

XeF₂

1963

XeF₂Miyoda
Chizu

Xenon difluoride and the nature of the xenon-fluorine bond. P. A. Agron, G. M. Begun, Henri A. Levy, A. A. Mason, C. G. Jones, and D. F. Smith (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.). *Science* 139, 842-4(1963). Properties of XeF₂ are summarized. Of three models considered for the Xe-F bond, that with essentially covalent bonds and ten electrons in the Xe valence shell is preferred. Similarly, 12 electrons are favored for XeF₄ and 14 for XeF₆. The Xe fluorides may be the first known examples of bonding involving promoted *d* electrons.

B. B. Lane

C.A. 1963. SB. 10

9851c

XeF_2

1 В6. Дифторид ксенона и природа связи ксенон — фтор. Agron P. A., Begun G. M., Levy Henri A., Mason A. A., Jones C. G., Smith D. F. Xenon difluoride and the nature of the xenon — fluorine bond. «Science», 1963, 139, № 3557, 842—844 (англ.)

1963

Исследована р-ция Xe с F_2 . Найдено, что сначала образуется XeF_2 (I) со скоростью, пропорциональной парц. давлениям Xe и F_2 , и лишь при р-ции I с F_2 получается XeF_4 (II). Фторид I — твердое в-во с давлением пара 3,8 мм рт. ст. при 25° и 318 мм рт. ст. при 100° , т. пл. 140° . I может быть переохлажден на 50° . В ИК-спектре пара I найдены полосы при 555 и $213,2 \text{ см}^{-1}$, отнесенные соответственно к ν_3 (асимм. вал. кол.) и ν_2 (деф. кол.) линейной молекулы. Дополнительная слабая полоса при 1070 см^{-1} является составной $\nu_1 + \nu_3$, откуда найдена частота ν_1 515 см^{-1} . Контуры полос подтверждают линейное симметричное строение. Из расстояния между P- и R-ветвями (16 см^{-1}) оценено расстояние $\text{Xe}-\text{F} \sim 1,7 \text{ \AA}$. В спектре комб. расс. I найдены линии 108 (либрация), 497 и 548 см^{-1} , обусловленные примесью II. Из частот найдены силовые по-

X. 1964.1

и А

сис. м. ф. об.

стоянные: k (вал. кол.) 2,85, k_{rr} 0,11 и k_8/l^2 (деф. кол.) 0,19. Рассмотрены возможные модели связей в I: 1) ионная $F\text{Xe}^{2+}F^-$, 2) с двумя одноэлектронными связями и 3) ковалентная $F-\text{Xe}-F$ с возбуждением электронов Xe на $5d$ -орбиты. Ионная модель отвергается, так как ей должны отвечать гораздо более длинные связи. Сопоставление силовых постоянных с ионом FCl_2^- , где осуществляется связь 2-го типа (РЖХим, 1958, № 14, 45679) отвергает для I и эту модель, так что в I, по-видимому, имеются обычные ковалентные связи 3-го типа с участием pd -гибридных орбит Xe, причем 3 неподеленные пары находятся на sp^2 -гибридных орбитах в плоскости, перпендикулярной линии связей. Аналогично, в II предполагается осуществление 4 ковалентных связей с гибридизацией sp^3d^2 , причем s -характер связи больше, чем в I. Для XeF_6 авторы считают более вероятной неоктаэдрич. структуру из-за наличия ИК-полосы при 1225 см^{-1} — первого обертона частоты 612 см^{-1} , тогда как при наличии центра симметрии 1-й обертон запрещен. Такая структура с 6 ковалентными связями может осуществиться при гибридизации sp^3d^3 .

М. Дяткина

1963

XeF₂
xenon
difluoride.

14286 XENON DIFLUORIDE AND THE NATURE OF THE XENON-FLUORINE BOND. P. A. Agron (Oak Ridge National Lab., Tenn.), G. M. Begun, Henri A. Levy, A. A. Mason, C. G. Jones, and D. F. Smith. Science, 139: 842-4 (Mar. 1, 1963).

Xenon reacts with fluorine to form XeF₂ which can be isolated before it reacts with fluorine to form XeF₄. The linear configuration of XeF₂ with the 2.00-A bond length and the vibrational force constants support the assignment of 10 electrons to the valence shell of xenon. Similar arguments support the assignment of 12 and 14 valence electrons respectively to xenon in XeF₄ and XeF₆. (auth)

NSA-1963-17-9

XeF_2

XeF_4

Сурган

12 Д100. Связывающие волновые функции во фторидах ксенона. Bersohn Richard. Bonding wavefunctions in the xenon fluorides. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 12, 2913—2914 (англ.)

Рассматривается вопрос о природе связей во фторидах ксенона. Предложено использовать квадрупольную связь в качестве критерия правильного выбора связывающей волн. ф-ции в XeF_2 и XeF_4 . Рассмотрено приближение делокализованных МО, включающих центральные s -, p_z и d_{zz} орбиты, и приближение локализованных валентных связей, в которых за валентное состояние атома Хе принимается метастабильное состояние $5p^5 6s^3 P_2$. Атомы-лиганды, образуя с Хе сильные связи, компенсируют затрату энергии на возбуждение Хе. Показано, что в приближении локализованных валентных связей в молекуле XeF_2 дефект p -электронов и, следовательно, молекулярная константа квадрупольной связи для Xe^{131} заметно больше, чем в случае делокализованных МО. Указано, что анализ плоской структуры XeF_4 приводит к аналогичным заключениям.

Е. Пшеничнов

д. 1363. 128

1963

X12083

1963

У7 Б220. Волновые функции связи во фторидах ксенона. Bersohn Richard. Bonding wavefunctions in the xenon fluorides. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 12, 2913—2914 (англ.)

Волновые
ф-ции.

XeF₂

Значительное различие в силовых постоянных f_r (вал. кол.) и f_{rr} (деф. кол.) у XeF₂ показывает, что к этой молекуле неприменима концепция делокализованных МО, развития для изоэлектронного иона JCl₂⁻, где f_{rr} достигает 1/3 от f_r , и что связи в XeF₂ значительно более локализованы. Для проверки этого вывода предлагается использовать данные по константе квадрупольного взаимодействия Xe¹³¹. Для метастабильного состояния Xe¹³¹. $5p^5 6s^3 p_2 e q Q_{131}/h = 505$ мГц, так что в молекуле дырка в p -оболочке равна $\nu/252,5$ (ν —наблюдаемая частота). Записан вид МО XeF₂ в предположениях 1) делокализованных орбит и 2) локализованных электронных пар за счет возбуждения валентности Xe, и с этими функциями оценена величина дырки в p -оболочке. Величина дырки составляет i в модели 1 и $1+i/2$ в модели 2, где i —степень ионности связи. Поскольку $0 \leq i \leq 2$, знание величины дырки может позволить выбрать модель. При величине дырки < 1 справедлива модель 1. При $0,7 < i < 1,3$

X. 1964. 7

с.с. Крб.

38021

величина дырки при модели 1 должна составить 0,7—1,3, а при модели 2 1,35—1,65, так что локализованные связи должны приводить к заметно большей величине дырки. Аналогичное рассмотрение может быть проведено для XeF_4 и фторидов Кг.

М. Дяткина



XeF₆

5317

THE XENON-FLUORINE SYSTEM. Bernard Weinstock, E. Eugene Weaver, and Charles P. Knop (Ford Motor Co., Dearborn, Mich.). p.50-60 of "Noble-Gas Compounds." Chicago, Univ. of Chicago Press, 1963.

In a method of preparation for XeF₆, Xe and F were reacted at a high temperature and the products formed were rapidly cooled to a lower temperature. In the initial preparations the ratio of fluorine to Xe was varied from 6 to 40 and their combined starting pressure was 1000 psi. Reaction temperatures in the range 350-450°C were provided by an electrically heated nickel-gauze filament and the reactor wall kept either at -115 or at 80°C to provide the quenching. XeF₆ was produced in all of the experiments as well as XeF₂, XeF₄, and another xenon fluoride that was not immediately characterized. The presence of the compounds was qualitatively monitored by infrared spectroscopy. XeF₆ was identified with a strong absorption at 610 cm⁻¹, XeF₂ with bands at 551 cm⁻¹ and 567 cm⁻¹, and XeF₄ with bands at 582 and 592 cm⁻¹. The spectrum of the un-

1963

Xi 2434

NSA. 1964. 18.4

Identified compound showed a broad absorption system with a characteristic maximum at 520 cm^{-1} . Evidence strongly suggests that the compound at 520 cm^{-1} is XeF_5 . However, it is pointed out that while the evidence is strongly suggestive of this formula, it is still incomplete. (P.C.H.)

130° t

Xe F₄

XeF₅

Xe F₆

XI 2434

1963

/ The Xe-F system. Bernard Weinstock, E. Eugene Weaver, and Charles P. Knop. *Noble-Gas Compds.* 1963, 50-60(Eng). Xe and F in ratios of 6-40 at a starting pressure of 1000 psi. were reacted at 350-450° and the products formed, rapidly quenched, and identified by ir spectra; XeF₆ (610), XeF₂ (551, 567), ~~XeF₄ (582, 592)~~, and 1 unidentified XeF_x at max. 520 cm.⁻¹. This was inconclusively suggested to be XeF₅. The study of equil. consts. gave the ratio F/Xe varying from 5.367 to 5.916 for different F pressures. E.S.R. studies were also made to confirm XeF₅ which would have an odd no. of electrons, but no spin-resonance signal was observed. Quant. study of fractional distn. of a mixt. of XeF₆ and XeF₄ was also made. The subsequent expts. on refluorination of a Xe fluoride mixt., however, further invalidated the evidence for the existence of XeF₅.

S. Prakash

C.A. 1966. 65.4

4990 B

1963

Xe F₂

5317 THE XENON-FLUORINE SYSTEM. Bernard Weinstock, E. Eugene Weaver, and Charles P. Knop (Ford Motor Co., Dearborn, Mich.). p.50-60 of "Noble-Gas Compounds." Chicago, Univ. of Chicago Press, 1963.

In a method of preparation for XeF₆, Xe and F were reacted at a high temperature and the products formed were rapidly cooled to a lower temperature. In the initial preparations the ratio of fluorine to Xe was varied from 6 to 40 and their combined starting pressure was 1000 psi. Reaction temperatures in the range 350-450°C were provided by an electrically heated nickel-gauze filament and the reactor wall kept either at -115 or at 80°C to provide the quenching. XeF₆ was produced in all of the experiments as well as XeF₂, XeF₄, and another xenon fluoride that was not immediately characterized. The presence of the compounds was qualitatively monitored by infrared spectroscopy. XeF₆ was identified with a strong absorption at 610 cm⁻¹, XeF₂ with bands at 551 cm⁻¹ and 567 cm⁻¹, and XeF₄ with bands at 582 and 592 cm⁻¹. The spectrum of the un-

X12439

NSA. 1964. 18. 4

identified compound showed a broad absorption system with a characteristic maximum at 520 cm^{-1} . Evidence strongly suggests that the compound at 520 cm^{-1} is XeF_5 . However, it is pointed out that while the evidence is strongly suggestive of this formula, it is still incomplete. (P.C.H.).

per g

1963

XI 994

 XeF_2 XeF_4 XeF_6 XeOF_4

Chilipp

U. H. Claassen

5342

RÉSUMÉ ON VIBRATIONAL SPECTRA OF
XENON COMPOUNDS. H. H. Claassen (Argonne National
Lab., Ill.). p.304-5 of "Noble-Gas Compounds." Chicago,
Univ. of Chicago Press, 1963.

Results of experiments on the infrared and Raman spec-
tra of XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , and XeOF_4 are discussed. (P.C.H.)

NSA-1964-18.4

1963

XI 994

obscure
vacuum
Xe

Resume on vibrational spectra of xenon compounds. H. H. Claassen (Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill.). *Noble-Gas Compds.* 1963, 304-5(Eng). A brief review of the symmetry of XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , and XeOF_4 .
A. L. McClellan

C.A. 1966. 65.5

65/6h - 65/7a

9046

FORBIDDEN ELECTRONIC TRANSITIONS IN

XeF₂ AND XeF₄. Eugene S. Pysh, Joshua Jortner, and Stuart A. Rice (Univ. of Chicago). 64p. (CONF-117-37)

From American Chemical Society 145th National Meeting, New York, Sept. 1963.

Transition strengths were measured for the weak 2330 Å band in XeF₂ ($f = 0.002$) and for the two weak bands in XeF₄ at 2280 Å ($f = 0.009$) and 2580 Å ($f = 0.003$). To investigate the origins of these weak transitions, the possibilities of vibronic and singlet-triplet transitions in XeF₂ and XeF₄ were examined. Using the Herzberg-Teller theory of vibronic transitions and a molecular orbital treatment of excited electronic states, estimated strengths of the relevant vibronic transitions were calculated to be $f = 0.001$ for both XeF₂ and XeF₄. The vibronic band in XeF₂ borrows intensity from the symmetry allowed $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$ transition at 1580 Å ($f = 0.45$), while in XeF₄ the major contribution to the vibronic band is from the symmetry allowed $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ transition at 1325 Å ($f = 0.8$). A temperature dependence of the intensity of the 2330 Å band in XeF₂ was observed and found to be less than that predicted by the

1963

XeF₂

XeF₄

NSA-1964-18-6

Herzberg-Teller theory. The estimated strength of the singlet-triplet transition in XeF_2 corresponding to the singlet-singlet transition at $1580 \text{ \AA}$ is shown to be small ($f \leq 10^{-4}$) in spite of a heavy atom effect; the small transition strength persists because of the lack of nearby excited states of the required symmetry. In XeF_4 the triplet excited state $^3\text{E}_u$ corresponding to the singlet-singlet transition $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_u$ at $1840 \text{ \AA}$ ($f = 0.22$) is permitted by group theoretical selection rules to mix with its own singlet state. Using an intermediate coupling scheme the estimated intensity of this singlet-singlet transition is calculated to be $f = 0.007$. The theoretical estimates of the symmetry and spin forbidden transition strengths are used for the assignment of the weak electronic transitions in the xenon fluorides.-(auth)



XeF₂

(5)

Cheney
y.p.

A far-ultraviolet spectroscopic study of xenon difluoride. E. Guy Wilson, Joshua Jortner, and Stuart A. Rice (Univ. of Chicago). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 813-14(1963). The ultraviolet absorption spectrum of XeF₂ in the gas phase was studied down to 1100 Å. A weak band and an intense band with the accompanying series of sharp bands were found. No vibrational structure was observed. The strong absorption at 1580 Å. is assigned to the $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^+$ transition. The transition energy estd. from a semiempirical L.C.A.O. treatment agrees well with the observed value. The value of the oscillator strength calcd. from M.O. treatment also agrees favorably with expt. A singlet-triplet transition is expected to occur around 1800 Å. on the onset of the intense 1580-Å. band. The 2300-Å. band is due to a $\pi_u \rightarrow \sigma_u^+$ transition which becomes vibronically allowed by coupling with the out-of-axis vibration. The set of sharp bands observed on the high-energy side of the 1580-cm.⁻¹ band is assigned to Rydberg states. The energy difference of 0.7 e.v. found between the 2 series of Rydberg stages agrees closely with the spin-orbit coupling of 0.75 e.v. of at. Xe. The 1st ionization potential is 11.5 ± 0.2 e.v. All the spectral data on XeF₂ are consistent with the binding scheme proposed. C. N. R. Rao

1963

8448
17

C.A. 1963.58.13
13295ef

XeF₂

energy
properties.

XI 2448

1963

18037 A FAR-ULTRAVIOLET SPECTROSCOPIC STUDY OF XENON DIFLUORIDE. E. Guy Wilson, Joshua Jortner, and Stuart A. Rice (Univ. of Chicago). J. Am. Chem. Soc., 85: 813-14(Mar. 20, 1963).

The absorption spectrum of XeF₂ in the gas phase was studied in the uv region to 1100 Å. A weak band was found at 2300 Å, while strong absorption at 1580 Å was observed, followed by sharp bands at 1425, 1335, 1215, and 1145 Å. The results are interpreted in terms of the binding in XeF₂. The strong 1580 Å absorption is assigned to the first singlet-singlet allowed transition $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^+$. The weak 2300 Å band probably arises from a singlet-singlet transition $\pi_u \rightarrow \sigma_u^+$. The sharp bands are assigned to Rydberg states, and the first ionization potential is calculated to be 11.5 ± 0.2 ev. (D.L.C.)

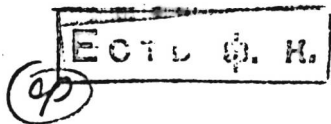
NSA-1963-17-11

спироксипа (ХЕF₂) XI 1783 1963

Hemmerich P.,

Chimia, 1963, 17, N9,

289-92



10

Гос. Библиотека

1963

 XeF_2

C. F. G. G. G.

12249THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE
OF XENON DIFLUORIDE BY NEUTRON DIFFRACTION.

Henri A. Levy and P. A. Agron (Oak Ridge National Lab.,
Tenn.). J. Am. Chem. Soc., 85: 241-2 (Jan. 20, 1963).

A neutron diffraction study of XeF_2 , at room temperature was carried out. The tetragonal body-centered lattice indicated by preliminary x-ray precession photographs was confirmed by neutron measurements on 67 non-extinguished equivalent pairs of reflections (hkl, khl) and at positions of 53 reflections required to be absent by body centering. The symmetric linear molecules were aligned on the tetrad axes with the Xe-F distance of 1.983 ($\sigma = 0.002$) Å. (M.C.G.)

NSA-1963-14-8

1963

XeF_2
 $2 \sim 2.0 \text{ \AA}$
 Xe-F

The crystal and molecular structure of xenon difluoride by neutron diffraction. Henri A. Levy and P. A. Agron (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 241-2(1963). XeF_2 has a t.b.c. lattice with space group $I4/mmm$. The symmetric linear mols. are aligned on the tetrad axis with the Xe-F distance of 1.983 ($\sigma = 0.002$) A. The mean sepn. becomes 2.00 A. ($\sigma = 0.01$) when cor. for anisotropic thermal displacements. Each F atom has one F neighbor at 3.02 A. and 4 at 3.08 A. Eight nonbonded F neighbors coordinate each XeF_2 mol. at the vertexes of a sq. prism, 3.64 A. from the Xe. Previously detd. cell dimensions were used in the calcn. of distances.

D. A. House

C.A. 1963. 58. 10

9696c.

ВФР - 3858 - I

1963

XeF₂

Химическая

Связь

11 Д72. О природе связывания в соединениях ксенона с фтором. Jortner Joshua, Rice Stuart A., Wilson E. Guy. Speculation concerning the nature of binding in xenon fluorine compounds. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 9, 2302—2303 (англ.)

Рассмотрена природа связывания в соединениях ксенона с фтором в предположении, что связь обусловливается делокализованными σ -ф-циями. Произведены ориентировочные расчеты, на основе которых получены следующие выводы: а) энергия связи в линейной молекуле XeF₂ при длине связи 2 Å составляет ~4 эв на каждую связь; б) энергия первого разрешенного оптич. перехода оценена в 8,2 эв; в) энергия связи Xe—F в радикале XeF меньше, чем энергия одной связи в XeF; д) структура XeF с валентным углом 90° менее устойчива, чем линейная структура; е) с учетом π -связывания равновесная длина связи Xe—F близка к 1,85 Å (в XeF₂); три последних вывода согласуются с имеющимися опытными данными. Указывается также, что имеет место существенная миграция заряда от Xe к F. Т. Ребане

ф. 1963: 11Д

XeF₂

XeF₄

природа
связи

и мал.
поправки

4 Б30. О природе связи во фторидах ксенона.
Jortner Joshua, Rice Stuart A., Wilson E.
Guy. Speculation concerning the nature of binding in
xenon fluorine compounds. «J. Chem. Phys.», 1963, 38,
№ 9, 2302—2303 (англ.)

Связь во фторидах ксенона описывается с помощью
делокализованных молекулярных орбит, образованных
комбинацией рσ-орбит Хе и F. Три σ-МО линейной мо-
лекулы ХеF₂ имеют вид

$$\psi(a_{2u}^-) = (a_- / \sqrt{2})(p_a - p_b) + b_- p_{\text{Xe}}; \psi(a_{1g}) = \\ = (1 / \sqrt{2})(p_a + p_b); \psi(a_{2u}^+) = (a_+ / \sqrt{2})(p_a - p_b) + b_+ p_{\text{Xe}},$$

а основным состоянием является $(a_{2u}^-)^2 (a_{1g})^2$. Проведены
расчеты энергий уровней при кулоновских интегралах,
принятых равными потенциалам ионизации $\alpha_{\text{Xe}} = -12,1$ эв;
 $\alpha_{\text{F}} = -17,4$ эв, и обменных интегралах $\beta = K S_{\text{XeF}}$, где
 $K = S_{\text{XeF}}(\alpha_{\text{Xe}} + \alpha_{\text{F}})$. Энергия связи ХеF в ХеF₂ равна
при этом $E_- - \alpha_{\text{Xe}}$ и при длине связи 2А оценивается в

X-1964-4

1963

1-1

8585-3858

соед.

м/об.

