4 \div 8$

(мерное. смагнень)

C.A. 1995, 123, N 24.

HF₃

1995

123: 125697x Potential surfaces and dynamics of weakly bound trimers: perspectives from high resolution IR spectroscopy. Suhm, Martin A.; Nesbitt, David J. (Laboratorium Physikalische Chemie ETH Zuerich, CH-8092 Zurich, Switz.). *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24(1), 45-54 (Eng). The title topic is reviewed with 45 refs. Attention is focussed on the homologous series of trimers composed of Ar and HF: HF₃, Ar(HF)₂, Ar₂HF, and Ar₃. The topics include: intermol. interactions, IR spectrometry, connecting potentials with spectra, (HF)₃ and (DF)₃ - not so weakly bound trimers, Ar(HF)₂ - lack of exptl. evidence, pairwise and non-additive effects in Ar₂HF, Ar₃ - does it have an IR spectrum, and towards bulk properties.

(for crankmp)

Ar(HF)₂, Ar₂HF, Ar₃

(+2) ☒

C.A. 1995, 123, N10

(HF)_n

$n \leq 8$

(связь,
смаз.,
связь)

1995

123: 350729d HF vapor. Shum, Martin A. (Laboratorium Physikalische Chemie, ETH Zurich, CH-8092 Zurich, Switz.). *Ber. Bunsen-Ges.* 1995, 99(10), 1159-67 (Eng). IR absorption spectroscopy of HF clusters in synchronized pulsed supersonic jet expansions and at thermal equil. is combined with a 1 + 2 + 3 body decompn. scheme of the potential energy surfaces, different quantum chem. approaches and multidimensional vibrational quantum Monte Carlo calcns. to characterize all major constituents (HF)_n (n = 1-8) of the strongly assocd. HF vapor phase in terms of their structure, spectra, energetics, dynamics and abundance. Comparison to existing bulk thermodyn. data confirms of HF vapor up to moderate pressures is constructed. Comparison to existing bulk thermodyn. data confirms that the model provides a globally correct and detailed microscopic description of this unique assocn. phenomenon together with its explanation.

C. A. 1995, 123, N 26

FHN

1997

Martin, Jan M.D.,

freewill
anonym.
meop.
parat

Chem. Phys. Lett.,
1997, 273 (1,2),
98-106

(all. ● Ziffn; III)

(HF)_n

n=4-8

строение

1997
19Б2161. Валентные колебания и строение кластеров (HF)_n (n=4-8) / Юхневич Г. В., Тараканова Е. Г., Немухин А. В. // Изв. РАН. Сер. хим. [Изв. АН СССР. Сер. хим.] .— 1997.— № 3.— С. 435-443.— Рус.; рез. англ.

В рамках полуэмпирической теории колебаний многоатомных молекул проведен расчет ИК-спектров 24 структурных изомеров кластеров (HF)_n (n=4-8). На основании полученных результатов и известных экспериментальных данных высказано предположение о существовании в молекулярных пучках и газовой фазе ассоциатов (HF)_n, представляющих собой 3-5-членные циклы, к которым присоединены мономерные молекулы HF. Расчет *ab initio*, выполненный методом самосогласованного поля, показал, что на поверхности потенциальной энергии кластеров (HF)_n (n=4-6) существуют локальные минимумы, отвечающие таким структурам.

X. 1997, № 19

(KF)₂₋₁₀

(DM-4/841)

2003

железные
связи,
структура,
колебам.
спектр

Fuertes R.C. et al.,
J. Chem. Phys., 2003,
118, N3, 1272-1281.