4 эв. Первым разрешенным переходом является $a_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$ с оцененной энергией 8,2 эв. Энергия связи в радикале XeF равна $2E_- + E_+ - 2\alpha_{\text{Xe}} - \alpha_{\text{F}}$, т. е. меньше энергии одной связи в XeF_2 . Через E_+ и E_- обозначены энергии МО a_{2u}^+ и a_{2u}^- . Угловая структура (с валентным углом 90°) менее стабильна, чем линейная. При учете π -связей минимум энергии соответствует расстоянию $\text{Xe}-\text{F}$ 1,85А. В основном состоянии происходит значительный перенос заряда от Хе к F. Найдено, что к каждому атому переносится половина заряда электрона и перенос больше, чем в XeF_4 (0,42 э). В р-рителях с большой диэлектрич. проницаемостью можно ожидать диссоциации XeF_2 на XeF^+ и F^- . Частота вал. кол. должна быть мала, как в ионных галогенидах, а теплоты сублимации XeF_2 и XeF_4 должны быть велики из-за сильного ионного межмолекулярного взаимодействия. М. Дяткина

1963

Theoretical and experimental studies of the electronic structure of the xenon fluorides. Joshua Jortner, E. Guy Wilson, and Stuart A. Rice (Univ. of Chicago). *Noble-Gas Compds.* 1963, 358-88(Eng). A semi-empirical M.O. model for XeF_2 and XeF_4 is described, by taking into account the long-range attractive forces between Xe and F. The ground-state configuration for XeF_2 and XeF_4 are $(a_{2u})^2(e_{1u})^4(e_{1g})^4(a_{1g})^2(e_{1u})^4$ and $(e_u)^4(a_{1g})(^2b_{2g})^2(a_{2u})^2(b_{2u})^2(e_g)^4(e_u)^4(a_{2g})^2(b_{1g})^2(a_{2u})^2$, resp. Far-uv spectra (1100-2500 Å.) for XeF_2 and XeF_4 were detd. and the $\lambda_{\text{max.}}$ (Å.) and $\epsilon_{\text{max.}}$ (l./mole/cm.²) are 2300, 86; 1580, 1.12×10^4 ; 1425, 0.4×10^4 ; 1335, 0.4×10^4 ; 1215, 0.4×10^4 ; and 1145, 0.6×10^4 , resp., for XeF_2 , and 2265, 440; 1840, 4.75×10^3 ; and 1325, 1.5×10^4 , resp., for XeF_4 . The spectroscopic data are interpreted in terms of various electronic transitions; for XeF_2 and XeF_4 , the calcd. transition energies agree with exptl. values. The heats of sublimation calcd. from plots of $\log I_0/I$ vs. T^{-1} are 12.3 ± 0.2 kcal./mole for XeF_2 and 15.3 ± 0.2 kcal./mole for XeF_4 . The large heats of sublimation and stability of Xe fluorides are due to their semiionic structure in the ground state, resulting from the charge transfer from Xe to F. J. D. Francis

XeF_2

XeF_4

(V, M)

+1 val

C.A. 1966. 65.5

6525-c

1983

28854 SPECULATION CONCERNING THE NATURE OF BINDING IN XENON FLUORINE COMPOUNDS. Joshua Jortner, Stuart A. Rice, and E. Guy Wilson (Univ. of Chicago). J. Chem. Phys., 38: 2302-3 (May 1, 1963).

 XeF_2

A description is proposed for the bonding in XeF_2 in terms of delocalized molecular orbitals formed by combination of $p\sigma$ -type Xe and F orbitals. The energy levels and charge distribution were evaluated, and it is concluded that (1) The bond energy per XeF bond in linear XeF_2 is on the order of 4 ev for an assumed bond length of 2 A. (2) The first allowed optical transition is $\psi(a_{1g}) \rightarrow \psi(a_{2u}^+)$, with a transition energy of 8.2 ev. (3) The bond energy in the XeF radical is less than the bond energy per bond in XeF_2 . (4) The bent XeF_2 structure is less stable than the linear structure. (5) When the effects of π binding are introduced, the binding energy in XeF_2 is at a maximum at $R_{\text{Xe-F}} = 1.85$ A. Conclusions (3), (4), and (5) are consistent with

Bp-3858-1

NSA-1983-17-17

cel.
reps.

the experimental data. It is also concluded that the migration of negative charge from Xe to F is substantial (0.5 charge unit per F atom), and indeed the behavior of XeF_2 is similar to that of ionic compounds. (D.L.C.)

1963

23 Б36. Симметрия молекул XeF_2 и XeF_4 . Lohr L. L., Jr, Lipscomb William N. Molecular symmetry of XeF_2 and XeF_4 . «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 2, 240—241 (англ.)

В рамках простого метода МО ЛКАО исследуются конфигурации $D_{\infty h}$ и C_{2v} молекулы XeF_2 и конфигурации D_{4h} , C_{4v} , C_{2v} и T_d молекулы XeF_4 . Использован базисный набор, состоящий из 9 слейтеровских s -, p -, d -АО атома Xe и 4 s -, p -АО атома F. Недиagonalные элементы матрицы одноэлектронного гамильтониана H рассчитывались с помощью соотношения $H_{ik} = -2(H_{ii}H_{kk})^{1/2}S_{ik}$, где S_{ik} — элементы матрицы перекрывания. Энергия связи молекулы XeF_n определялась по ф-ле $(1/n)\sum_j(m_j H_{jj} - E)$, где m_j — числа заполнения i -й АО свободного атома j ($j = \text{Xe}, \text{F}$) в основном состоянии. Найдено, что наибольшая энергия связи соответствует конфигурациям $D_{\infty h}$ XeF_2 (3,3 эв) и D_{4h} XeF_4 (3,4 эв). Межатомные расстояния, соответствующие миним. полной энергии E (в обоих случаях 2,4 А), оказываются значительно большими, нежели эксперим. расстояния J—F в изоэлектронной

0561/X

см. таб.

ж. 1963. 23

молекуле JF_4^- . Это расхождение приписывается пере-
оценке интегралов взаимодействия с участием $5s$ -
(или возможно $5p$ -) орбит Хе. Аналогичный расчет
для XeF_5 , в котором не учитывались взаимодействия
с участием $5s$ -АО, приводит к энергии связи $4,0 \text{ эв}$
и межатомному расстоянию $2,1 \text{ \AA}$. В. Быховский



XeF₂

XI 1950

1963

XeF₄

2 Xe-F = 9.4 Å

Molecular symmetry of XeF₂ and XeF₄. L. L. Lohr, Jr., and William N. Lipscomb (Harvard Univ.). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 240-1(1963). The mol. structures of the title compds. were considered in terms of L.C.A.O. M. O. theory. $D_{\infty h}$ symmetry is favored for XeF₂ and D_{4h} for XeF₄. Calcd. bond energies for these and other symmetries are tabulated. The bond energy for sq.-planar XeF₄ is a max. for a Xe-F distance of 2.4 Å.

~2

D. A. House

C. A. 1963.58.10.

96966

1963

XI 1950

 $\text{XeF}_2, \text{XeF}_4$

copy type

Kb. max. facsim

12248 MOLECULAR SYMMETRY OF XeF_2 AND XeF_4 .
L. L. Lohr, Jr. and William N. Lipscomb (Harvard Univ.,
Cambridge, Mass.). J. Am. Chem. Soc., 85: 240-1 (Jan. 20,
1963).

The molecular structures of XeF_2 and XeF_4 were investigated in terms of a programmed semi-empirical LCAO molecular orbital theory. Sixteen electron pairs and 17 molecular orbitals were considered for XeF_2 , with 23 electron pairs and 25 molecular orbitals for XeF_4 . Results are presented in tabular form. (auth)

2 ms.

NIA-1963-17-8

XeF₂

XeF₄

Тип связи

XI.2/61

ф.1063.118

11 Д73. Теория фторидов инертных газов. Nesbet R. K. Theory of inert-gas fluorides. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 7, 1783—1784 (англ.)

Обсуждается природа связывания в XeF₂ и XeF₄ с точки зрения теории «сверхобмена», развитой для антиферромагн. окисей типа MnO (РЖФиз, 1961, 3Е652). Произведен оценочный расчет энергий связи в линейных двухатомных дифторидах инертных газов с использованием ряда эмпирич. характеристик (атомных радиусов, потенциалов ионизации и электронного сродства). Показано, что энергия связи монотонно растет с увеличением атомного номера инертного газа от Ne до Rn. При разумных значениях параметров теории положит. энергии связи соответствуют только дифторидам Хе и Rn. Дифторид Rn должен быть более стабильным, чем дифторид Хе; дифториды остальных инертных газов не могут существовать. Из метода расчета видно, что в энергию связи фторидов инертных газов вносит отрицат. вклад энергия связи молекулы галогена. Поскольку энергия связи в F₂ необычно мала, то это способствует стабильности фторидов инертных газов. Существование других галоидных соединений инертных газов автор считает мало вероятным.

Т. Ребане

1963

1

7588-1

1963

теория
сравнения.

общие
вопросы.

XeF_2

Впр-3856-1

1963
J 9 Б12. Теория фторидов инертных газов. Nesbet
R. K. Theory of inert-gas fluorides. «J. Chem. Phys.»,
1963, 38, № 7, 1783—1784 (англ.)

Автор предполагает, что связь во фторидах инерт-
ных газов сходна с механизмом косвенного обмена в
антиферромагнитных окислах типа MnO . Рассматри-
ваются локализованные ортонормированные МО,
асимптотически переходящие в АО разьединенных
атомов. У линейного XeF_2 a - и a' - $2p$ -АО F и F' заня-
ты одним электроном и b - p -АО Xe занята парой элект-
ронов. Энергия связи XeF_2 равна $2(ba | ba')^2[(1/\Delta_D) +$
 $+ (2/\Delta_E)] - D(\text{F}_2)$ (при $\Delta_D > 0$) или $2(ba | ba')^2[-1/$
 $/\Delta_D] - \Delta_D - D(\text{F}_2)$ (при $\Delta_D < 0$), где $\Delta_D = I_1 + I_2 -$
 $- 2A - 50,40/d$, а $\Delta_E = I_F - A - 7,20/d$; Δ_D — разность
энергий конфигураций $a^2a'^2$ и ab^2a' в электростатич.
модели точечных зарядов, а Δ_E — разность энергий
конфигураций a^2b^2 (или b^2, a'^2) и ab^2a' ; I_1 и I_2 — пер-
вый и второй потенциалы ионизации Xe; $A = 3,50$ эв —
сродство F к электрону, $I_F = 17,42$ эв, $D(\text{F}_2) = 1,68$ эв,
 d — расстояние Xe — F, $(ba | ba')$ — электростатич.
энергия взаимодействия зарядового распределения ba

XI 2161

х-1964-9

см. н/об.

с зарядовым распределением ba' . Конфигурация ab^2a' с локализованными МО лежит ниже конфигурации основного состояния в методе МО $(a + a')^2b^2$, так что применим предельный случай слабого взаимодействия. Поскольку b является p -орбитой, $(ba | ba')$ максимально для линейной конфигурации, что согласуется с найденной структурой XeF_2 . С помощью приведенной ф-лы вычислены энергии связи в дифторидах от Ne до Rn. У Xe и Rn энергия связи > 0 , причем последний дифторид должен быть более стабильным, а фториды более легких инертных газов не должны быть устойчивы. Существенную роль в стабильности дифторидов играет очень малая энергия связи в молекуле F_2 , так что другие галогениды не должны быть стабильными.

М. Дяткина

1963



Самуилов

10 Д78. О вероятной структуре XeF_4 и XeF_2 . Rund-
le_R. E. On the probable structure of XeF_4 and XeF_2 .
«J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 1, 112—113 (англ.)

На основании исследований наиболее вероятных МО,
построенных в виде ЛКАО, предсказана структура
 XeF_2 и XeF_4 . Показано, что XeF_2 — линейная симметрич-
ная молекула, а XeF_4 имеет форму плоского квадрата,
причем атомы F расположены в вершинах углов, а атом
Xe — в центре квадрата. Е. Пшеничников

I-583-dg

1963.10.20

1963

 XeF_4 (2.8e-f) XeF_2 sp³sp²(5H₂)

Probable structure of XeF_4 and XeF_2 . R. E. Rundle (Iowa State Univ., Ames). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 112-13 (1963). Delocalized bonds that involve only p -orbitals of the valence shells of Xe and F probably account for the structure of the Xe fluorides. In XeF_2 , the 4 valence electrons occupy a bonding 3-center mol. orbital (MO) that has some ionic character, and a nonbonding MO that places the electrons on F only. This linear, 3-center, 4-electron bond requires that the terminal atoms be more electroneg. than the central atom and that the bonds be longer than electron-pair bonds between the same elements, since there is only one bonding pair for the 2 bonds. Use of the other $5p$ -orbitals of Xe allows for similar F-Xe-F bonds in XeF_4 , XeF_6 , the oxyfluorides of Xe, and in XePtF_6 . ΔG° and ΔH° for the formation of XeF_4 are estd. to be 100 kcal./mole more pos. than for IF_4 . The Xe-F distance should be about 1.96 Å.

Thomas B. Hoover

1-4583-69

C.A. 1963.58.9

84166

1963

 $\text{XeF}_2, \text{XeF}_4$

CPY 5/7/63

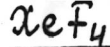
(12246)

ON THE PROBABLE STRUCTURE OF XeF_4
AND XeF_2 . R. E. Rundle (Iowa State Univ., Ames). J.
Am. Chem. Soc., 85: 112-13 (Jan. 5, 1963). (IS-580)

It is believed that the molecular structures of XeF_4 and
 XeF_2 may be predicted; reasons for this are given. Details
of the proposed structure are illustrated and discussed.
From the proposal it is expected that oxyfluorides of Xe
will contain pairs of linear F-Xe-F 3c-4e bonds. (P.C.H.)

Bep-3857-1

NSA-1963-17-8

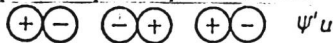


2 ms

x.1965.5

5 Б49. О возможном строении XeF_4 и XeF_2 . Rund-
 le R. E. On the probable structure of XeF_4 and XeF_2 .
 «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 1, 112—113 (англ.)

На основании сопоставления с электронными аналога-
 ми JCl_4^- и JCl_2^- , автор полагает, что XeF_4 и XeF_2 имеют
 плоское квадратное и линейное строение. Использо-
 вание для связей внешних s - и d -орбит представляется
 маловероятным из-за большой энергии возбуждения
 атомов инертных газов. Выдвигается идея об образова-
 нии делокализованных связей за счет p -орбит с возникно-
 вением в XeF_2 связывающей трехцентровой орбиты,
 несвязывающей орбиты, локализованной у атомов F, и
 разрыхляющей трехцентровой орбиты, изображенных
 на рис. Четыре электрона размещаются на двух пер-



F

Xe

F

1963

Бер-3857-1

2

вых орбитах. В связывающей орбите происходит частичное оттягивание электронов от Хе к атомам F, так что крайние атомы должны быть более электроотрицательными, чем средний. Поскольку только два электрона осуществляют связь между тремя атомами, расстояния Хе—F велики. В ХеF₄ имеются два набора таких связей, в ХеF₆ — три. По мнению автора, связи такого же типа образуются в таких молекулах, как PX₅, SX₄, SF₆, ClF₃, где взаимодействие с дополнительными атомами (по сравнению с PX₃, SX₂, Cl—F) происходит без возбуждения электронов неподеленных пар на свободные s- и d-орбиты. Оценки электроотрицательностей инертных газов по ф-ле Малликена приводят к низким значениям (для Хе ~2,25), гораздо меньшим, чем для F. Автор оценивает значения ΔF и ΔH для образования ХеF₄.

полагая, что эти величины должны составлять $\sim 2/3$ от соответствующих значений для JF₅ (—280,6 и —202,6 ккал/моль), и показывает, что ХеF₄ должен быть довольно стабильным соединением. Сопоставление с ВгF₅ указывает на возможную достаточную стабильность КгF₄.

М. Дяткина

X12283

1963

Saunderson R.T.

XeF₂

(Univ. of Iowa, Iowa City)

Inorg. Chem. 2, 660-1 (1963)

2

Covalent radius of Xenon

(un III, XeF₄)

CA-1963. 59.5

4555ab

1963

 $\text{XeF}_2, \text{XeF}_4, \text{XeF}_6$ XeOF_4 XeO_3

0530p

18008 (TID-18276) INFRARED SPECTRA OF XENON COMPOUNDS. D. F. Smith (Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Tenn.). [Mar. 25, 1963]. Contract [W-7405-eng-26] 9p.

A review of the characteristics of XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , and XeO_3 based on infrared spectra and other evidence is presented. (J.R.D.)



NSA-1963. 17. 11

1963

$\text{XeF}_2, \text{XeF}_4,$
 $\text{XeF}_6, \text{XeOF}_4,$
 XeO_3
U.K.

(TID-18460) INFORMATION ON BONDING IN
XENON COMPOUNDS FROM INFRARED SPECTRA. D. F.
Smith (Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Tenn.). [1963].
Contract [W-7405-eng-26]. 14p.

Infrared spectra were obtained for XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 ,
 XeOF_4 , and XeO_3 . Information on the chemical bonding of
these compounds as derived from their spectra is pre-
sented. (J.R.D.)

(5)

NSA-1963-17-12

1983

$\text{XeF}_2, \text{XeF}_4$

$\text{XeF}_6, \text{XeOF}_4$

XeO_3

халаксир

сбавн и нк. члчп

Information on bonding in xenon compounds from infrared spectra. D. F. Smith. *Noble-Gas Compds.* 1963, 295-303 (Eng). A discussion of bonding in XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , and XeO_3 . Comparisons are made mainly with polyhalide ions. The compds. are not purely ionic or covalent.

A. L. McClellan

C.A. 1966. 65.5

6318a

1963

Фториды
Ксенона

11 Д152. Газообразные фториды ксенона. Studier Martin H., Sloth Eric N. Gaseous fluorides of xenon. «J. Phys. Chem.», 1963, 67, № 4, 925—926 (англ.)

На время-пролетном масс-спектрометре исследовались масс-спектры, образующиеся при введении в напускную систему твердого образца тетрафторида ксенона. Масс-спектры образовывались в результате электронной бомбардировки паров. Ионы идентифицировались по их массам и по изотопным отношениям. При комнатной т-ре образца обнаружены ионы Xe^+ , XeF^+ , XeF_2^+ , XeF_3^+ и XeF_4^+ ; Xe^{++} , XeF^{++} , XeF_2^{++} и XeF_3^{++} ; XeO^+ , XeOF^+ , XeOF_2^+ , XeOF_3^+ и XeOF_4^+ . При т-ре, несколько более высокой, чем -80°C , обнаружены только ионы XeF^+ и XeF_2^+ . Отмечается, что результаты могут быть интерпретированы, если предположить, что в газовой фазе присутствуют нейтральные частицы XeF_2 и XeF_4 ; XeF_2 имеет большее равновесное парциальное давление, чем XeF_4 . Зависимость отношения токов XeOF_4^+ и XeOF_3^+ от условий напуска указывает также на присутствие в газовой фазе нейтральных частиц XeOF_3 и XeOF_4 . Присутствие последних частиц может служить указанием на возможность существования XeF_6 .

Е. Франкевич

XeF_2
 XeF_4
 XeOF_3
 XeOF_4
 XeF_6

ф. 1963. 1/10

Xe-coldm.

$\text{XeF}_2, \text{XeF}_4$

XeF_6

Xe_2F_3^+

Mass-spectrometric studies of noble-gas compounds. Martin H. Studier and Eric N. Sloth (Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill.). *Noble-Gas Compds.* 1963, 47-9(Eng). A modified Bendix time-of-flight mass spectrometer was used to study samples of XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_2F_2 , Xe_2F_3^+ , and ^{222}Rn . The ion of XeF_6 was difficult to observe in the mass spectra. The formula of XeOF_4 was deduced from its mass and the complexity of the fragmentation pattern caused by loss of O or F. Xe^+ , XeF^+ , XeF_2^+ , XeF_3^+ , and XeF_4^+ were observed in a XeF_4 sample. Neg.-ion spectra of a XeOF_4 sample prepd. from XeF_6 show XeF_4^- to be of greater intensity than XeOF_3^- , indicating a parent with 4 F atoms. XeO_2F_2 was prepd. by distg. XeF_6 into a H_2O -contg. Ni weighing can, evacuating, heating, and distg. the products into the spectrometer. XeO_2F_2 was shown to have an independent existence, appearing and persisting after warming above room temp. Its mass spectrum showed XeO^+ , XeO_2^+ , XeO_2F^+ , XeF^+ , XeOF^+ , XeOF_2^+ , XeO_2F_2^+ , and XeF_2^+ . No spectrum attributable to XeO_3 was observed. At a pressure of 5×10^{-6} mm. Hg, the dinuclear species Xe_2F_3^+ , Xe_2F_2^+ , Xe_2F^+ , and Xe_2^+ were found in XeF_2 , and Xe_2F_7^+ , Xe_2F_5^+ , and Xe_2F_3^+ were present in XeF_4 . I. G. Zewi

1963

C.A. 1966. 65.5

6483 cd.

ΔH_f° (XeF_4 , XeF_2) XI 2370 1963
Dep (Xe-F) (gives XeF_4 & XeF_2)
A. P. (XeF_5^+ , XeF_4^+ ; XeF_3^+ ; XeF_2^+ , XeF^+ ,
 Xe^+) Svec H. J., Flesch G. D.,
Science, 1963, 142, N 3594, 954-55.
Thermodynamic properties of xenon
difluoride and xenon tetrafluoride
from mass spectra Baft et al.
PX 65

Есть ф. к. то м

1963

XeF₂

Shoichiro Yamada

спустя

Rev. Phys. Chem. Japan, 33(1),
39-40.

The molecular structures of
compounds of rare-gas
elements.

(cur.^{III} XeO₃)

C.A. 1964. 60. 3

XeOF₄ (Tm.)

XeF₂, XeF₄, XeF₆, XeOF₄ (uH₃) ^{XI} 2333 1963

Smith D.F.,

Noble-Gas Compds, 1963, 39-46.

The use of infrared spectroscopy
in the preparation and study
of xenon compounds Cab6

5 (P)

Валент

Есть ф. н.

1963

XeF₂
one of

12256 XENON DIFLUORIDE. D. F. Smith (Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Tenn.). J. Chem. Phys., 38: 270-1 (Jan. 1, 1963). (TID-16931)

The preparation, purification, and identification of xenon difluoride, XeF₂, is reported. It is a colorless solid with a vapor pressure comparable to that of XeF₄, about 3 mm at room temperature. It can be sublimed easily at room temperature to give weakly birefringent rhombohedrons, along with a few three- and six-sided crystal figures. The spectrum of XeF₂ at 100°C with nearly saturated vapor pressure showed a band at 1070 cm⁻¹, with no discernible Q branch, and a P-R peak separation of 15 cm⁻¹. (P.C.H.)

1-3145-Dep

NSA-1963-
17.8

1963

XeF₂

Smith D.F.

UK chem

J. Chem. Phys., 1963, 38, 240.

Дугнагунг ксенона

us UK chem $z_{Xe-F} = 1,7 \text{ \AA}$

$\nu_2 = 515 \text{ cm}^{-1}$

$f_2 = 2,85 \text{ агуна / \AA}^2$

$f_{22} = 0,11 \text{ агуна / \AA}^2$

1
Bsp-5416

1963

 XeF_2

/ 5 В14. Получение фторида криптона методом матричного изолирования. Turner J. J., Pimentel George C. Krypton fluoride: preparation by the matrix isolation technique. «Science», 1963, 140, № 3570, 974—975 (англ.)

Сообщено о получении KrF_2 фотолизом фтора, суспендированного в твердой смеси Ar и Kr при 20°K . В типичном эксперименте газообразную смесь с мол. отношением $\text{F}_2:\text{Kr}:\text{Ar}=1:70:220$ медленно осаждали на окошко из CsJ при 20°K . После снятия ИК-спектра образец облучали при 20°K с фокусированным светом Hg -лампы среднего давления. После 3-часового облучения ИК-спектр показал поглощение при 580 и 236 см^{-1} . После 8-часового облучения смеси F_2+Ar поглощение отсутствовало. XeF_2 получался очень легко. Поглощение KrF_2 в ИК-области можно отнести к асимметричному вал. кол. и деф. кол. линейной симметричной молекулы. Силовые константы ($k_r - k_{rr} = 2,59$, $k_\delta/l^2 = 0,21 \text{ мдн/А}$) близки к найденным для XeF_2 , что указывает на небольшое различие энергий связи KrF_2 и XeF_2 .

А. Н.

X. 1964.5

To (XeF₄, ArF₄, KrF₄, NeF₄, XeCl₄,
KrCl₄, XeF₂, KrF₂, XeCl₂)

Waters J. H. Gray H. B.,
J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, No,
825-26

px 63

10

X12448

1963

 XeF_2

спектр

1 Д148. Спектроскопическое исследование двухфтористого ксенона в далекой УФ-области. Wilson E. Guy, Jortner Joshua, Rice Stuart A. A far-ultraviolet spectroscopic study of xenon difluoride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1963, 85, № 6, 813—814 (англ.)

Исследован спектр поглощения газообразного XeF_2 в УФ-области до 1100 Å. Спектр состоит из слабой полосы у 2300 Å и серии сильных и узких полос, расположенных в более коротковолн. области. Колебательной структуры не обнаружено. Полоса 2300 Å отождествлена с переходом $\pi_u \rightarrow \sigma_u^+$. Серия узких полос является расщепленной серией типа Ридберга.

ф. 1964. 17

соединения (XeO_3 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_5^+ ,
 XeF_6) — XI 2456 1963

Yamada Shoichiro

Rev. Phys. Chem. Japan, 1963, 33,
N1, 39-40

The molecular structures of
compounds of rare-gas elements

px64 . no . to air ect

1964

NeF₂
срвене
(електронна
структура).

(17810) ELECTRONIC STRUCTURE OF XENON DI-
FLUORIDE. J. Bilham and J. W. Linnett (Oxford Univ.).
Nature, 201: 1323(Mar. 28, 1964).

The results of calculations relating to the electronic structure of XeF₂ are reported. The treatment is of the four electrons associated with a framework $F^+Xe^{2+}F^+$. The wave functions of the molecule were constructed from the 2p_z orbitals of the two fluorine atoms and the 5p_z orbital on the xenon atom. The three atoms are in a straight line along the z-axis. It was assumed that other atomic orbitals can be neglected.' (C.E.S.)

NSA. 1964 18 N11

Xe F₄ (J)

XI 2093

1964

Xe F₂ (J)

Boudreaux E.A.,
J. Chem. Phys., 1964, 40, N1,
246-47

Electronic structure and
spectrum XeF₄, a semiempi-
rical MO ~~the~~ treatment.

10 copy

ЕСТЬ ОПЕГИН.

1964

Calculation of chemical shifts. II. The xenon fluorides. Cynthia Juan Jameson and H. S. Gutowsky (Univ. of Illinois, Urbana). *J. Chem. Phys.* 40(8), 2285-93(1964); cf. CA 60, 10085g. Xe chem. shifts in XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , and XeOF_4 are calcd. by means of the general methods presented in part I. Comparisons with the exptl. chem. shifts show that the change in $\sigma^{(2)}$, the paramagnetic contribution, is the dominant term and that a localized description using *spd* hybrid Xe orbitals gives better agreement with expt. than a delocalized M.O. description using no *d* hybridization. In addn., the indirect Xe-F and Xe-O coupling consts. observed in XeF_2 , XeF_4 , and XeOF_4 are more consistent with the localized models. The F chem. shifts are used to est. the ionicity of the Xe-F bonds. Also, a comparison of the anisotropy predicted for the F shift in XeF_4 with an exptl. value shows that the F shifts result almost entirely from differences in $\sigma^{(2)}$. RCJQ

Re F₂Re F₄Re F₆Re OF₄

(class)

(11/11/64)

C. A. 1964

60 N11

12496.C

☒

ХеF₂

✓ 14 Б92. Длины связей во фториде двухвалентного ксенона. Gellings P. J. Bond lengths in xenon (II) fluoride. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1964, 43, № 1-2, 123—125 (англ.)

Различие в длине связи Хе—F у твердого и газообразного ХеF₂ (2,00 и 1,7 А соответственно) можно объяснить на основе простого электростатич. рассмотрения. Главной причиной увеличения расстояния Хе—F в твердом ХеF₂ является прямое электростатич. взаимодействие. Кроме того, имеется еще два вероятных, но меньших по значению вклада в этот эффект. Поляризация атомов F ведет к дополнительному притяжению в газообразной молекуле; увеличение координационного числа в твердом состоянии всегда приводит к увеличению межатомных расстояний, так как увеличивается отталкивание между атомами или ионами из-за большего перекрывания их электронных облаков. Те же причины приводят, по-видимому, к подобному различию в расстояниях Хе—F в ХеF₄ (1,953 в кристалле, 1,85 А в газе). Эффект здесь слабее из-за менее ионного характера связи и более высокой координации в самой изолированной молекуле.

Е. Ручкин

1964

8071 IX

Х. 1965. 14

XeF₂

XI 1708

1964

2 Xe-F

Bond lengths in xenon(II) fluoride. P. J. Gellings (Tech. Hochschule, Enschede, Neth.). *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt) 43(1/2), 123-5(1964)(Eng). An explanation based on electrostatic considerations is presented for the discrepancy between the Xe-F bond lengths in solid and in gaseous XeF₂ mols., viz. 2.00 and 1.7 Å., resp.

Friedrich Epstein

C.A. 1965.62.8

846 12

Хе F₂

Хе F₄

1964

✓ 3 Д60. Химия инертных газов. Нутан Нерберт Н. The chemistry of the noble gases. «J. Chem. Educ.», 1964, 41, № 4, 174—182 (англ.)

Обзор. Подробно рассмотрены строение и свойства всех известных в настоящее время химич. соединений инертных газов (практически соединений ксенона). Проанализированы колебательные спектры простейших молекул типа ХеF₂ и ХеF₄, рентгенографич. данные, спектры ЯМР, физико-химич. свойства (давление паров, растворимость, химич. реакции и т. д.). Подробно обсуждается природа связей в галогенидах и оксигалогенидах ксенона. Собраны эксперим. данные, касающиеся нарушения октаэдрич. симметрии в гексафториде ксенона. В. Быховский

34/

ф. 1965. 32

17

XeF₂

спектр

ВГУ-ХИ-1862

1964

2 Б63. Попытка интерпретации ультрафиолетового спектра дифторида ксенона. Israéli Yigal Julius. Tentative d'interprétation du spectre ultraviolet du difluorure de xénon. «Bull. Soc. chim. France», 1964, № 3, 649 (франц.)

Наблюдаемые полосы в УФ-спектре дифторида ксенона отнесены к переходам (в А): 1145 $a_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$, 1215 $a_{2u} \rightarrow a_{2u}^+$, 1335 $e_{1u} \rightarrow a_{2u}^+$, 1425 $e_{1u}^+ \rightarrow a_{2u}^+$, 1580 $e_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$. Характер полосы 2300 А не выяснен.

Б. Рассадин

ХС: 1965. 2

XeF₂

ВФ - XI - 1862

1964

2. Д64. Попытка интерпретации ультрафиолетового спектра дифторида ксенона. Israéli Yigal Julius. Tentative d'interpretation du spectre ultraviolet du difluorure de xénon. «Bull. Soc. chim. France», 1964, № 3, 649 (франц.)

Наблюдение полосы в УФ-спектре дифторида ксенона соответствуют переходам: $1145 \text{ \AA } a_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$, $1215 \text{ \AA } a_{2u} \rightarrow a_{2u}^+$, $1335 \text{ \AA } e_{1u} \rightarrow a_{2u}^+$, $1425 \text{ \AA } e_{1u}^+ \rightarrow a_{2u}^+$, $1580 \text{ \AA } e_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$. Характер полосы $2300 \text{ \AA}$ не выяснен.

ф. 1965. 28

1964

NeF₂

NeF₄

NeF₆

(chris)

Quis

Bonding in xenon hexafluoride. Joyce J. Kaufman (Res. Inst. of Advanc. Sci. Div. Martin Co., Baltimore, Md.). *J. Chem. Educ.* 41(4), 183-4(1964). A review of the schools of thought concerning the theory of the bonding in XeF₂ and XeF₄ is given. In addn. to the pentagonal bipyramidal or distorted octahedral structures formerly postulated for XeF₆ and based on Xe 5d orbital participation, a structural possibility is proposed involving only partial 5d hybridization and leading to an octahedral XeF₆ structure. The Xe atom is in sp^3d^2 ($sp^3d_z^2, d_{x^2-y^2}$) hybridization which would place the F atoms sym. around the Xe at the vertices of an octahedron, while the extra lone pair of electrons remains on the Xe in an unhybridized d_x orbital.

Sister Mary John (Hoye)

C.A. 1964 Co N/13 15 164 h.



39208

BONDING IN XENON HEXAFLUORIDE. Joyce J. Kaufman (RIAS Div., Martin Co., Baltimore). J. Chem. Educ., 41: 183-4 (Apr. 1964).

The theory of bonding in the lower members of compounds of Xe and F, XeF_2 and XeF_4 , is discussed. The distinguishing difference is that one group favors Xe 5d orbital hybridization with its 5s and 5p orbitals; the other favors bonds involving primarily only the Xe 5p orbitals. Both hybridization or nonhybridization of Xe and 5s and 5d orbitals with Xe 5p orbitals appear to predict correctly a linear structure for XeF_2 and a square planar structure for XeF_4 . The inclusion of Xe 5d orbital hybridization would seem to indicate for XeF_6 two possible structures, a pentagonal pyramid or an irregular octahedron (both based on fragments of a pentagonal bipyramid in which one vertex is unoccupied). These structures would arise from consideration of the most stable arrangement of seven electron pairs (whether bonded or nonbonded) around a central atom in sp^3d^3 ($\text{sp}^3\text{d}_\gamma^2\text{d}_z$) hybridization. However, there is a structural possibility for XeF_6 , alternative to these two forms, involving only partial Xe 5d orbital hybridization

XeF_2

XeF_4

XeF_6

square planar

4

pentagonal bipyramid

NSA-1964

18-22

1964

which could lead to an octahedral XeF_6 structure in the following manner. The Xe atom is in sp^3d^2 ($\text{sp}^3\text{d}_z^2\text{d}_{x^2-y^2}$) hybridization which would place the F atoms symmetrically around the Xe at the vertices of an octahedron, while the extra lone-pair of electrons remains on the Xe in an unhybridized d_z orbital. It is pointed out that when invoking the separated electron pair valence bond method that, under certain special conditions, it is possible to have nonparticipation in valence shell hybridization of d orbitals which contain one or a pair of essentially nonbonding electrons. The other theoretical assumption using only the Xe 5p orbitals would lead to an octahedral structure for XeF_6 . It is concluded that while a XeF_6 structure based on a pentagonal bipyramidal or distorted octahedral fragment would be conclusive evidence for Xe 5d orbital participation, an octahedral XeF_6 structure should not be construed as conclusive evidence favoring either Xe 5d orbital participation or the lack of it. (BBB)

ХеF

ХеF₂

Эмиссионные
спектры

16 Б154. Эмиссионные спектры молекул ХеF и ХеF₂.
Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я., Шпан-
ский В. А., Хуторецкий В. М. «Вестн. Моск. ун-та.
Химия», 1964, № 3, 19—21

Исследован спектр испускания, возникающий при вы-
сокочастотном разряде через пары ХеF₂. Зарегистрирова-
но 3 системы полос в области 3500, 2650 и 2350 А.
Интенсивная полоса у 3500 А со сложной структурой,
состоящей из широких линий, расположенных на фоне,
обусловленном неразрешенной вращательной структурой,
и менее интенсивная у 2650 А с аналогичной структурой
отнесены к свечению молекул ХеF, а диффузная полоса
у 2350 А — к молекуле ХеF₂. В структуре полосы 3500 А
выделены две серии полос с началом у 28 650 и
29 375 см⁻¹ соответственно и прогрессией колебательной
частоты 927 см⁻¹.

Р. Нурмухаметов

1964

XI 2527

1

X. 1965.6

ХеF
ХеF₂

1964

2 Д161. Эмиссионные спектры молекул ХеF и ХеF₂.
Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я., Шпан-
ский В. А., Хуторецкий В. М. «Вестн. Моск. ун-та.
Химия», 1964, № 3, 19—21

Исследован спектр испускания, возникающий при ВЧ-разряде через пары ХеF₂. Зарегистрировано три системы полос в области 3500, 2650 и 2350 Å. Интенсивная полоса у 3500 Å со сложной структурой, состоящей из широких линий, которые расположены на фоне, обусловленном неразрешенной вращательной структурой, и менее интенсивная у 2650 Å с аналогичной структурой отнесены к свечению молекул ХеF, а диффузная полоса у 2350 Å — к молекуле ХеF₂. В структуре полосы 3500 Å выделены две серии полос с началом у 28 650 и 29 375 см⁻¹, соответственно, и расстоянием между полосами 927 см⁻¹.

Р. Нурмухаметов

ХеF₂ 2527
IX

99.1965.28

X1.2527

1964

Emission spectra of XeF and XeF₂ molecules. L. A. Kuznetsova, Yu. Ya. Kuzyakov, V. A. Shpanskii, and V. M. Khutoretskii. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim.* 19(3), 19-21(1964).

The spectrum of the high-frequency discharge through XeF₂ vapors was investigated. An intense band is observed in the spectrum, with long wavelength at 3536 Å. By starting from 3536 Å., a complex structure is observed toward the ultraviolet region which consists of broad lines situated over an unresolved rotational structure. At 2650 Å., a 2nd less intense band is observed and the region of 2350 Å., a diffuse band. The bands at 3536 and 2650 Å. are assigned to XeF; that at 2350 Å., to XeF₂. A vibrational analysis of the most intense band (at 3536 Å.) was made by means of a diffraction grating with dispersion of 2 Å./mm. Two systems of bands were sepd. A. Libackyj

C.A. 1964. 61.8
9060 dr.

1964

 XeF_2 XeF_4

Pysh E. S., Fortner J., Rice S. A.

J. Chem. Phys., 1964, 40, 2018 (N. 7)

Записанные спектроскопические пере-
f сны в XeF_2 и XeF_4 .Усечены в XeF_2 при 2350 Å $f = 0,002$
и в XeF_4 при 2280 Å $f = 0,009$ и при
2580 Å $f = 0,003$.

$\text{BH}_2, \text{CH}_2, \text{SiH}_2, \text{NH}_2, \text{PH}_2; \text{A } 1516, 4371$
 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2; \text{Cl}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{ClO}_2, \text{NF}_2$
 $\text{XeF}_2, \text{HCO}; \text{NHO}, \text{HSiCl}, \text{HSiBr}, \text{NH}_3,$
 $\text{PF}_3, \text{PCl}_3, \text{HCOH}, \text{CO}_2\text{Cl}, \text{COSCl},$
 $\text{C}_2\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2$ (циркуляр и моч. поч.)

Walsh A. D.
Ann Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc.
London), 1964, 61, 8-26

65 лет
всплел.

60

CA66

ХеТ₂

Дяткина М.Е.

1965

Чаркин О.П.

"М. структур. химии"

1965, 6, N1, 174-176

Об энергии валентных состояний
в соединенных инертных газах
и некоторых других газоприодах

(см. III) ХеТ₄

1965

Xe 1-2

2 Б93. Спектры излучения фторидов ксенона и криптона в ультрафиолетовой области. Krishnamachari S. L. N. G., Narasimham N. A., Singh Mahavir. Ultra-violet emission spectra of xenon and krypton fluorides. «Current Sci». (India), 1965, 34, № 3, 75—77 (англ.)

Исследованы спектры безэлектродного разряда в смеси BF_3 и Xe. Обнаружены 2 интенсивные группы линий при 351,0 и 308,0 мμ и 2 относительно слабые — при 263,5 и 235,5 мμ. Такие же линии давала смесь LiF или NaF и Xe. Указано, что энергетич. разность между положениями максимумов интенсивных групп линий совпадает с величиной расщепления дублета основного состояния ионизированного атома Xe. Исследования закономерностей расположения линий в указанных группах показав-

X. 1967. 2

2

ли, что этот спектр, вероятно, является электронно-колебательным спектром молекулы XeF_2 . В группе линий при 351,0 мμ обнаружена также вращательная структура. На основе полученных результатов определены частоты нек-рых колебаний, к-рые согласуются с данными исследования спектра молекулы XeF_2 . В спектре излучения смеси LiF и Kf обнаружены группы линий при 248,5 и 222,0 мμ. Высказано предположение, что этот спектр является электронно-колебательным спектром молекул KfF_2 . Предложено объяснение структуры спектра, аналогичное предыдущему. Ю. Закис

1965

XeF₂KrF₂

Ultraviolet emission spectra of xenon and krypton fluorides. S. L. N. G. Krishnamachari, N. A. Narasimham, and Mahavir Singh (At. Energy Estab., Bombay). *Current. Sci. (India)* 34 (3), 75-7(1965)(Eng). The emission spectra of Xe and Kr fluorides were obtained by exciting a mixt. of the inert gas and BF₃ in an electrodeless discharge tube by means of a microwave generator ($\nu = 2450$ Mc./sec). Bands not belonging to the spectra of BF, BO, or BO₂ mols. were observed. LiF or NaF substituted for BF₃ gave the same inert gas fluoride bands. Bands at 3510, 2635, 3080, and 2355 Å. were observed for the Xe compd. The latter 2 bands appeared to be due to XeF₂. Bands at 2485 and 2220 Å. were observed for the Kr compd. which correlated only loosely with KrF₂. B. E. Hankins

+ 1.48



C.A. 1965. 62. 13

15603c

Хе F₂

1965

2 Д278. Спектры излучения фторидов ксенона и криптона в УФ-области. Krishnamachari S. L. N. G., Narasimham N. A., Singh Mahavir. Ultra-violet emission spectra of xenon and krypton fluorides. «Current Sci». (India), 1965, 34, № 3, 75—77 (англ.)

В спектрах безэлектродного разряда смеси BF₃ и Хе обнаружены две интенсивные группы линий при 351,0 и 308,0 мμ и две относительно слабые — при 263,5 и 235,5 мμ. Аналогичен вид спектра для смеси LiF или NaF и Хе. Энергетич. разность между расположениями максимумов интенсивных групп линий совпадает с величиной расщепления дублета основного состояния ионизированного атома Хе. Сделан вывод, что этот спектр является электронно-колебательным спектром молекулы ХеF₂. В группе линий при 351,0 мμ обнаружена также вращательная структура. Определены частоты некоторых колебаний, которые согласуются с данными по спектрам комб. рас. молекулы ХеF₂. В спектре излучения смеси LiF и Кг обнаружены группы линий при 248,5

ф. 1967. 22

⊗

и 222,0 мμ. Предположено, что этот спектр является
электронно-колебательным спектром молекул KrF_2 .

Ю. Закис

1965

XeF₂

Vi

2 Б93. Спектры излучения фторидов ксенона и криптона в ультрафиолетовой области. Krishnamachari S. L. N. G., Narasimham N. A., Singh Mahavir. Ultra-violet emission spectra of xenon and krypton fluorides. «Current Sci». (India), 1965, 34, № 3, 75—77 (англ.)

Исследованы спектры безэлектродного разряда в смеси BF₃ и Xe. Обнаружены 2 интенсивные группы линий при 351,0 и 308,0 мμ и 2 относительно слабые — при 263,5 и 235,5 мμ. Такие же линии давала смесь LiF или NaF и Xe. Указано, что энергетич. разность между расположениями максимумов интенсивных групп линий совпадает с величиной расщепления дублета основного состояния ионизированного атома Xe. Исследования закономерностей расположения линий в указанных группах показали, что этот спектр, вероятно, является электронно-коле-

x. 1967. 2.

8

бательным спектром молекулы XeF_2 . В группе линий при 351,0 мк обнаружена также вращательная структура. На основе полученных результатов определены частоты нек-рых колебаний, к-рые согласуются с данными исследования спектра молекулы XeF_2 . В спектре излучения смеси LiF и K_2F_2 обнаружены группы линий при 248,5 и 222,0 мк. Высказано предположение, что этот спектр является электронно-колебательным спектром молекул K_2F_2 . Предложено объяснение структуры спектра, аналогичное предыдущему.

Ю. Закс

Re F_2 $\bar{X}$ 901 Coulson C. A. 1966

J. Chem. Phys., 44 (2),
468-9.

Force fields in KrF_2 and
 ReF_2

(see $\bar{W}$ KrF_2)

C. A. 1966. 64. 6
7527 gh

XeF₂

Вар-М 945-IV

Nagarajan G.

1966

Acta Phys. Austriaca,
21, N4, 355

Молекулярные колебательные и
периодические орбитали
нек-рых линейных систем мал-х.



(Сел. Сз) III

св. ност. (WO_3 , MoO_3 , UO_3 , BH_3 , CH_3 , CF_3 ,
 AlF_3 , $AlCl_3$, C_3 , Si_3 , XeF_2) 1966

Nagarajan G.,

N 1200

Z. Naturforsch. a, 1966, 21, N3,
244-51

(sp)

10

no 116

reel 5000

East f. n.

XeF₂, XeF₄, XeF₆ (энергии связей) 1966
XI 1418 3 S₀, ~~первог. об. об.~~ ^{ΔH_f, ΔS_f}

Weinstock B., Weaver E. E., Knorr Ch. P.,

Inorg. Chem., 1966, 5(12), 2189-203.

The xenon-fluoride system.

M (P)

CA 1967, 68, 54, 16146a
Есть в. н.

Xe F_6
 Xe F_4
 Xe F_2 } (emphasis)

XI 1422. 1266

Willet R. D.

Theoret. Chem. acts, 1966, 6, v2, 186-187/66

A comment on the bonding in Xe F_6 .

PuXon, 1967 18558



10

7

XeF₂

5 Б41. Теоретическое определение средних квадратичных амплитуд колебаний в XeF₂ и XeF₄. Yeganos Walter A. A theoretical evaluation of the root-mean-square amplitudes of vibration in XeF₂ and XeF₄. «Molec. Phys.», 1967, 12, № 6, 529—532 (англ.)

Получены формулы, выражающие средние квадратичные амплитуды колебаний Σ в координатах симметрии молекул XeF₄ и XeF₂ через средние квадратичные амплитуды колебаний σ валентных и деформационных естественных колебательных координат. По этим формулам определены численные значения величин Σ и σ для 298°. Средние значения амплитуд колебаний расстояний Xe—F₁, F₁—F₂, F₁—F₃ в XeF₄ равны 0,0465; 0,1101; 0,0633А. Измеренные значения первых двух величин равны 0,05 и 0,10А. Вычисленные соответствующие значения для XeF и F—F в XeF₂ равны 0,0469 и 0,0638А. Сравнение этих данных указывает на сходство химических связей в обеих молекулах.

М. А. Ковнер

ж. 1968. 5

17

XeF₂

1967

102990y A theoretical evaluation of the root-mean-square amplitudes of vibration in XeF₂ and XeF₄. Walter A. Veranos (Northern Illinois Univ., DeKalb). *Mol. Phys.* 12(6), 529-32 (1967)(Eng); cf. CA 64: 1372b. The general formulation necessary for the calcn. of the root mean sq. vibration amplitudes of sq. planar mols. is presented within the framework of Morino's method (M., *et al.*, CA 48: 1741g). The root-mean-sq. vibration amplitudes of the Xe-F, the adjacent F...F, and the trans F...F interat. distances in XeF₄ were theoretically estd. to be 0.0465 (0.05), 0.1101 (0.10), and 0.0633 A., resp., at 298°K. Agreement with available exptl. values (in parentheses) was good. The root-mean-sq. vibration amplitudes of the Xe-F and F...F interat. distances in XeF₂ were calcd. to be 0.0469 and 0.0638 A., resp., at 298°K. The striking resemblance to those of XeF₄ strongly suggests similar bonding in the 2 mols. 12 references. GRIN

+1

C.A. 1967. 67. 22

17

XeF₂; KrF₂; ICl₂⁻ (суперкатион) 1968

Андреев С. Андреев С., XI 3742

God. Vissk. Khimikotekhnol. Inst.,
Sofia, 1968 (Pub. 1972), 15, N 5, 145-56
(Don.)

combination treatment of the
molecular symmetry of xenon
difluoride, krypton difluoride
and iodine di chloride ion.
CA, 1973, 79, N20, 118589h

10

(P)

80410.3048

Ph, Ch XI 1645

XeF₂, XeF₄, XeF₆

(Синтез и свойства)

JF₆ 1968

Falconer W.E., Büchler Alfred, Stauffer James L., Klemperer William. Molecular structure of XeF₆ and IF₇. "J. Chem. Phys.", 1968, 48, N 1, 312-318

10 (англ.) 13

689

698

503

41

ВИНИТИ

XeF₂ (J, D₀)

X1 366

1968

80366m Ionization and dissociation of xenon difluoride induced by photon impact. Morrison, J. D.; Nicholson, A. J. C.; O'Donnell, T. A. (La Trobe Univ., Bundoora, Aust.). *J. Chem. Phys.* 1968, 49(2), 959-60 (Eng). The ionization and dissocn. energies of XeF₂ were remeasured by a photon-impact method which was used to avoid decompn. on the heated filament and ion source. The 1st differential of the total ionization efficiency curve for XeF₂⁺ obtained by summing the contributions from XeF₂⁺ and XeF⁺ with correct amplitudes possess at least 2 max., indicating the presence of 2 electronic states, with vertical ionization energy at 12.32 and 12.86 ev.: there may be a third at 13.65 ev. The energy obtained for the highest occupied orbitals of XeF₂ and their types are tabulated. CJJN

C, A. 1968. 69. 20

1988

XeF₂

у
Xe

В 4 Д206. Ионизация и диссоциация XeF₂ фотонами.
Morrison J. D., Nicholson A. J. C., O'Donnell T. A. Ionization and dissociation of xenon difluoride induced by photon impact. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 2, 959—960 (англ.)

Для уточнения значений потенциалов ионизации и диссоциации XeF₂, авторами проведены измерения методом фотонных столкновений. Источником излучения служил разряд в водороде (920 Å). Полученные значения потенциала ионизации (12,28 эв) и потенциала диссоциации на XeF⁺ (12,86 эв) отличаются от полученных ранее. Данные эксперимента требуют дальнейших уточнений. В. Я. Заславский

фн. 1969. 49

XeF ; XeF_2 ; XeF_3^+ ; XeF_5 , XeF_5^+ (строяние
расчет
э.н. связи) 1969
Андреев С. № 3449

Годишн. Висш. хим. - технол. ин-т
- София, 1969 (1971), 16, № 1, 33-44

(болгарск.)
Разместване на молекулите
 XeF , XeF_3 , XeF_3^+ , XeF_5 и XeF_5^+ в
схема на терията на молекули-
ни орбитали с използване на
надеждни стойности на куло-
новите и центрични грами.

Юн Елиш, 1973, 16520 Ю

XF₂ (cur. noem.)

1969

Brems R.E.

XI-80

Diss. Abstr. Int., 1969, B30, 11^o3, 1063-4
(anal.)

Theoretical investigation of the
bond-bond interaction force
constant in XF₂ molecules.

10
(cur. Opperman)

(150000)
CA11970, 72, 122, 150000L

XeF₂

Стереохимия
линейная
конфигур.)

9.19.40.39

3 Д116. Упрощенный подход к вопросам стереохимии неорганических соединений в методе молекулярных орбит. Gavin R. M., Jr. Simplified molecular orbital approach to inorganic stereochemistry. «J. Chem. Educ.», 1969, 46, № 7, 413—422 (англ.)

Сделана попытка объяснить стереохимию соединений непереходных элементов, образующих с лигандами преимущественно σ -связи, на основании энергетич. поведения занятых МО при варьировании геометрич. параметров. МО рассчитываются методом типа Хюккеля (МТХ). Для молекул AB_2 предсказана линейная конфигурация (ЛК) при наличии 4 и 10 (XeF_2 , KrF_2 , JCl_2^- , J_3^-) валентных электронов у А. Однако, для H_2O в зависимости от выбора значения потенциала ионизации в валентном состоянии получается как угловая конфигурация, так и ЛК. Показано, что среди Т-образных конфигураций ClF_2 более устойчивой должна быть конфигурация с углом $FCIF$, меньшим 90° . Для соединений AX_5 с

1969

+8

X

одной неподделенной парой (XeF_5^+ , JF_5) в качестве более энергетически выгодной получена квадратная пирамида с некоторым искажением основания в сторону аксиального заместителя. Для XeF_6 и JF_7 в качестве наиболее стабильной предсказана конфигурация с симметрией C_{3v} . Указана ограниченность подхода, обусловленная применением МТХ для расчета МО, но на основании качественного соответствия более строгим расчетам и эксперим. фактам сделан вывод о возможности использования такой модели для предварительных суждений о стереохимии.

А. П. Клягина

XeF₂

XI 341

1969

Q10186t Chemistry of inert gas compounds. VIII. The ir spectra of xenon fluoride (XeF₂) in different solvents. Meinert, Hasso; Kauschka, Guenther (Humboldt-Univ. Berlin, Berlin, Ger.). *Z. Chem.* 1969, 9(3), 114-15 (Ger). The ir spectrum of XeF₂ in MeNO₂, CCl₄, dioxane, tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), Me₂SO, pyridine, Me₃PO₄, (Me₂N)₃PO, and ClP(O)Ph₂ were recorded. XeF₂ dissolves in the phosphororg. solvents at room temp. without reaction. However, XeF₂ reacts with pyridine, THF, and Me₂SO at room temp. and decomp. in DMF. In XeF₂ solns. of MeNO₂, dioxane, and CCl₄, an asym. band was observed. With increasing donor strength of these solvents and with increasing solvation of XeF₂, the Xe-F bond is weakened and the ir frequency is shifted to lower wave nos.

CJJG

список в
нормативах

C. A. 1969

70.24

XeF₂

расчет
8.

09. 1970.

X/356

1969

1 Д122. 5d-Орбитали ксенона в атомных валентных состояниях и в молекулах XeF₂ и XeCl₂. Mitchell K. A. R. 5d orbitals of xenon in atomic valence states and in the molecules XeF₂ and XeCl₂. «J. Chem. Soc.», 1969, A, № 11, 1637—1644 (англ.)

Оптимизируются энергии для возбужденных конфигураций и валентных состояний ксенона путем варьирования 5s-, 5p- и 5d-атомных волн. ф-ций. Энергии валентных состояний, полученных с помощью тригональных бипирамидальных конфигураций, по наиболее благоприятным оценкам, составляют соответственно 9,35 и 46 эв над основным состоянием. Проведены также не-



12

которые модельные вычисления для молекул XeF_2 и XeCl_2 с помощью метода валентной связи Леннарда—Джонса и др. Показано, что для молекулы XeF_2 стабилизация $5d$ -орбиталей молекулярным окружением может быть достаточно велика. $5d$ -орбитали ксенона стабилизированы и в XeCl_2 , но в меньшей степени, чем в XeF_2 . Полагают также, что $5d$ - и $6s$ -орбитали ксенона существенны для связи в молекулах XeF_4 и XeF_6 . В. С. Л.

De F₂

Kb. xex
micron

C.A. 1969

H. 12

DI 356

1969

53718n 5d Orbitals of Xe in atomic valence states and in the molecules xenon difluoride and xenon dichloride. Mitchell, K. A. R. (Univ. of British Columbia, Vancouver, Can.). *J. Chem. Soc. A* 1969, (11), 1637-44 (Eng). Energies for excited configurations and valence states of Xe are optimized by varying 5s, 5p, and 5d at. orbital exponents. These calcs. show that 5d orbitals are diffuse in d^1 configurations, but are contracted with further promotion to the d levels. It is confirmed that promotion energies to 5d states may be large. For valence states derived with trigonal bipyramidal, octahedral, and pentagonal bipyramidal hybridizations, the most favorable est. are, resp., 9, 35, and 46 ev. above the ground state. Addnl. some model calcs. have been made for XeF_2 and XeCl_2 by use of the extended valence bond method of Hurley, Lennard-Jones, and Pople. The calcs. for XeF_2 suggest that the covalent bond

+1

X

structure F-Xe-F, involving $5d_{\sigma}$ interactions, is energetically more favorable than structures depending on ionic contributions, such as $F-Xe^+F^-$ and $F^-Xe^{2+}F^-$. This confirms that the stabilization of $5d_{\sigma}$ orbitals by mol. environments can be sufficiently large that the $5d$ at. promotion energies are recovered during bond formation. Xe $5d$ orbitals are stabilized in $XeCl_2$, but to a less extent than in XeF_2 . It is expected that $5d$ and $6s$ orbital bonding is important for XeF_4 and XeF_6 .

RCGF

X1 439

1969

XeF₂

10 Б255. Структура XeF₂ в газовой фазе. Riech-
man Sandor, Schreiner Felix. Gas-phase structure
 of XeF₂. «J. Chem. Phys.», 1969, 51, № 6, 2355—2358
 (англ.)

ИК-спектр,
 м.п.,
 структура

Исследован ИК-спектр высокого разрешения газооб-
 разного ($p=4$ мм. Hg) XeF₂ (99% Xe¹³⁶) в области кол.
 ν_3 (544—574 см⁻¹). Из анализа главной полосы ν_3 опре-
 делены молек. постоянные (все в см⁻¹) $\nu_0=560,101 \pm$
 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$, $B_0=0,11350 \pm 8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_3=3,30 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-6}$,
 $D=3,9 \cdot 10^{-8} \pm 1,3 \cdot 10^{-8}$. Из анализа горячей полосы
 $2\nu_2+\nu_3 \leftarrow 2\nu_2$ также определены молек. постоянные (все
 в см⁻¹): $\nu_0=558,664 \pm 3 \cdot 10^{-3}$, $B_0 10' = 0,11334 \pm 9 \cdot 10^{-5}$,
 $\alpha_3=3,31 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-6}$, $D=2,2 \cdot 10^{-8} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$. Из рас-
 стояний между центрами полос ν_3 и $\nu_3+\nu_2 \leftarrow \nu_2$ опреде-
 лена постоянная $X_{23}=-1,44$ см⁻¹. Из постоянной B_0 опре-
 делена длина связи $r_{\text{Xe-F}}=1,9773 \pm 0,0015$ А.

А. Александров

X. 1970. 10

XI 439

1969

XeF₂

(107145u) Gas-phase structure of xenon difluoride. Reichman, Sandor; Schreiner, Felix (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.). *J. Chem. Phys.* 1969, 51(6), 2355-8 (Eng). The ν_3 region of the spectrum of XeF₂ at 560 cm.⁻¹ was studied under high resolu. The anal. of the band gives $\nu_0 = 560.101$, $B_0 = 0.11350$, $\alpha_3 = 3.31 \times 10^{-4}$, and $X_{23} = -1.44$ cm.⁻¹ The Xe-F bond length obtained from B_0 is $1.977_3 \pm 0.0015$ A. RCJQ

Vi

Bo

d

C.A. 1969. H. 22

~~12~~ 12 1969

S Fe } (средней группы)
1/2 Fe }

VII-3748 6

н. н. (MoF₄, WF₄, UF₄, PuF₄)

Трунов Ю.Н., Татари Н.Н.,

Ис. физ. химии, 1969, 43, 44, 836-84

Описанный метод измерения эррел-
пекских колебательных и вращательных
характеристик молекул в жидкой фазе
получен из раскр. в пределах 10%
Рис. 4, 1969, 85-114

10 (9)

S₂ (mod. noct.) 12 14 1980
XeF₂, COS (pomomy) XI-643

Briggs A. G., Kemp R. Y.; Batt D.;
Holloway J. H.

Spectrochim. Acta, 1970, A26, № 2,
415-18 (Amst.)

Flash photolysis of xenon difluoride,
carbon disulfide, and
nitrogen trioxide.

10 (D) 8 CH 1970, 72, 126, 138298W

N 72

1970

XeF₂

(1)

- 116452q High-resolution He I and He II photoelectron spectra of xenon difluoride. Brundle, Christopher R.; Robin, Melvin B.; Jones, Gordon Robert (Bell Teleph. Labs., Inc., Murray Hill, N.J.). *J. Chem. Phys.* 1970, 52(7), 3383-6 (Eng).
- The vertical ionization potentials (I.P.'s) of the 1st 8 ionizations in the XeF₂ mol. have been detd., and they compare favorably with the results of Gaussian-type orbital calcs. The 1st 2 ionic states of XeF₂ are the $^2\Pi_{3/2}$ (12.42 eV) and $^2\Pi_{1/2}$ (12.89 eV) spin-orbit components formed by ionization from the highest-filled π -orbital ($5\pi_u$). As judged by the vibronic structure of the transitions, the 2 upper states are linear, with Xe-F distances very much like those of the ground state. The 5th (15.60 eV) and 6th (16.00 eV) I.P.'s similarly involve the ejection of an electron from the $4\pi_u$ orbitals, and thus they are sep'd. by the action of spin-orbit coupling. Substitution of He II α -excitation

C.A. 1970. 72. 22

(40.82 eV) for the He I α excitation (21.21 eV) results in both the addnl. ionization of electrons from the $9\sigma_g$ MO (22.5 eV), and a drastic change in the relative intensities of certain peaks in the lower I.P. region. Rydberg bands in the optical spectrum of XeF_2 can be correlated with those of the photoelectron spectrum, yielding assignments in essential agreement with those given by earlier workers. The work with the He II resonance line is described in some detail because a description of its use in photoelectron spectroscopy has not previously appeared in the literature.

RCJQ

XI 72

1970

XeF₂

18 Б121. Фотоэлектронные спектры He I и He II высокого разрешения дифторксенона. Brundle C. R., Robin M. B., Jones G. R. High-resolution He I and He II photoelectron spectra of xenon difluoride. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 7, 3383—3386 (англ.)

У: Определены первые восемь ионизац. потенциалов (ИП) молекулы XeF₂ и проведено их сравнение с результатами расчетов орбиталей в гауссовском приближении. Первые два ионные состояния, отнесенные к спин-орбитализация электронов с 9σ_g молек. орбитали (22,5 эв) и образуются при ионизации с высшей заполненной π-орбитали (5 π_u). Из вибронной структуры переходов установлено, что след. более высокие переходы линейны относительно расстояния Xe—F и аналогичны основному

X. 1970. 18

состоянию. Пятый и шестой ИП (15,60 и 16,00 эв) возникают за счет удаления электрона с $4\pi_u$ -орбитали, а расстояние между ними соответствует спин-орбитальному расщеплению. При замене возбуждения He II α (40,82 эв) на He I α (21,21 эв) наблюдались дополнительная ионизация электронов с $9\sigma_g$ молек. орбитали (22,5 эв) и заметное изменение относит. интенсивностей в более низкой области ИП. Проведено сопоставление полученных данных с полосами серии Ридберга в оптич. спектре XeF₂. О. Г. Гаркуша

XeF_2

XI 72

1970

ФЭ -
спектр
у

19 Д242. Фотоэлектронный спектр высокого разрешения дифторида ксенона, полученный с линиями HeI и HeII. Brundle C. R., Robin M. B., Jones G. R. High-resolution He I and He II photoelectron spectra of xenon difluoride. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 7, 3383—3386 (англ.)

Исследован фотоэлектронный спектр молекулы XeF_2 , полученный с линиями HeI (21,22 эВ) и HeII (40,82 эВ). Измерены вертикальные потенциалы ионизации 8 уровней XeF_2 . Методом самосогласованных МО ЛКАО с

Ф. 1970. 90

гауссовским базисом выполнен расчет потенциалов ионизации XeF_2 . Путем сопоставления результатов расчета и эксперимента дано отнесение наблюдаемых линий к уровням XeF_2 . Первые 2 линии при 12,42 и 12,89 эв отнесены к подуровням $^2\Pi_{3/2}$ и $^2\Pi_{1/2}$ уровня $5\Pi_u$, расщепленного вследствие спин-орбитального взаимодействия. Последующие 2 линии при 13,65 и 14,35 эв отнесены к уровням $10\sigma_g$ и $3\pi_g$ соответственно, показав, что молекула XeF_2 в этих состояниях имеет линейную конфигурацию. Линии при 15,60 и 16,00 эв отнесены к подуровням уровня $4\pi_u$. При возбуждении спектра линией HeII появляется еще одна линия при 22,5 эв и сильно изменяются относительные интенсивности других линий. Результаты полностью согласуются с литературными данными по оптич. спектру XeF_2 .

М. Р. Алиев

XeF_2^+
 XeF_2^-

XI-874

1970

5 Д245. Фотоэлектронный спектр молекулы XeF_2 .
Brehm Burkhard, Menzinger Michael, Zotti
Christian. The photo-electron spectrum of XeF_2 . «Can.
J. Chem.», 1970, 48, № 20, 3193—3196 (англ.)

Получен фотоэлектронный спектр молекулы XeF_2 с разрешением 10 мэв при фотоионизации резонансной линией HeI 584 Å. Зарегистрированы шесть электронных состояний молекулярного иона XeF_2^+ и определены адиабатические и вертикальные потенциалы ионизации, а также относит. вероятности фотоионизации в эти состояния. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретически предсказываемыми при использовании метода ЛКАО МО. Библи. 12. В. Александров

J, Ei

Ф. 1971. 5Д

XeF_2

XeF_2^+

E_i

XI-874

1970

9 Б117. Фотоэлектронный спектр XeF_2 . Brehm Burkhard, Menzinger Michael, Zorn Christian. The photo — electron spectrum of XeF_2 . «Can. J. Chem.», 1970, 48, № 20, 3193—3196 (англ.)

В области энергий 11—20 эв изучен фотоэлектронный спектр XeF_2 при возбуждении резонансным излучением

He 584 А. Получена прямая информация об энергии шести низколежащих электронных состояний иона XeF_2^+ . Полученные значения для адиабатич. и вертикальных ионизац. потенциалов и относит. вероятностей ионизаций сопоставляются с теоретически предсказанными данными. Проведена классификация состояний, наблюдавшихся в спектре, на основе теории МО ЛКАО. О. Г. Гаркуша

X. 1971. 9

XeF₂⁺

XI-874

1970

Y

XeF₂

chernip

8041n Photoelectron spectrum of XeF₂ [xenon difluoride].
Brehm, Burkhard; Menzinger, Michael; Zorn, Christian (Phys.
Inst., Univ. Freiburg, Freiburg/Br., Ger.). *Can. J. Chem.*
1970, 48(20), 3193-6 (Eng). Six electronic states of XeF₂⁺
have been found in the photoelectron spectrum of XeF₂. The
adiabatic ionization potentials, vertical ionization potentials,
and relative ionization probabilities for these states are com-
pared with theoretical predictions and an attempt is made to
assign the states in terms of MO. RCCM

C.P. 1971. 74. 2

XeF₂

XI 130

1970

18 B29. Связь в XeF₂. Catton R. C., Mitchell K. A. R. The bonding in XeF₂. «Chem. Commun», 1970, № 7, 457—458 (англ.)

Произведен расчет молекулы XeF₂ методом валентных связей (ВС) с учетом 4 структур: 1) F—Xe—F, 2) F—Xe⁺F⁻ и F—Xe⁺—F, 3) F—Xe²⁺F⁻, в к-рых связи образованы *pd* гибридными АО Xe и 4) структуры, в к-рой связи образованы только 5 *p_z* АО Xe. Для АО использовались СТО с фиксированными экспонентами (кроме 5 *d_{z²}*—АО Xe). За начало отсчета энергий принят остов F⁺Xe⁴⁺F⁺ для всех структур. Интегралы межэлектронного отталкивания упрощались по методу Малликена и связями π -типа пренебрегали. 2*p* σ -АО атомов F ортогонализировались к 5 *d_{z²}*—АО Xe и друг к другу. Вводился па-

расчет
молекулы

X. 1970. 18529

раметр, передающий ионный характер связей Хе—F, найденный путем минимизации энергии, равным 0,52. Оптимизированная экспонента $5d_{z^2}$ -АО равна 2,07. Приведены энергии всех валентных структур и их вклады, составляющие соотв. 38,9%; 29,7%; 15,1% и 16,2%, что указывает на значит. роль структур с участием $5d_{z^2}$ -АО Хе (1 и 2). Результирующая функция с учетом конфигурац. взаимодействия сравнительно близка к модели с локализованными связями, к-рая вносит 71% в полную функцию.

М. Дяткина

XeF_2

Catton R.C.

1970

кв. мех.
расчет
сп-ра

Mitchell K.A.R.

Can. J. Chem. 1970,
48(17), 2695-2701

788 IX

● $(\text{Cu. ArF}_2)_{\text{III}}$

XeF_2

XI 2602

1971

2 Б20. Исследование ряда XeF_n ($n=2,4,6$) методом амосогласованного поля. Basch Harold, Moskowitz J. W., Hollister C., Hankin D. Self-consistent-field study of the series XeF_n , $n=2,4,6$. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 4, 1922—1933 (англ.)

Проведен расчет МО XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 полным методом МО ССП Рутана с базисом из ГФ: для Xe 1s линейная комбинация (ЛК) из 6 ГФ, для 2s и 3s из 3 ГФ, для 4s из 2 ГФ и для 5s из 3 ГФ, для 2p из 4 ГФ, для 3p и 4p из 3 ГФ, для 5p из 3 ГФ, для 3d из 4 ГФ, для 4d из 3 ГФ; для F 1s из 5 ГФ, для 2s из 3 ГФ и для 2p из 4 ГФ, причем эти АО проверены путем расчета орбитальных и полных энергий атомов. Приведены орбитальные энергии всех исследованных систем и состав валентных МО. Без учета энергии корреляции все фториды Xe нестабильны в отношении диссоциации на ато-

расчет

Do

м.н.

X-1972.2

+2



мы. Проведен анализ заселенностей по Малликену. Эффективные заряды на атомах Хе оценены в +1,304; +2,455 и +3,458 для XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 при сравнительно постоянном заряде на F (—0,652; —0,614 и —0,576). Приведены заселенности отдельных АО и заселенности перекрывания. Обсуждены причины расхождений между вычисленными эффективными зарядами и величинами, оцененными на основании физ.-хим. исследований (ЯМР, ЯГР, ЭПР и т. п.). Найденные заселенности перекрывания отрицательны, но убывают в рассмотренном ряду по абс. величине. При этом верхние заполненные МО являются разрыхляющими, а не несвязывающими, как полагали ранее. Результаты расчета использованы для детальной интерпретации фотоэлектронных и оптических спектров фторидов ксенона. Приведены вычисленные значения нек-рых одноэлектронных св-в молекул: средних значений g^2 , тензора диамагнитного экранирования ядер Хе и F, квадрупольного момента XeF_2 и XeF_4 , компонент градиента поля у ядер. М. Дяткина

XeF₂,
XeF₄
XeF₆

y

III

Berkowitz J.
at all

1971

J. Phys. Chem. 1971, 75,
1461-71

(See XeF₄) I

XeF_2
 XeF_2^+

XI 2603

1971

2 Б21. Фотоэлектронные спектры, возбужденные линиями He I и He II и электронное строение XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . Brundle C. R., Jones G. R., Basch H. He I and He II photoelectron spectra, and the electronic structures of XeF_2 , XeF_4 , and XeF_6 . «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 3, 1098—1104 (англ.)

Электр.
стр.-це

Получены фотоэлектронные спектры XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 с высоким разрешением при использовании излучения He I и He II. Приведены найденные адиабатич. и вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) XeF_4 и XeF_6 до 28 эв (данные для XeF_2 см. J. Chem. Phys. 1970, 52, 3383). Опытные данные сопоставлены с вычисленными

X. 1972. 2

+2



орбитальными энергиями (см. пред. реф.), умноженными на 0,92 (фактор, к-рый по мнению авторов, исправляет приближения теоремы Купменса). При этом дано след. отнесение найденных вертикальных ПИ к ионизации с МО: XeF_4 13,1 эв ($10 a_{1g}$), 13,4 ($5a_{1g}$), 14,5 ($5b_{1g}$), 15,1 ($1 a_{2g}$), 15,4 ($7e_u$), 15,8 ($1b_{2u}$), 16,0 ($3e_g$), 16,3 ($3b_{2g}$), 17,9 ($4a_{2u}$), 18,4? ($6e_u$), 19,8 ($9a_{1g}$); XeF_6 12,5 эв ($8a_{1g}$), 15,2 ($5e_g$), 16,0 ($1t_{1g}$), 16,5 ($7t_{2u}$), 17,1 ($1t_{2u}$), 17,7 ($3t_{2g}$), 20,0 ($6t_{1u}$), 21,0 ($7a_{1g}$) (отнесение МО для симметрии O_h). Указаны возможные недостоверности нек-рых из этих отнесений. Согласно расчетных данных с опытом намного лучше, чем для результатов расчетов с помощью полуэмпирич. методов.

М. Дяткина

XeF_2 ,
 XeF_4 , XeF_6

XI 2603

1971

2 Д457. Фотоэлектронные спектры [при возбуждении линиями] HeI и HeII и электронная структура XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . Brundle C. R., Jones G. R., Basch H. HeI and HeII photoelectron spectra and the electronic structures of XeF_2 , XeF_4 and XeF_6 . «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 3, 1098—1104 (англ.)

у

По фотоэлектронным спектрам высокого разрешения измерены ионизационные потенциалы XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 в области до 28 эВ. Полученные результаты использованы совместно с энергиями орбиталей, рассчитанными методом самосогласованных МО, для отождествления структуры электронных орбиталей этих молекул. Приведена диаграмма корреляции рассчитанных и наблюдаемых потенциалов ионизации фторидов ксенона. Совпадение между экспериментом и расчетами хорошее. Библ. 21.

И. Дворников

ф. 1972. 22

XeF₂

XI 1844

1971

27914h Raman spectra for xenon difluoride, xenon tetrafluoride, and xenon tetrafluoride oxide. Tsao, Peter; Cobb, Carlee C.; Claassen, Howard H. (Chem. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, Ill.). *J. Chem. Phys.* 1971, 54(12), 5247-53 (Eng). Raman spectra of the vapor phase have been obsd. for XeF₂, XeF₄, and XeOF₄. These, together with published ir spectra, provide vapor values for all but one of the 19 vibrational frequencies of these 3 mols. Normal coordinates and force consts. are detd. in terms of the orbital valency force field model, including repulsions between lone-pair electrons and F atoms.

Vi.
Chem. No. 1
Raman-
spectra

C.A. 1971 754.

XeF₂ ;

XeF₄

ш. н.

т. ф.

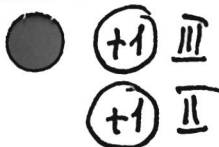
+2

XI 1844

1971

23 B226. Спектры комбинационного рассеяния в газовой фазе XeF₂, XeF₄ и XeOF₄, и расчет силовых постоянных. Tsao Peter, Cobb Carlee C., Claassen Howard H. Raman spectra for XeF₂, XeF₄, and XeOF₄ vapors, and force constant calculations. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, № 12, 5247—5253 (англ.)

Используя в кач-ве источника возбуждения криптон-ионный лазер, получены спектры КР в газовой фазе XeF₂ (I), XeF₄ (II) и XeOF₄ (III) при $P=1$ атм и т-рах 90—100°. Для молекул I—III проведено отнесение основных колебаний. Для молекулы II рассчитана стандартная энтропия газа (324 дж·град⁻¹·моль). Выполнен расчет нормальных колебаний молекул I—III в приближении модели орбитального валентного силового поля



X. 1971. 23



Юри—Бредли, включающего взаимодействие между свободной парой электронов и атомами фтора и взаимодействие между атомами кислорода и фтора. Показано, что приближение, согласно к-рому силовые постоянные Юри—Бредли связаны между собой соотношением $F = -10F'$, являющимся хорошим приближением для учета взаимодействия между атомами фтора, не является справедливым в случае учета взаимодействия свободная пара электронов — атом фтора и атомы кислород — фтор. Для молекул II и III приведены относит. смещения от положения равновесия в декартовых координатах и корiolисовы ζ -постоянные, рассчитанные для вырожденных колебаний.

А. П. Курбакова

XeF₂

1972

18 Б23. Комбинированный метод определения симметрии молекул XeF₂, KrF₂ и JCl₂⁻. Андреев Ст. Комбинировано разглеждане симетрията на XeF₂, KrF₂ и JCl₂⁻. «Годишн. Висш. хим.-технол. ин-т — София», 1968(1972), 15, № 5, 145—156 (болг.; рез. рус., англ.)

Показано, что в рамках метода максим. перекрывания для геометрич. конфигураций молекул XeF₂, KrF₂ и JCl₂⁻, принадлежащих к двум различным точечным группам симметрии $D_{\infty h}$ и C_{2v} (90°), величины перекрывания оказываются эквивалентными. В этом случае для установления истинной геометрии полезно использовать комбинированный метод, согласно к-рому из двух возможных молек. конфигураций с одинаковыми значениями максим. суммарного перекрывания валентных орбит лигандов и гибридных орбит центрального атома наиболее вероятной считается та, которая удовлетворяет условию миним. отталкивания связывающих (валентных) и неподеленных электронных пар. Для рассмотрен-

(+2)

✗

(+1) структура общ.

X. 1973

N 78

ных молекул, согласно комбинированному методу, более вероятной представляется конфигурация с симметрией $D_{\infty h}$. Ю. Удачин

XeF₂

1973

118589h Combination treatment of the molecular symmetry of xenon difluoride, krypton difluoride, and iodine dichloride ion. Andreev, S. (Bulg.). *God. Vissh. Khimikotekhnol. Inst., Sofia* 1968 (Pub. 1972), 15(5), 145-56 (Bulg). The mol. symmetry in XeF₂, KrF₂ and ICl₂⁻ was treated by a method combining the Sidgwick-Powell approach (1940) and the max. overlap method (Volkov, et al., 1963); in such cases, the Sidgwick-Powell approach gave unreliable results. The calcns. indicated that roughly the same overlap was obtained by assuming $D_{\infty h}$ and $C_{2v}(90^\circ)$ symmetries and that greater overlap was obtained in the case of $C_{2v}(120^\circ)$ symmetry. T. Ordentlich

Empyret.

C. A. 1973, 79 N 20

(+2)



X/ 3358

1973

XeF₂XeF₄

Спектр

(14 Б158.) Спектры фторидов ксенона XeF_2 и XeF_4 в дальней ультрафиолетовой области. Comes F. J., Haensel R., Nielsen U., Schwarz W. H. E. Spectra of the xenon fluorides XeF_2 and XeF_4 in the far uv region. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 2, 516—529 (англ.)

В спектральной области 50—160 эв получены спектры поглощения XeF_2 и XeF_4 в газовой фазе и крист. состоянии (80° K). Спектры получены на установке с использованием 7,5 Гэв электронного синхротрона в кач-ве источника излучения, что позволило измерить форму линий поглощения в области 61—73 эв, предсказываемые полуэмпирич. расчетами на основе одно-центральной — одноэлектронной модели. На основании полученных результатов и сопоставления их с данными расчетов проведено отнесение наблюдавшихся линий к

X. 1973 N 14

переходам из $4d$ и $4p$ атомных орбиталей Хе на $5p$, $6d$, $6p$ и $7p$ уровни. Обнаружено, что спин-орбитальное расщепление молекулярного $4d$ уровня немногим отличается от случая свободного атома. Впервые измерены расщепления внутренних уровней ксенона в поле лигандов, а также определены спин-орбитальные расщепления и расщепления в поле лигандов высших уровней. Установлено, что общая структура спектров XeF_2 и XeF_4 в газовой и тв. фазах практически идентична; что переход $4d \rightarrow 5p$ в XeF_4 соответствует динамич. эффекту Яна — Теллера и что в случае отвердевших газов линии поглощения, соотв-щие переходам Ридберга сильно размыты.

О. Г. Гаркуша

XeF₂

XeF₄

XI 3358

1973

6 Д292. Спектры фторидов ксенона XeF₂ и XeF₄ в далекой УФ-области. Comes F. J., Haense I. R., Nielsen U., Schwarz W. H. E. Spectra of the xenon fluorides XeF₂ and XeF₄ in the far uv region. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 2, 516—529 (англ.)

(Vi) В области 50—160 эв исследованы спектры поглощения газообразных и твердых XeF₂ и XeF₄. Линии поглощения в области 61—73 эв отнесены к переходам с 4d- и 4p-подоболочек Xe на уровни «5p», 6s, 6p, 7p. Спин-орбитальное расщепление молекулярного уровня 4d почти равно расщеплению для свободного атома. Наблюдалось расщепление уровней в поле лигандов. В переходе 4d—«5p» в XeF₄ проявляется динамич. эффект Яна—Теллера. Линии поглощения ридберговских переходов сильно уширяются в спектрах твердых газов.

Ф. 1973. № 6

XeF_2

1973

13 Б98. Фотоэлектронные спектры XeF_2 и KrF_2 с возбуждением He-II. DeKock R. L. He II photoelectron spectra of XeF_2 and KrF_2 . «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 3, 1267—1268 (англ.)

(ϵ_i) Малоинтенсивные широкие полосы фотоэлектронного спектра XeF_2 и KrF_2 с энергией в районе 22 и 23 эв (РЖХим, 1970, 18Б121; 1972, 24Б149) ранее отнесены к МО $9\sigma_g$ и $7\sigma_g$ XeF_2 и соотв. KrF_2 . Оценка потенциалов ионизации этих орбиталей по атомным орбитальным энергиям 5s-уровней и 4s-уровней Kr, связывающим и разрыхляющим вкладам 2p- и 2s-АО F, электростатич. Пт отрицательно заряженных атомов F показала, что энергия МО $9\sigma_g$ в XeF_2 и МО $7\sigma_g$ в KrF_2 равны соотв. ~27 и 30,5 эв. Сравнения Пт ионизации аналогичных

х. 1973. № 13

(+)



МО в ряде фторидов элементов 2- и 3-го периодов с энергиями соответствующих АО подтверждают проведенные оценки. Поэтому рассматриваемые полосы фотоэлектронного спектра интерпретируются как результат взаимодействия конфигурации, полученной при ионизации одного электрона, с конфигурацией, соответствующей многоэлектронному возбуждению.

В. И. Нефедов

XeF_2

KrF_2

1973

7 Д321. Не II-фотоэлектронные спектры XeF_2 и KrF_2 . DeKock R. L. He II photoelectron spectra of XeF_2 and KrF_2 . «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 3, 1267—1268 (англ.)

С целью интерпретации Не II-фотоэлектронных спектров XeF_2 (I) и KrF_2 (II) вблизи 22 и 23 эв проведено рассмотрение факторов, влияющих на стабилизацию и дестабилизацию орбиталей $\text{Xe}5s$ и $\text{Kr}4s$ при образовании I и II. Показано, что преобладающими являются стабилизирующие факторы, смещающие молекулярные орбитали, которым ранее приписывались наблюдаемые спектры, за границы области их регистрации. Сделана попытка интерпретации наблюдаемых спектров на основе рассмотрения наблюдаемых электронных состояний XeF_2 с учетом конфигурационного взаимодействия.

П. Ш.

ф. 3и.
спектр

ф. 1973 № 7

XeF_2

Nakatsugi Hiroshi

1973

"J. Amer. Chem. Soc."

геом.
структ.

1973, 95, N2, 354-61.

"френиа масену в основн.
и возб. состояниях"

● (см BeH_2 ; III)

XeF^+ , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , X14327 1974
(кв. мех. расчет).

Гаркин О.П., Соловьев А.Е., Зыбин
А.С., Киселев Н.М.,

Же. структурн. химия, 1974, 15
(3), 539-46

Расчет электронной структуры
соединений галогенов и их ртутьных
газов методом

SCF LCAO MO.
(MO LCAO CCP)

С.А. 1974. 81 N18 111615w

140

(Ф)

XeF_2

XI 4439

1974

22 Б36. Волновые функции для описания 4-электронной 3-центральной связи. Harcourt Richard D., Harcourt Alison. Wavefunctions for «4-electron, 3-centre» bonding units. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1974, Part 2, 70, № 4, 743—757 (англ.)

Проанализировано электронное строение электронно-избыточных систем путем модельного рассмотрения фрагмента, описываемого трехцентральной 4-электронной связью. Сопоставлены различные волновые функции, представляющие подобную связь (МО, ВС, неспаренных пространственных МО, функция повышенной валентности и т. д.). Проведены модельные расчеты XeF_2 , C_3H_5^- , NO_2^- , HCO_2^- .

По резюме

расчет

эл. строен.

ж. 1974. № 23

(73) X

Ne F₂

Howard Wilmont F. 1974

(Vi)

5864-5885

J. Am. Chem Soc 1974,
96(26) 7864-8 (eng)

(see Kr F₂; III)

XeF_2

3 Б30. Релятивистские волновые функции молекулы XeF_2 . Rosén A., Ellis D. E. Relativistic molecular wavefunctions: XeF_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1974, 27, № 4, 595—599 (англ.)

Дискретный вариационный метод (ДВМ), развитый ранее для нерелятивистского гамильтониана Хартри — Фока — Слейтера (ХФС), расширен на случай гамильтониана Дирака со слейтеровским обменным потенциалом (ДС). Проведен расчет ДВМ линейной молекулы XeF_2 как с гамильтонианом ХФС, так и с ДС (значение обменного параметра α выбрано равным 0,70). Миним. базис численных четырехкомпонентных волновых функций получен из атомных волновых функций ДС. Расчет выполнен без самосогласования, но уровни, вычисленные с применением концепции переходного состояния, согласуются с

 $(m, n; \epsilon_i)$

X14302

эксперим. значениями вертикальных ПИ значительно лучше (отклонение < 2 эв для всех валентных уровней), чем результаты неэмпирич. расчета методом МО ЛКАО ССП в гауссовом базисе. Оба расчета ДВМ дают близкие результаты — разница орбитальных энергий в большинстве случаев не превышает 0,5 эв. Полученные в релятивистском расчете значения спин-орбитального расщепления составили 0,8 эв для уровня $5p_{1/2}$ (эксперим. значение 0,5 эв, для $5p$ -уровня свободного атома Хе — 1,5 эв) и 0,15 эв (0,4 эв) для уровня $4p_{1/2}$. Энергии первых разрешенных переходов получены равными 7,4 и 8,4 эв (эксперимент — 5,3 и 7,9 эв). Эти отклонения от эксперимента объясняются тем, что расчет проведен без самосогласования.

М. Гофман

хв.
оп

XeF₂

молекуляр.
волн. ф-ции

XI 43 02

ф. 1975
N 1

№ 1 Д139. Релятивистские молекулярные волновые функции: XeF₂. Rosén A., Ellis D. E. Relativistic molecular wavefunctions: XeF₂. «Chem. Phys. Lett.», 1974, № 4, 595—599 (англ.)

Дискретным вариационным методом проведен расчет релятив. значений вертикальных энергий ионизации молекулы XeF₂ при $R(\text{Xe}-\text{F})=2,00 \text{ \AA}$. Пробная волн. ф-ция представлялась в виде линейной комбинации ф-ций $\chi_i(r)$ — симметризованных комбинаций 4-компонентных ф-ций, центрированных на каждом атоме. Вычисление молекулярных интегралов $H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle$ с гамильтонианом Дирака H проведено численным интегрированием, причем значения $\chi_j(r)$ в узлах сетки получены интерполяцией табулированных атомных ф-ций. Потенциал в H записан в приближении метода типа ССП Ха. Приведены значения орбитальных энергий валентной оболочки, вычисленные как в релятив., так и нерелятив. вариантах метода и дано их сравнение с эксперим. величинами вертикальных энергий ионизации. Наилучшее согласие с эксперим. величинами достигнуто при введении «переходных состояний», отличающихся от обычных состояний тем, что число заполнения орбитали, с которой происходит ионизация, принимается равным 1/2.

Н. Ф. Степанов

144

2564

отмеч

XeF₂

XI 4302 Summer 2564

1974

kb. max.
fraction.

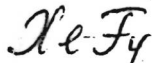
129091g Relativistic molecular wave functions. Xenon difluoride. Rosen, A.; Ellis, D. E. (Dep. Mater. Sci., Northwest. Univ., Evanston, Ill.). *Chem. Phys. Lett.* 1974, 27(4), 595-9 (Eng). A new method is presented to calc. binding energies and eigenfunctions for mols. by using the relativistic Dirac Hamiltonian. A numerical basis set of 4 component wave functions was obtained from atom-like Dirac-Slater wave functions. A discrete variational method was developed and applied to the linear XeF₂ mol.

C.A. 1974 81. N20



XI-4583

1974



✓ 37004y Xenon-129 NMR spectra of xenon compounds. I. Simple xenon derivatives. Seppelt, K.; Rupp, H. H. (Anorg.-Chem. Inst., Univ. Heidelberg, Heidelberg, Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 409(3), 331-7 (Ger). In the study of the ^{129}Xe -NMR spectra of simple Xe compds., the spectra of Xe, XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 , and XeO_3 were found to agree with the known structures whereas XeF_6 was found as Xe_4F_{24} in inert soln. at low temps. The coupling consts. vary between 330 Hz for Xe_2F_{24} and 5550 Hz for XeF_2 .

дз. маш.

резонанс, стрел.

О. А. 1975, 22, v6

Хе F₂

11 Б60. Электронная корреляция и устойчивость дифторида ксенона. Bagus Paul S., Liu Bowen, Liskow Dean H., Schaefer Henry F., III. Electron correlation and the reality of xenon difluoride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1975, 97, № 25, 7216—7219 (англ.)

1975

Энергия
диссоц.
кв. ик.
расч.

С целью выяснения возможностей определения энергии диссоциации молекул типа ХеF₂ теор. методами, выполнен неэмпирич. расчет электронного строения этой молекулы. В кач-ве базиса использован набор функций слейтеровского типа, близкий к двухэкспонентному базисному набору с включением поляризац. функций 5 d и 4 f для Хе и 3 d и 4 f для F. Исследованы 4 типа волновых функций, отличающихся разным числом учитываемых конфигураций: 1) 2-конфигурац. функция, к-рая при $R \rightarrow \infty$ переходит в три функции ССП атомов F, Хе, F; 2) 8-конфигурац. функция, к-рая включает возбужденные конфигурации, образующиеся при переносе электронных пар со всех заполненных МО валентной оболочки на единственную вакантную МО 7 σ_u ; 3) волновая функция 1-го порядка (РЖХим, 1973, 5Б24), включающая кроме описанных выше все конфигурации, где только один электрон может занимать МО, расположенные за пределами валентной оболочки (всего 992 конфигурации); 4) наиболее пол-

0976
3760
011

X 1976
N 11

ная 1234-конфигурац. волновая функция, в к-рой по сравнению с функцией 3 добавлены конфигурации, возникающие от двойных возбуждений электронов с МО 10 σ_g (одноконфигурац. волновая функция ССП вообще не рассматривалась). Для всех типов волновых функ-

ций построены потенциальные кривые, определены равновесные расстояния, энергии диссоциации, для 2-конфигурац. функции приведены энергии и состав МО (по данным анализа заселенностей) при $R=3,8$ ат. ед. Потенциальная кривая, полученная с 2-конфигурац. функцией имеет минимум и максимум, однако минимум расположен выше, чем суммарная энергия изолированных атомов; более полные многоконфигурац. функции 3 и 4 приводят к энергиям диссоциации 1,97 и 2,14 эв, соответственно, что составляет 71 и 77% от эксперим. значения (2,78 эв). Все четыре волновые функции хорошо воспроизводят равновесную длину связи Хе—F. Как и в случае KrF_2 , хим. связь в XeF_2 при расстояниях, близких к равновесным, лучше всего описывается моделью Коулсона ($FXe+F \rightleftharpoons F-Xe+F$). Суммарная заселенность 5d-АО Хе составляет $\sim 0,26$, 4f-АО $\sim 0,04$ и на этом основании сделан вывод, что d-АО в молекуле XeF_2 играют роль поляризац. функций, а не реальных вакантных d-АО Хе.

Н. М. Клименко

much 3760

1975

XeF₂

Do, min.

C.R. 1976. 84
N 2

484: 9130j Electron correlation and the reality of xenon difluoride. Bagus, Paul S.; Liu, Bowen; Liskow, Dean H.; Schaefer, Henry F., III (Res. Lab., IBM, San Jose, Calif.). *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97(25), 7216-19 (Eng). The electronic structure of XeF₂ was studied using ab initio theor. methods. The primary goal was to det. whether current theor. methods are capable of yielding a reasonable value of the dissocn. energy of XeF₂. A Slater function basis set of slightly better than "double ζ polarization" quality was employed. Four different types of wave functions were investigated: 2-configuration SCF, full valence CI, the 1st order wave function, and a larger 1234 configuration wave function including all double excitation from 10 σ_g orbital. Although the TCSCF symmetric stretching potential curve has both a min. and max., the min. lies above the comparable energy of sepd. Xe + 2F. However, the 2 most complete wave functions predict dissocn. energies of 1.97 and 2.14 eV, in qual. agreement with expt., 2.78 eV. All 4 wave functions provide good predictions of the Xe-F equil. bond distance. As was the case for KrF₂, the bonding in XeF₂ is found to conform quite closely to Coulson's model F⁻ Xe⁺ F⁻ $\approx$ F⁻ Xe⁺ F near the equil. geometry. The role of the "outer orbitals" 5d and 4f appear to be a quant. rather than a qual. one.

XeF_2 (parent m.n), Do) 1975

Bagus P. S., Liu B, Lisrow D. H.,
Schaefer H. F.; III,
J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, v25,
7216-7219 (aur).

Electron correlation and the reactivity of xenon difluoride.

Puqy, 1976, 5D165 10 (9)

1975

XeF₂

5 Д165. Электронная корреляция и реальность дифторида ксенона. Bagus Paul S., Liu Bowen, Liskow Dean H., Schaefer Henry F., III. Electron correlation and the reality of xenon difluoride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1975, 97, № 25, 7216—7219 (англ.)

кв. мет.
расчет.

Проведен неэмпирич. расчет электронной структуры и свойств молекулы XeF₂. В расчете использовано 4 различных приближения: приближение ССП с двухконфигурац. ф-цией; конфигурац. взаимодействие (КВ) с включением всех валентных конфигураций, КВ с включением лишь одновозбужденных орбиталей и полное КВ, включавшее 1234 конфигурации. Базис

ф. 1976 N 5

состоял из 95 слэтеровских ф-ций s -, p -, d - и f -типов. Во всех приближениях построены потенц. кривые симметричной диссоциации XeF_2 на $\text{Xe} + 2\text{F}$. В случае использования двухконфигурац. ф-ции и метода ССП полученная потенц. кривая не предсказывает существования термодинамического стабильного состояния молекулы дифторида ксенона. Более точный расчет в приближении КВ дает связанное состояние с энергией диссоциации 2,14 эв, что хорошо согласуется с эксперим. значением 2,78 эв. Обсуждена также природа химич. связи в молекуле XeF_2 на основе выполненного по Малликену анализа заселенностей.

Б. И. Жилинский

XeF_2

1975

5 Г633. Синтез XeF_2 в импульсном разряде высокого давления. Legasov V. A., Orlinsky D. V.
Synthesis of XeF_2 by a high pressure pulsed discharge.
«Proc. 12th Int. Conf. Phenomena Ionized Gas., Eindhoven, 1975. Part 1. Contr. pap.» Amsterdam e. a., 1975, 205 (англ.)

Синтез
в разряде

Газообразные Xe и F_2 синтезировались в цилиндрической разрядной камере (диаметр 15, высота 6 см), выполненной в виде трех-электродного разрядника. Давление смеси F_2 и Xe не превышало 20 атм. Амплитуда разрядного тока 50 ка, частота изменения тока 70 кгц. При разряде в течение первой микросекунды скорость ударной волны $7 \cdot 10^4$ см/сек, что соответствует т-ре газа непосредственно за ее фронтом 1000°K и приводит к протеканию реакции синтеза. Разряд инициирует реакцию при давлении смеси в камере более 6 атм. А. В. Т.

Ф. 1977. N 5

XeF₂

omnuck 4913

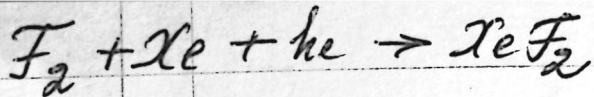
1976

Andrews Lester

(сметров.
абс. мод.)

Appl. Spectrosc. Rev. 1976,
11, N1, 125-61.

(см. OF, III)



1976

85:134149u Problem of the quantum yield of xenon difluoride. Artyukhov, A. A.; Legasov, V. A.; Makeev, G. N.; Chaivanov, B. B. (USSR). *Khim. Vys. Energ.* 1976, 10(4), 380-1. (Russ). The dependence of the quantum yield of XeF_2 on the pressure, in the 15-230 torr region, for equal Xe and F mol. concns., was investigated at -78° in a stainless steel cuvette with fluorite windows. A Hg-arc lamp was the light source. The XeF_2 -formation quantum yield at low pressures (15-30 torr) is >1 , with the $F_2 + Xe + h\nu \rightarrow XeF_2$ reaction occurring by the chain mechanism. A. Fucs

C.A. 1976 85 N18

XeF₂

1976

Burdett J. K.

Struct. and Bond. 31
Berlin, e.a., 1976, 67-105.

(rev.)

(acc., BeF₂, II)

XeF₂

#4-12851

1976

XeF₄

(Y)

85:38872d The VUV spectra of the xenon fluorides. Nielsen, U.; Schwarz, W. H. E. (Inst. Experimentalphys., Univ. Kiel, Kiel, Ger.). *Chem. Phys.* 1976, 13(3), 195-202 (Eng). The absorption spectra (6-35 eV) of gaseous XeF₂, XeF₄, and XeF₆ were accurately measured with the use of synchrotron radiation. The vibrational structure of several Rydberg transitions could be resolved. The spectra are interpreted and most of the structures could be assigned. From these data, information about the ionized species is obtained. The assignment of the first two ionization potentials of XeF₄ is corrected.

Ваккум;
у.р. ченсф.

(+1) ☒

C.A. 1976 85 N 6

XeF_2

*У-12851

1976

XeF_4

XeF_6

Спектры
поглощения.

9 Д286. Спектры поглощения фторидов ксенона в вакуумной УФ-области. Nielsen U., Schwarz W. H. E. VUV spectra of the xenon fluorides. «Chem. Phys.», 1976, 13, № 3, 195—202 (англ.)

Спектры поглощения газообразных XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 в области энергий 6—35 эв получены с помощью излучения синхротрона DESY при разрешении 1Å. В спектрах разрешена колебательная структура ридберговских переходов, позволяющая сделать заключения о соответствующих состояниях ионов. Данная авторами интерпретация двух первых потенциалов ионизации молекулы XeF_4 отличается от ранее предложенной. Библи. 20.
В. С. Иванов

9 1976 N 9

17 Б159. Спектры фторидов ксенона в вакуумной УФ-области. Nielsen U., Schwarz W. H. E. VUV spectra of the xenon fluorides. «Chem. Phys.», 1976, 13, № 3, 195—202 (англ.)

В области 6—35 эв с высоким разрешением (10 мэв при 10 эв) измерены спектры поглощения газ. ди-, тетра- и гексафторидов ксенона. В спектрах выделены несколько областей соотв-щих переходам различного типа: запрещенным валентным переходам (слабые полосы 5,4 эв — XeF_2 , 4,8, 5,4 эв — XeF_4 , 3,6 эв — XeF_6), разрешенным валентным переходам (сильные полосы 7,85 эв — XeF_2 , 6,65, 9,32 эв — XeF_4 и 10,1 эв — XeF_6), ридберговским переходам (12,4, 12,9, 13,6 эв — XeF_2 , 13,1, 13,4 эв — XeF_4 , 12,4 эв — XeF_6), а также переходам, связанным с ионизацией и диссоциацией молекул. Проведен анализ колебательной структуры нек-рых ридберговских переходов. Для XeF_2 определены колебательные постоянные ν_1' и ν_2' (в мэв) и $|\Delta R|$ (в мА): 66, 9, 50 ($\pi_{3/2}$ —6s); 65, —, 50 ($\pi_{3/2}$ —7s, 8s); 65, 25 60 ($\pi_{3/2}$ —5d); 60, —, 55 ($\pi_{3/2}$ —6d); 62, 13, 25 ($\pi_{1/2}$ —6s); 60, 25, 35 ($\pi_{1/2}$ —5d). Для основного состояния $\nu_1''=63,8$, $\nu_2''=26,4$ мэв. Получены данные по потенциалам ионизации рассматриваемых молекул.

В. М. Ковба

1976

*25-12851

XeF_2

XeF_4

XeF_6

спектры

X.1976

NTF

LiF₂

Pauling Linus.

1976.

макс.
напря.

"Proc. Nat. Acad. Sci. USA"

1976, 73, N5, 1403-1405 (англ.)

(см. TF₄; III)

61206.4321

Ch, TC

40892

XeF_2^+

(номенклатура)
(Иер.)

1976

4-15621

Sides G.D.s Tiernan T.O. Dissociative electron attachment in xenon difluoride. "J.Chem.Phys.", 1976, 65, N 8 3392-3393 (англ.)

0760 пмх

739 746

ВИНИТИ

61206.4321

Ch, TC

40892

*XeF₂ (номенич.
мечт.)*

1976

#9-15621

Sides G.D., Tiernan T.O. Dissociative electron attachment in xenon difluoride. "J.Chem.Phys.", 1976, 65, N 8 3392-3393 (англ.)

0760 пмк

739 746

ВИНИТИ

Xe F₂

Смоляр А. Е.

1976

расчет
электр.
структур

(Редком. мему, "М. физ. химии"
АН СССР) М., 1976, 91 с.
Библиогр. 9 назв. (Рукопись
деп. в ВНИИТИ 20 окт. 1976 г.
№ 3686-76 деп)

● (см Xe F₂; III)

NeF₂

Ault Bruce S. et al 1977

Li

number 3363a
& replace

"J. Chem. Phys." 1977,
66, N8, 2786-2788 (unpubl)
(as NeF; 14)

XeF₂

1977

Lazer

88: 128790s Laser action due to $B(1/2)-X^2\Sigma^+$ transition in the xenon monofluoride molecule under xenon difluoride photodissociation. Basov, N. G.; Zuev, V. S.; Mikheev, L. D.; Stavrovskii, D. B.; Yalovoi, V. I. (Fiz. Inst. im. Lebedeva, Moscow, USSR). *Kvantovaya Elektron. (Moscow)* 1977, 4(11), 2453 (Russ). Laser action was achieved due to the $B(1/2)-X^2\Sigma^+$ transition in the XeF mol. under photodissocn. of XeF₂ by the vacuum UV radiation of an open high-current discharge in the mixt. of XeF₂-N₂-Ar. The duration of the laser action was $\sim 2 \mu\text{s}$, the energy was $\sim 10^{-3} \text{ J}$.

C.A., 1978, 82, N18



(forming)

[OUM 5285]

1977

Brashears Jr. H.C.
et al.

Chem. Phys. Lett., 1977,

48, N1, 84-8

XeF₂

[X-4-18922]
Falconer W.E. et al 1977

"J. Chem. Phys.",
1977, 66, N 12, 5335-5338.

ассоциат.
в смеси с
нуклеар



(см. KrF₂) III

№ F₂

Д. И. Игнатов.
Строение

(44) ✕

2, 1978, № 17

17 A25. Новый наглядный подход к преподаванию концепции молекулярных орбиталей в полиатомных молекулах. Hoffman D. K., Ruedenberg K., Verkade J. G. A Novel Pictorial Approach to Teaching MO Concepts in Polyatomic Molecules. «J. Chem. Educ.», 1977, 54, № 10, 590—595 (англ.)

1977

С целью устранения фрагментарности и недостаточной систематичности преподавания концепции связывающих МО многоатомных молекул, разработан полусеместровый курс лекций по теории хим. связи, читающийся студентам-химикам во 2-м семестре 1-го года обучения. В 1-й ч. этого курса студенты на качественном уровне знакомятся с основными фундаментальными концепциями: волновой природой электронов, квантовыми числами, формой и элементами симметрии АО, образованием гибридных АО линейной комбинацией канонич. АО. Вторая часть курса полностью посвящена рассмотрению электронного строения ряда молекул (XeF_2 , CH_4 , H_2O , CO_2 , C_2H_3^+ и др.) и построению энергетич. диаграмм их АО и МО. При этом используются только св-ва симметрии орбиталей. Колич. расчеты не проводятся. Чтобы подчеркнуть эквивалентность описания связи в терминах локализованных и делокализованных МО, для каждой молекулы строится система и делокализованных, и гибридных МО.

70412.6621

96201

1977

Ch, Ph, TC, MGU

XeF₂

* 5-17784

Velazco J.E., Kolts J.H., Setser D.W., Coxon J.A. Excitation of XeF⁺ by reactions of XeF₂ with Ar(³P_{0,2}), Kr(³P₂) and Xe(³P₂).

"Chem. Phys. Lett.", 1977, 46, N 1, 99-106 (англ.)

0851 кшк

822 823 42 (см. XeF₂) ВИНИТИ

ReF₂

Lommuu 8309 / 1978

структура

молекулы

Andersson S.

Acta crystallogr,
1978, B35, 1321-24

XeF₂

XeF₄

Yamamoto
Cunniff
Mann

(41) ☒

ommuca 6592

1978

88: 200597d Gas-phase ESCA studies of valence and core levels in xenon difluoride and xenon tetrafluoride. Bancroft, G. M.; Malmquist, P. A.; Svensson, S.; Basilier, E.; Gelius, U.; Siegbahn, K. (Dep. Chem., Univ. Western Ontario, London, Ont.). *Inorg. Chem.* 1978, 17(6), 1595-9 (Eng). Using monochromatized Al K α radiation, a detailed gas-phase ESCA study was made of the valence levels and Xe 3d and 4d core levels in XeF₂ and XeF₄. The valence band peaks were assigned to the MO previously calcd. Several previous exptl. and theor. assignments are incorrect. Agreement is generally good between the obsd. positions and intensities and the calcd. values. The obsd. broadening of the compd. Xe 3d and 4d peaks (relative to the corresponding Xe gas peaks) is due to the $\Delta\epsilon_0$ asym. term in the ligand field expansion. The broadening of the 4d levels of 0.12 ± 0.02 eV (XeF₂) and 0.19 ± 0.02 eV (XeF₄) leads to a 4d_{3/2} splitting of 0.33 ± 0.04 eV (XeF₂) and 0.40 ± 0.04 eV (XeF₄).

C.A. 1978, 88, N26

These values are in excellent agreement with the $d_{3/2}$ splittings derived in previous absorption studies. The derived C_2^0 terms [$+0.041 \pm 0.004$ eV (XeF_2) and -0.045 ± 0.004 eV (XeF_4)] are also in excellent agreement with those previously detd. The av. $3d_{3/2}$ splitting of 0.18 ± 0.06 eV and a $|C_2^0|$ value of 0.021 ± 0.006 eV. These are in good agreement with the normalized theor. values. The anomalous electron spectrum in the $4s-4p$ range changes upon fluoridization. Similar effects are seen when the nuclear charge is changed and can be qual. explained in terms of the energy difference between doubly ionized states and the unperturbed $4p$ hole state.

XeF_2
 XeF_4

1978

24 Б151: Рентгеноэлектронное изучение валентных и внутренних уровней XeF_2 и XeF_4 в газовой фазе.

Bancroft G. M., Malmquist F.-A., Svensson S., Basilier E., Gelius U., Siegbahn K. Gas-phase ESCA studies of valence and core levels in XeF_2 and XeF_4 . «Inorg. Chim. Acta», 1978, 17, № 6, 1595—1599 (англ.)

рентгеноэлектронные
спектры

(7)

Па
1,74

Х. 1978, N24

С использованием монохроматизированного AlK_{α} -излучения исследованы рентгеноэлектронные спектры валентных и внутренних уровней XeF_2 и XeF_4 в газовой фазе. Проведена интерпретация спектра валентных уровней и исправлены ошибки в предшествующих интерпретациях спектров. Рассчитанные относит. интенсивности валентных уровней хорошо согласуются с экспериментальными. Расширение линий $Xe4d$ на 0,12 эв в XeF_2 и 0,19 эв в XeF_4 по сравнению с Xe указывает на расщепление $Xe4d_{3/2}$ уровня на 0,33 эв в XeF_2 и 0,40 эв в XeF_4 . Это расщепление объяснено наличием компоненты C_2° в потенциале поля лигандов в этих молекулах. Оценки на основе наблюдаемых уширений линий для этой компоненты согласуются с пред. определениями. Зависимость спектра в районе оболочек $Xe4sp$ от числа атомов F в молекуле качественно объяснено в рамках изменения энергий дважды ионизированного состояния и невозмущенного $Xe4p$ -состояния по мере увеличения числа атомов F в ряду $Xe \rightarrow XeF_2 \rightarrow XeF_4$.

В. И. Нефедов

XeF₂

ommu 6640

1978

89: 206704d Pure rotational Raman spectrum of xenon difluoride. Brassington, Nigel J.; Edwards, Howell G. M.; Long, Derek A. (Sch. Chem., Univ. Bradford, Bradford, Engl.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1978, 74(7), 1208-13 (Eng). The pure rotational Raman spectrum of XeF₂ was recorded photog. with a reciprocal linear dispersion of 1.4 cm⁻¹mm⁻¹ and analyzed to give an Xe-F bond length 197.91 pm and rotational consts. $B_0 = 0.11327$ cm⁻¹ and $10^8 D_0 = 2.1$ cm⁻¹. Reasons for the discrepancy between this and an IR-derived value for B_0 were discussed.

(4.11)

1119-XI-6411

C.A. 1978, 89, 124

XeF₂

Оттиски 6640

1978

1 Д373. Вращательный спектр комбинационного рассеяния XeF₂. Brassington N. J., Edwards H. G. M., Long D. A. Pure rotational Raman spectrum of XeF₂. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1978, Part 2, 74, № 7, 1208—1213 (англ.)

Получен вращательный спектр комб. рас. XeF₂, приготовленного облучением газовой смеси Xe и F при 325° К. Спектр возбужден линией 488 нм лазера Ar⁺ мощностью 1,5 Вт. Использована фотоаппаратная регистрация, разрешение составляло 0,15 см⁻¹. Приведены частоты линий, определенные с точностью 0,005 см⁻¹. По частотам 162 линий ветвей O и S определены вращательные постоянные B_0 и D_0 с точностью, превосходящей прежние результаты исследования ИК-спектра. Вычислена длина связи XeF. М. Тонков

М.П.

ВР-Х/1-6111

Ф. 1979, № 1

XeF_2

М. П.

В-Ф-Х/1-6111

Эмиссия 6640

1978

3 Б208. Чисто вращательный спектр комбинационного рассеяния XeF_2 . Brassington N. J., Edwards H. G. M., Long D. A. Pure rotational Raman spectrum of XeF_2 . «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1978, Part 2, 74, № 7, 1208—1213 (англ.)

Получен чисто вращательный спектр КР XeF_2 при $t = 325^\circ \text{K}$. Спектр возбуждали линией 488,0 нм Ar^+ -лазера мощностью 1,5 Вт и регистрировали на спектрографе с линейной дисперсией $1,4 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$, точность определения положения линий $\pm 0,005 \text{ см}^{-1}$. Из анализа полученных данных рассчитаны значения вращательных постоянных B_0 , D_0 и оценена длина связи r_0 . Значения

B_0 и r_0 определены с более высокой точностью, чем это было сделано ранее по ИК-спектрам, при этом расхождение значений B_0 превосходит ошибки измерений. Расхождение обусловлено, по-видимому, тем что ИК-спектр в области «горячей» $01^21 \leftarrow 01^10$ -полосы слаб и нахождение положения максимумов полос затруднено.

А. В. Бобров

Х. 1979, № 3

XeF₂

1978

Brassington N.J. et al

Proc. Int. Conf. Raman

Spectrosc., 6th 1978, 2,

250-1

уменьш. вращ.
и колеб. вращ.
спектр
Xe

CuO₂ ; III.

1978

XeF₂

построен.
гибридн.
орбиталей

✂

11 Б29. Конструирование наилучших гибридных орбиталей XeF₂ и XeF₄ методом максимального перекрытия. Petíkán P., Valko L. Konštrukcia najlepších hybridných orbitálov XeF₂ a XeF₄ metódou maximálneho prekryvu. «Zb. pr. Chemickotechnol. fak CVST, 1975—1976». Bratislava, 1978, 15—20 (словац.; рез. рус., нем.)

Построены наилучшие гибридные орбитали атома Xe в молекулах XeF₂ и XeF₄. При расчете применялось условие максим. перекрытия. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с эксперим. значениями и позволяют интерпретировать нек-рые физ. и хим. св-ва приведенных молекул. Автореферат

X.1979, N11

Xe F₂

1979

Black G.

спектр

испускания

Gov. Rep. Announce. Index
(U.S.), 1979, 79(26), 149.

(see Xe F₂; III)

XeF₂

Omnick 9019

1979

cheap
-b. microfuge

Dydyk!

C.A. 1980. 92, 104

92: 31900x Photodissociation of xenon difluoride in solid xenon and krypton. Monahan, K. M.; Jones, V. O.; Rehn, V. (Michelson Lab., Nav. Weapons Cent., China Lake, CA 93555 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(6), 2360-5 (Eng). Time-resolved photoluminescence excitation (TREX) spectra of XeF₂ (1%) in solid Kr and Xe were obtained by exciting with synchrotron radiation in the vacuum-UV region. The emission was due to XeF photofragments in the *D* and *B* excited states. The TREX data thus provide the 1st relative photodissocn. yield measurements on XeF₂ as a function of exciting photon energy. In addn., cage forces in solid Kr and Xe sufficiently modify 1 of the excited state potential surfaces to permit observation of a new band system in XeF₂ which is tentatively identified as an allowed ${}^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g$ transition. In solid Kr, the bands are located at 7.88, 8.07, 8.25, 8.44, 8.61, and 8.77 eV. Observation of these bands in TREX spectra provides substantial support for the linear triat. dissocn. models recently proposed by E. J. Heller (1978) and R. T. Pack (1976).

XeF₂

Lomnick 84801

1979

Szentpály L

(7)

Theor. chim. acta, 1979,

52, 274-381.

Molecular Model Potential
Combination of Atomic Bases.

XeF_2

1979

2 Б155. Теоретическое и экспериментальное исследование сателлитов монопольного возбуждения в рент-

геноэлектронных спектрах основных уровней Xe в XeF_2 .
Tse J. S., Bristow D. J., Bancroft G. M.,
Schrotilgen G. Theoretical and experimental shake-up
studies on the Xe core level ESCA of XeF_2 . «Inorg.
Chem.», 1979, 18, № 7, 1766—1771 (англ.)

Проведены измерения сателлитов монопольного
возбуждения в рентгеноэлектронных $3d$ - и $4d$ -спектрах
Xe в молекуле XeF_2 . Методом ССП- X_α рассеянных волн
в приближении перекрывающихся атомных сфер рас-
считано электронное строение основного и дырочного
($3d$ -ионизация Xe) состояний XeF_2 . С использованием
данных по рентгеноэлектронным спектрам, оптич. спек-
трам поглощения, эмпирич. атомной модели и спектрам
сателлитов монопольного возбуждения в атомном газе
Xe построены диаграммы МО для основного и дыроч-

расчет
электрон.
строения

Х.1980. №2

ного состояний XeF_2 , включая высоколежащие виртуальные ридберговы МО. Потенциалы ионизации валентных МО и интенсивности рентгеноэлектронных спектров, соответствующих их ионизации, вычисленные в рамках модели Гелнуса, хорошо согласуются с эксперим. данными. Расчеты энергий монопольных возбуждений валентных МО для дырочного состояния в приближении переходного состояния в совокупности с построенными диаграммами МО позволили надежно интерпретировать эксперим. спектр сателлитов рентгеноэлектронных $3d$ - и $4d$ -спектров Хе в XeF_2 . В рамках модели квантового дефекта с использованием данных по оптич. спектрам поглощения и рассчитанным энергиям монопольных возбуждений вычислены эффективные главные квантовые числа и квантовый дефект для ридберговских $6p$ — $9p$ -состояний Хе в XeF_2 .

И. А. Тополь

оттиск 10319 1980

XeF_2

XeF_4

4 Б41. Исследования методом ССП—МО в приближении псевдопотенциала гипервалентных соединений. I. XeF_2 и XeF_4 . Bartell Lawrence S., Rothman Michael J., Ewig Carl S., Van Wazer John R. Pseudopotential SCF—MO studies of hypervalent compounds. I. XeF_2 and XeF_4 . «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 1, 367—374 (англ.)

В рамках неэмпирич. метода псевдопотенциала рассчитаны электронное строение и силовое поле молекул XeF_2 и XeF_4 . Псевдопотенциал, построенный неэмпирически с использованием оператора Филлипса—Клейнмана, представлялся комбинацией 7 гауссовых ф-ций (ГФ) и отличался для s- и p-орбиталей. В расчетах использовались два базиса: в 1-м, миним. базисе, каждая из слейтеровских орбиталей оптимизированного атомного базиса аппроксимировалась 4ГФ; во 2-м базисе, также миним., параметры показателей экспонент находились аппроксимацией атомных двухэкспонентных базисов.

кв. лещ,
расчет

(41) ☒

Х. 1981. № 4

Рассчитанные орбитальные энергии XeF_2 и XeF_4 хорошо согласуются с данными прямых неэмпирич. расчетов этих молекул методом ССП МО ЛКАО. Рассчитанные равновесные длины связей 2,068 Å для XeF_2 и 2,037 Å для XeF_4 на 5% превышают соотв-щие эксперим. значения, однако сжатие длин связей на 0,03 Å при переходе от XeF_2 к XeF_4 , наблюдаемое экспериментально, в расчетах передано правильно. Рассчитанные силовые постоянные вал. и деф. кол. в обеих молекулах хорошо согласуются с экспериментом. Частоты вал. кол., вычисленные при эксперим. значениях равновесных длин связей, на ~25% превышают эксперим. значения. Роль несвязывающих взаимодействий фтор—фтор оценена путем вычисления разности энергий системы $\text{F}_2 \dots \text{F}_2$ с симметрией группировки D_{2d} и двух изолированных молекул F_2 .

И. А. Тополь

XeF_2
 XeF_4

оттиск 10319

1987

1 Д106. Исследование гипервалентных соединений методом ССП МО с использованием псевдопотенциала. I. XeF_2 и XeF_4 . Pseudopotential SCF—MO studies of hypervalent compounds. I. XeF_2 and XeF_4 . Bartell Lawrence S., Rothman Michael J., Ewig Carl S., Van Wazer John R. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 1, 367—374 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-4ГФ и близком к двухэкспонентному с использованием псевдопотенциала Эвига (Ewig C. S. et al. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, 3557) исследовано электронное строение гипервалентных соединений XeF_2 (I) и XeF_4 (II). Рассчитаны поверхности потенц. энергии, потенциалы ионизации, частоты и силовые постоянные норм. колебаний. Равновесные структуры I и II обладают правильной симметрией. Расчет правильно передает экспериментально наблюдаемое уменьшение длин связей при переходе от I к II, хотя сами длины за-

ув. мех.
расчет

(+1) $\boxtimes$

Ф.1981/1

вышены на 0,09 Å. Хорошо согласуются с эксперим. данными рассчитанные частоты валентных и деформационных колебаний и ангармоничность валентных колебаний, однако, при использовании эксперим. длин связей частоты валентных колебаний завышаются на 25%.

Хорошие данные по строению и силовым полям I и II приводят авторов к выводу о применимости использованного подхода к высшим фторидам ксенона. В. Л. Л.

XeF₂

XeF₄

kb. exx,
factor

(+1) ☒

93: 120735k Pseudopotential SCF-MO studies of hypervalent compounds. I. Xenon fluorides (XeF₂ and XeF₄). Bartell, Lawrence S.; Rothman, Michael J.; Ewig, Carl S.; Van Wazer, John R. (Dep. Chem., Univ. Michigan, Ann Arbor, MI 48109 USA). *J. Chem. Phys.* 1980, 73(1), 367-74 (Eng). The effective potential theory developed by C. R. Ewing et al. (1977) was applied to a series of hypervalent compds. with a view to elucidating the anomalous properties of several of the higher fluorides of Xe and I. Calcns. carried out on XeF₂ and XeF₄ give valence orbital energies in fair agreement with those obtained with the more flexible, all-electron SCF-MO calcns. by H. Basch et al. (1971). Equil. structures of XeF₂ and XeF₄ provided by the effective potential calcns. possess the correct symmetries. Bond lengths, although too long by 0.09 Å, correctly reproduce the contraction obsd. exptl. upon fluorination of XeF₂. Calcd. bending and stretch-stretch interaction force consts. are in agreement with expt., as is the stretching anharmonicity. Stretching frequencies evaluated at the exptl. bond length, however, are 25% high. Overall, the ability of the present treatment to give a reasonable account of the structures and force fields of XeF₂ and XeF₄ justifies its application to the higher fluorides where interpretations of observations are more speculative.

CA 1980 93 ~ 12

1980

51601 m110
027241 10319

1980

5 Б61. Попытка расчета релятивистских кривых потенциальной энергии: дифториды благородных газов.

Euler R., Fricke B., Morović T., Sepp W.-D., Rosén A. An attempt on the calculation of relativistic potential energy curves: noble gas difluorides. «Z. Phys.», 1980, A297, № 2, 101—104 (англ.)

Релятивистским методом Дирака — Слейтера X_α варьирования (ДВ) рассчитаны потенциальные кривые (ПК) XeF_2 , ArF_2 , KrF_2 и HeF_2 . Для сравнения в нерелятивистском варианте метода X_α -ДВ вычислены ПК молекул KrF_2 и HeF_2 . Для этих же молекул в релятивистском и нерелятивистском приближении рассчитаны потенциалы ионизации. В расчетах использовался базис численных АО. Для всех исследованных молекул получены гладкие ПК с помощью спец. процедуры, в к-рой из полной энергии вычитали вклады от отдельных атомов, полученные суммированием по тем же точкам. Теор. равновесные длины связей $R-F$, где R — атомы Ne, Ar, Kr и Xe, составили 3, 3,5; 3,45 и 3,61 ат. ед.

XeF_2
 ArF_2
 KrF_2
 HeF_2

расчет
 потенц.
 кривых

(43) □

х. 1981. N5

для NeF_2 , ArF_2 , KrF_2 и XeF_2 , соотв. Вычисленные энергии диссоциации (E_D) сильно превышают (до 5 раз) эксперим. значения, однако на основе известных эксперим. значений для KrF_2 и XeF_2 получена оценка E_D для ArF_2 ($-0,5$ эВ) и сделан вывод, что NeF_2 вряд ли может существовать как стабильная система. Для KrF_2 при включении в базис атомных $4d$, $5s$ - и $5p$ -функций Kr получено правильное поведение ПК при больших расстояниях (устранен нефиз. максимум ПК, связанный с неадекватным базисом). Рассчитанные потенциалы ионизации в KrF_2 и XeF_2 отличаются от эксперим. значений в пределах 2 эВ, однако в расчетах правильно переданы порядок следования потенциалов ионизации и относительные энергетич. расстояния между ними. Сделан вывод о том, что возможности метода X_α -ДВ в настоящее время явно недостаточны для расчетов ПК с целью их дальнейшего использования для хим. интерпретации.

И. А. Тополь

XeF_2

ommuch 10834

1980

XeF_4

Lutar R, Sliemir J;
Smalc' A.

XeF_6

готовим.
реакции

$\text{F} + \text{Xe}$

J. Fluor. Chem., 1980,
16 (6), p. 638

XeF_2

XeF_4

XeF_6

Электр.
строение

(+2) ☒

Ракх N20

ВР-Х1-6376

1980

20 Б32. О электронном строении фторидов ксенона. Scheire L., Phariseau P., Nuyts R., Foti A. E., Smith V. H., Jr. On the electronic structure of the xenon fluorides. «Physica», 1980, A101, № 1, 22—48 (англ.)

Методом ССП- X_α рассеянных волн рассчитано электронное строение молекул XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , а также XeCl_2 . Расчеты каждой из молекул проводились с использованием моделей касающихся и перекрывающихся атомных сфер с варьированием как отношения радиусов, так и степени перекрывания сфер. В приближении переходного состояния для всех молекул вычислены потенциалы ионизации валентных МО, к-рые сопоставлены с эксперим. данными и данными расчетов методом ССП МО ЛКАО. Распределение заряда во фторидах ксенона проанализировано по заселенностям МО и эффективным зарядам атомов. В приближении пере-

крывающихся сфер при переходе от XeF_2 к XeF_6 заряд Хе увеличивается от $+0,95$ до $+1,87$, а заряд F уменьшается от $-0,47$ до $-0,31$. Исследовано влияние учета $5d$ -орбиталей Хе на описание хим. связи во фторидах ксенона. При включении в базис $5d$ -орбиталей происходит стабилизация некоторых МО на несколько десятых долей эв. При этом в XeF_6 высшей занятой МО становится $5\pi_u$ вместо $10\sigma_g$, что согласуется с эксперим. и расчетными данными. Установлено, что роль $5d$ -орбиталей возрастает с ростом числа атомов F. Вычисленные в спин-ограниченном варианте энергии оптич. переходов имеют во всех молекулах систематически заниженные по сравнению с экспериментом значения.

И. А. Тополь

XeF_2

расчет
электр.
структур

(43) X

Р 1980 N 10

10 Д126. Электронное строение фторидов ксенона.
On the electronic structure of the xenon fluorides.
Scheire L., Phariseau P., Nuyts R., Foti A. E.,
Smith V. H., Jr. «Physica», 1980, A101, № 1, 22—48
(англ.)

Методом ССП $\text{X}\alpha$ рассеянных волн исследовано электронное строение XeF_2 (I), XeF_4 (II), XeF_6 (III) и XeCl_2 (IV). Использованы приближения касающихся (2 набора параметров) и перекрывающихся сфер. Рассчитанные потенциалы ионизации сопоставлены с данными фото- и рентгеноэлектронных спектров. В частности отмечено, что в валентной оболочке наиболее стабильными являются МО $9\sigma_g$, $9a_{1g}$ и $7a_{1g}$ для I—III соответственно, основной вклад в которые вносят $5s$ -АО Xe. Остовные электроны Xe при переходе от I к III связываются все более прочно. Потенциалы ионизации, рассчитанные в модели переходного состояния, согласуются с эксперим. данными лучше, чем полученные по теореме Купманса, но все же остаются завышенными. В IV остовные электроны связаны прочнее, чем в I. Показано, что $5d$ -АО Xe вносят существенный вклад в связь в I—IV, причем этот вклад увеличивается при переходе от I к III, что свидетельствует также о росте ковалентности связи Xe—F в этом ряду.

В. Л. Лебедев

1980

ВФ-Х-6346

1980

BP-XI-6346

 XeF_2 XeF_4 XeF_6 XeCl_2

V93: 138303c On the electronic structure of the xenon fluorides. Scheire, L.; Phariseau, P.; Nuyts, R.; Foti, A. E.; Smith, V. H., Jr. (Semin. Theor. Vaste Stof- Lage Energ. Kernfys., B9000 Ghent, Belg.). *Physica A (Amsterdam)* 1980, 101A(1), 22-48 (Eng). The multiple-scattered-wave-SCF- $X\alpha$ method was used to calc. ionization potentials and charge distribution for the series XeF_2 , XeF_4 and XeF_6 as well as XeCl_2 . The role of the 5d-orbitals on Xe was considered and its increasing significance for XeF_4 and XeF_6 was examd.

Y; kb. selx.
paerit

(+1) ☒



C.A. 1980, 23, N14

XeF_2

1981

1 Д658. Определение спектральных зависимостей абсолютных квантовых выходов образования эксимеров XeF (B , C , D) при фотолизе XeF_2 . Бибинов Н. К., Виноградов И. П., Михеев Л. Д., Ставровский Д. Б. «Квант. электрон.», 1981, 8, № 9, 1945—1952 (рез. англ.)

фотолиз

Интерес к фотолизу XeF_2 , сопровождающемуся образованием возбужденных молекул XeF (B , C , D), обусловлен использованием этой реакции в эксимерных лазерах с оптич. накачкой. Исследован фотолиз газообразного XeF_2 в спектральном диапазоне 220—108 нм. Установлено, что максим. значения квантовых выходов образования XeF (B) и XeF (C) составляют в области 140—180 нм 30 ± 9 и $3,5 \pm 1\%$ соответственно ($\lambda_{\text{макс}} \approx 165$ нм). Квантовый выход образования XeF (D) в этой области не превышает 1,5%. Обсуждается механизм распада возбужденных молекул XeF_2 . Показано, что вклад в полосу поглощения XeF_2 , имеющую макси-

р. 1982, 18, N 1

мум на 158 нм, вносятся несколько электронных переходов. Предполагается, что переход в этой полосе в состоянии $^1\Pi_g$ или $^3\Pi_u$ приводит к образованию XeF (D), переход в $^1\Pi_u$ — к образованию XeF (X или A), переходы в $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$ — к образованию XeF (B) и XeF (C) соответственно.

Резюме



XeF_2

1981

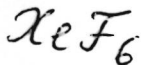
фотодиссо-
циация

9 Б1263. Изучение фотодиссоциации XeF_2 . I. Квантовые выходы и кинетика превращений $\text{XeF}(B)$ и $\text{XeF}(C)$. Black G., Sharpless R. L., Lorents D. C., Huestis D. L., Gutcheck R. A., Bonifield T. D., Helms D. A., Walters G. K. XeF_2 photodissociation studies. I. Quantum yields and kinetics of $\text{XeF}(B)$ and $\text{XeF}(C)$. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 10, 4840—4846 (англ.)

Методом флуоресцентного анализа изучено образование XeF из XeF_2 под действием импульсов синхротронного излучения длительностью 0,3 нс. Измерены сечения поглощения XeF_2 в диапазоне 142—210 нм, достигающие максимума $(5,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ при 158 нм. Квантовые выходы, полученные из сопоставления с известным выходом $\text{O}(^1\text{S})$ при фотодиссоциации N_2O , составили $0,9_{-0,2}^{+0,1}$ ($\lambda = 165 \text{ нм}$) для $\text{Xe}(B)$; $0,08 \pm 0,02$ ($\lambda = 157,5 \text{ нм}$) для $\text{XeF}(C)$ и $0,028 \pm 0,005$ ($\lambda = 155 \text{ нм}$) для $\text{XeF}(D)$. В. Н. Василец

Х. 1982, 19, № 9.

1984

kb. accx.
factor,

(7)

95: 30690d Electron structure of xenon fluorides. Gutsev, G. L.; Smolyar, A. E. (Inst. Khim. Fiz., Chernogolovka, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981, (5), 939-42 (Russ). The ionization potentials of XeF_2 , XeF_4 , and XeF_6 were calcd. by the $X\alpha$ method. By using exptl. and the calcd. data, the photoelectron-spectra bands were assigned, in contrast to the previous assignment which was made on the basis of a nonempirical-calcn. method. The calcd. energies of the 1st resolved electronic transitions of XeF_2 and XeF_6 within 0.2-0.4 eV coincide with the exptl. values. The population of the AO of Xe atom in the fluorides is tabulated.

C. A. 1984, 95 N 4

1981

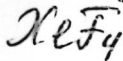
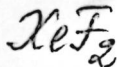
 XeF_2 XeF_4 XeF_6 кв. мех.
расчет

(7)

94: 183032v DVM- $X\alpha$ calculations on the electronic structure of the xenon fluorides XeF_n : $n = 2, 4, 6$. Gutsev, G. L.; Smolyar, A. E. (Inst. Chem. Phys., 142432 Chernogolovsk, USSR). *Chem. Phys.* 1981, 56(2), 189-94. (Eng). The ionization potentials of the XeF_2 , XeF_4 and XeF_6 mols. were calcd. by the discrete variational $X\alpha$ -method. The results of the calcs. are used for an interpretation of the exptl. photoelectron and x-ray spectra of these compds. Reasonable agreement is found between the theor. ests. and data obtained from absorption spectroscopy.

C.A. 1981, 94, N22

1981

Электрон.
строение

16 Б42. Электронное строение фторидов ксенона
 Гуцев Г. Л., Смоляр А. Е. «Изв. АН СССР. Се-
 хим.», 1981, № 5, 939—942

Дискретно-вариационным X_{α} -методом в базисе ч-
 ленных хартри-фоковских ф-ций рассчитана электр-
 ная структура фторидов ксенона XeF_2 , XeF_4 и XeF_x .
 На основании результатов расчета проведено отнесе-
 ние данных фото- и рентгеноэлектронных спектров э-
 соединений. Авторефе-

2.1981.N16

XeF_2

1981

4 Д836. Поляризованная эмиссия фотофрагментов в результате двухфотонной фотодиссоциации XeF_2 при 266 нм. Polarized photofragment emission following two-photon dissociation of XeF_2 at 266 nm. Loge Gary W., Wiesenfeld John R. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 6, 2795—2799 (англ.)

Спектр

С целью получения информации о диссоциативном состоянии трехатомной молекулы проведены теоретические и эксперим. исследования поляризации флуоресценции (352 нм) фотофрагментов при двухфотонной диссоциации XeF_2 под действием излучения 266 нм. Степень поляризации излучения достигает $3,5 \pm 1,5\%$. Построена теория этого процесса в пределе больших вращательных квантовых чисел. Сравнение степени поляризации в случаях круговой и линейной поляризаций света показывает, что исходное диссоциативное состояние XeF_2 (дающее XeF в состоянии $(B, \Omega=1/2)$) не может быть полносимметричным ни в случае общей симметрии молекулы $D_{\infty h}$, ни C_{2v} . Сделан вывод, что исходное диссоциативное состояние есть ридберговское состояние $\text{XeF}_2(1_u(\Pi_u))$. Е. П. Смирнов

Ф. 1982, 18, № 4.

Хе F₂

1981

Сороков А. В. и др.

№ 1; " 12⁴ Мелегеевск. езду
по ольх. и прикл. землер.
Рос. гос. и сообщ. № 3 "
сл., 1981, 126.

(Сл. Сл F₃; III)

XeF_2

1982

14 Б26. Молекулярная структура соединений благородных газов. Structura moleculara a combinațiilor gazelor aerogene. Maria Zorlescu Tg. Jiu. «Rev. fiz. și chem.», 1982, 19, № 7, 235—237 (рум.)

Кратко обсуждено электронное и геометрич. строение XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_3 , XeO_6 и XeO_6^{4-} . Е. Л. Р.

кометрии,
структура

(+6) IX

x. 1983, 19, N14.

Omnuck 14273

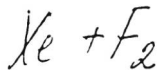
1982

XeF₂

фотохим-
ически,
фреон
свечи

Messing I., Smith A. L.,

J. Phys. Chem., 1982,
86, No. 9, 927-932



4.17

1983

100: 218395n Kinetics of the formation of xenon fluoride (XeF) (B) excimer during photoexcitation of a xenon-fluorine mixture. Bibinov, N. K.; Vinogradov, I. P. (Leningr. Gos. Univ., Leningrad, USSR). *Kvantovaya Elektron. (Moscow)* 1983, 10(9), 1931-4 (Russ). Processes were studied of degrdn. of the excitation energy in the Xe - F₂ mixt. under monochromatic ($\Delta\lambda \sim 0.3$ nm) excitation as a result of which XeF (D and B) excimers are formed. Excited Xe₂ mols. take part in the formation of the XeF excimers under the excitation of the Xe - F₂ mixt. in the region of at. Xe absorption.

output

XeF (D, B)

C.A. 1984, 100, N 26

XeF

1983

14 Б4187. Исследования лазерно-индуцированной флуоресценции XeF ($B-X$) и XeF ($C-X$). ~~Laser-induced fluorescence studies of XeF($B-X$) and XeF($C-X$).~~ Helm H., Huestis D. L., Lorents D. C. «Excimer Lasers. Meet. OSA, Lake Tahoe, Nev., 1983». New York, 1983, 216—221 (англ.)

Методом оптич. эмиссионной спектроскопии изучена кинетика Фл XeF (переходы $B-X$ и $C-X$), возбуждаемой светом перестраиваемого лазера на красителе в интервале длин волн 345—360 нм. XeF (X) получали при облучении XeF₂ (давл. $P=0,04-1$ Торр) светом 248 нм эксимерного лазера на KrF. Основным излучат. каналом для XeF (C) является свободный переход в A -состояние с диссоц. XeF. $B-X$ переход, гл. обр., связанно-связанный. В отсутствие столкновений возбуждение перехода $X \rightarrow C$ приводит к слабой Фл в основном при 450 нм, а возбуждение перехода $X \rightarrow B$ — к сильной Фл и только часть Фл излучается при 450 нм. В отсутствие столкновений времена спада т «синей» Фл (при 450 нм) для B - и C -состояний равны 14 и 98 нс соотв. При $P < 0,2$ Торр через

лазерно-индуци-
рованная флюо-
ресценция

X. 1984, 19, N 14

≥ 30 нс после импульса лазера в основном возбуждается переход $X \rightarrow C$ за счет столкновит. смешения состояний B и C . Ю. И. Дорофеев

ЧТО
ЧНЫ

Хет2

om. 20617

1984

Bowmaker G. A., Boyd A. W.,
et al.,

Ядерно-
кваруполь-
ное взаимодействие,
теорет.
расчет.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans. 2, 1984, 80,
1125—1143.

XeF_2

1984

Desbat B., Yeh S.

сверх-
мра,
СКР

Ann. Chim. (Paris)
1984, 9 (6), 655-8.

(св. KrF_2 ; I)

XeF₂
XeF₄

(OM. 20658)

1984

Mužinaga S., Klobukow-
ski M., et al.,

meopem.
pacem.

Phys. Chem., 1984, 88,
N 21, 4880-4886.

XeF₂ aq

1984

102: 175507x Chemiluminescence in hydrolytic xenon difluoride reduction. Kazakov, V. P.; Tolstikov, G. A.; Lotnik, S. V.; Mamykin, A. V.; Khamidullina, L. A. (Inst. Khim., Ufa, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1984, (12), 2829 (Russ). Aq. solns. of XeF₂ emit luminescence with a max. in the yellow range. The intensity of the light beam was 5×10^4 photons/(s $\times$ cm²) at an XeF₂ concn. of 1×10^{-3} M. The rate const. of the chemiluminescent reaction stage ($k = 4 \times 10^{-4}$ s⁻¹) is near to the value of the rate const. of consumption of XeF₂ obtained in identical conditions of spectrophotometric or iodometric titrn. The introduction of UO₂SO₄ in the system increases the brilliance of the luminescence.

Хемилуминесценция
в аэро-
мол. осн.

c. A. 1985, 102, n20

Ne + F₂

1985

103: 131646h Luminescence spectra upon excitation of xenon difluoride by the radiation from molecular xenon and krypton excimers. Basov, N. G.; Danilychev, V. A.; Dolgikh, V. A.; Kerimov, O. M.; Samarin, A. Yu.; Tamanyan, G. Yu. (Fiz. Inst. Im. Lebedeva, Moscow, USSR). *Kvantovaya Elektron. (Moscow)* 1985, 12(7), 1425-30 (Russ). The dependence was studied of the intensity of the radiation from XeF* mols. due to electronic vibrational transitions in the UV spectral region on the pressure of various buffer gases. Under photolysis of XeF₂ by the excimer radiation in the presence of Xe, the luminescence was found for Xe₂F*. The dependence was studied of its power on the N₂, Kr, Xe, and Ar pressure.

C. A. 1985, 103, N 16.

XeF₂

[Am. 23027]

1986

Larsson S., Pyrykkö P.,

муоpем.
пaчeм

Chem. Phys., 1986, 101, N3,
355-369

XeF₂

[Om. 23744]

1986

Yates B.W., Tan K.H., et al.,

Hepruue
600.00cm.

J. Chem. Phys., 1986, 84,
N7, 3603-3609.

XeF_2

1986

№ 17 Б1094. О релятивистской теории констант ядерного спин-спинового взаимодействия. Аспекты симметрии обратимости времени и применения к некоторым фторидам тяжелых элементов. On the relativistic theory of nuclear spin-spin coupling constants. Time-reversal symmetry aspects and applications to some heavy-element fluorides. R ö s c h N., Pyukkö P. «Mol. Phys.», 1986, 57, № 1, 193—200 (англ.)

Показано, что в рамках релятивистского аналога теории Рэмзи учет симметрии обратимости времени может вдвое сократить вычислит. затраты при расчетах констант ядерного спин-спинового взаимодействия (КССВ). Выражения для КССВ получены для кватернионных волновых ф-ций релятивистски параметризованного РМХ, однако вывод справедлив и для любого квантовохим. метода, способного генерировать крамеровские пары волновых ф-ций. Самосогласованным по заряду релятивистским РМХ для фторидов тяжелых металлов XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF_6^{2+} , SF_6 , SeF_6 , TeF_6 и UF_6 проведены вычисления КССВ. И. А. Тополь

(м.п.)

18

47

X. 1986, 19, № 17

XeF₂

1986

19 Б1185. Исследование сечений фотоионизации валентных уровней XeF₂ методом фотоэлектронной спектроскопии в диапазоне энергий фотонов от 21 до 50 эВ. Photoelectron study of the valence level cross sections of XeF₂ from 21 to 50 eV photon energy. Yates B. W., Tan K. H., Bancroft G. M., Coatsworth L. L., Tse J. S., Schrobilgen G. J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 7, 3603—3609 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

С использованием синхротронного излучения в качестве возбуждения измерены фотоэлектронные спектры 5 верхних валентных уровней молекулы XeF₂ в газовой фазе в диапазоне энергий (E) 21—50 эВ. Из полученных спектров определены коэф. ветвления (K) и абс. значения парц. сечений фотоионизации (σ). Проведены расчеты K и σ $X\alpha$ методом многократного рассеяния. На основе сопоставления теорет. и эксперим. результа-

X. 1986, 19, N 19

тов подтверждена последовательность уровней в XeF_2 : $5\pi_u$, $10\sigma_g$, $3\pi_g$, $4\pi_u$, $6\sigma_u$ (в сторону увеличения энергии связи). Положения резонансов в эксперим. $\sigma(E)$ хорошо воспроизводятся теоретически и соответствуют значениям кинетич. энергий фотоэлектронов 4,8; 11,6 и 14,3 эВ для состояний в непрерывном спектре π_g , (π_u, δ_u) и σ_u соответственно. О. А. Басченко

КеФ₂

[от. 28370]

1987

Алтыман А.Б., Вениславского Т.И. и др.

структура
колебл.
частоты.

Таблицы рекомендуемых
сроковых данных.

Депонирован. во ВНИИКИ
Госстандарта, СССР 17.02.87г.

N 295.

XeF₂

(Om. 28193)

1987

108: 28753v Vibrational spectrum and force constants of xenon(II) fluoride. Brassington, N. J.; Edwards, H. G. M. (Sch. Chem. Chem. Technol., Univ. Bradford, UK BD7 1DP). *J. Mol. Struct.* 1987, 162(1-2), 69-74 (Eng). The vibrational Raman spectra of XeF₂ in the solid state and in the vapor at 325 K are reported. From the most precise wavenumbers of ν_2 and ν_3 from the IR spectrum, the ν_1 from the Raman spectrum, the force consts. of bond stretching, bond deformation and stretch-stretch interaction are evaluated using a SVFF approxn. From the solid state Raman spectrum the E_g lattice vibration is assigned to the band at 111 cm⁻¹.

(UK, CKP)
чекмп,
кул-ночн.

C. A. 1988, 108, NY

XeF_2

DM. 28193

1987

• 7 Б1281. Колебательный спектр и силовые постоянные фторида ксенона(2+). Vibrational spectrum and force constants of xenon (II) fluoride. Brassington N. J., Edwards H. G. M. «J. Mol. Struct.», 1987, 162, № 1—2, 69—74 (англ.)

Исследована обл. $25\text{--}620\text{ см}^{-1}$ спектра КР XeF_2 (I) в тв. фазе при 290 К и в парообразном состоянии при 325 К. Определены значения волновых чисел ν_2 ($213,2 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$), ν_3 ($560,1 \pm 0,1\text{ см}^{-1}$) и ν_1 ($516,5 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$). Рассчитаны силовые постоянные [мдин·А] связей Xe—F (2,914), угла F—Xe—F (0,397) и взаимодействий связей XeF—XeF (0,598). Величины рассчитанных частот колебаний I полностью совпали с наблюдаемыми. Рассчитано распределение потенциальной энергии по колебат. координатам I. Частота 111 см^{-1} в спектре КР отнесена к колебанию крист. решетки XeF_2 .

Н. А. Попов

М. П.

X. 1988, 19, № 7

XeF₂

1987

Mandl A., Lewis P.F.

Proc. Int. Conf. La-
sers 1986 (Pub. 1987),
579-85.

спек-
траль-
ные
процессы.

●
(ср. XeF; III)

XeF_2

1988

№ 2 Д119. Использование структурно-резонансной парадигмы для анализа зарядов и порядков связей в ковалентных соединениях ксенона. Charges and bond orders in covalent xenon compounds using the structure-resonance paradigm / Herndon William C. // J. Mol. Struct. Theochem.— 1988.— 169.— С. 389—401.— Англ.

Эмпирическая структурно-резонансная теория использована для анализа зарядов и порядков связей в гипервалентных соединениях фтора вида: XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 и XeF_6 . Представление матрицы эффективного гамильтониана с помощью теории графов позволило значительно упростить нахождение собств. значений и собств. ф-ций эффективного гамильтониана благодаря использованию топологических и симметричных ограничений теории графов. Вычисленные в данной работе заряды атомов и порядки связей коррелируют с аналогичными величинами, полученными другими теоретич. методами и соответствующими эксперим. данными. Найдено, что заряды на атомах F пропорциональны

М.Н.

(73)
11

ср. 1989, № 2

степеням окисления, но существенно меньшие по величине. Отмечено, что для реалистичного моделирования молекул, содержащих ксенон с высокой степенью окисления в рамках структурно-резонансной теории, необходим учет большого числа октетных и ионных резонансных форм, а также структур с расширенными валентными оболочками, вносящих вклад в конечный резонансный гибрид. Библ. 97. В. А. Корсунов

XeF_2

1988

6 Б1120. Динамика диссоциативного возбуждения XeF_2 электронным ударом: образование XeF (B , V' , N'). Dynamics of electron impact dissociative excitation of XeF_2 : production of XeF (B , v' , N') / Spence D., Dillon M. A. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 6, С. 3596—3601.— Англ.

Исследованы спектры Фл (СФ) в обл. 325—360 нм (полоса $B \rightarrow X$ молекулы XeF) при действии на молекулы XeF_2 электронного удара с энергией E от 4 до 60 эВ. Порог появления наиболее интенсивной линии при 351 нм найден при $E=7$ эВ, что совпадает с положением пиков в оптич. спектрах поглощения и спектрах потерь энергии электронов, отвечающих возбуждению диссоциативного $^1\Sigma_u^+$ состояния XeF_2 . Из анализа относит. интенсивностей компонент вращательно-колебат. структуры измеренного СФ при $E=60$ эВ с помощью лит. теорет. факторов Франка—Кондона определены распределения заселенностей вращат. (N')

М.А.

X. 1989, № 6

и колебат. (V') уровней в состоянии B XeF . Установлено, что вращат. т-ра образующихся фрагментов XeF мала ($N'=0$), тогда как колебат. т-ра велика: заселенность уровней с $V'=1-4$ в 2,5—3,5 раза превышает заселенность уровней с $V'=0$. Результаты объяснены тем, что при возбуждении из основного состояния XeF_2 $^1\Sigma_u^+$ в диссоциативное состояние $^1\Sigma_g^+$ симметрия молекулы остается линейной, а длина связи при переходе от XeF_2 к XeF (B) значительно увеличивается — от 1,9773 до 2,631 А.

О. А. Басченко



XeF₂

1989

MacDougall P. J.,
Schrobilgen C. J. et al.

Inorg. Chem. 1989. 28,
N.Y.C. 763-769.

u.n.

(see. ● FXe-NCH⁺; III)

XeF₂

1990

9 Б1027. Исследование релятивистского эффекта в соединении инертных газов. I. Расчет релятивистского эффекта / Lu Qi-Shi, Liu Chao-Meng // Хуасюэ сюэбао = Acta Chim. Sin.— 1990.— 48, № 9.— С. 841—845.— Кит.; рез. англ.

Релятивистским методом РМХ проведены расчеты электронного строения серии молекул инертных газов: XeF₂ (I), XeF₄ (II), XeF₆ (III), KrF₂ (IV) и RnF₂ (V). Релятивистская поправка рассчитывалась по ф-ле $\Delta E_R = E_R^M - E_R^N - \sum_A (E_R^A - E_N^A)$, где E_R^M — энергия молекулы в релятивистском расчете, E_N^M — энергия молекулы в нерелятивистском расчете, E_R^A и E_N^A — энергии атомов соотв. в релятивистском и нерелятивистском расчетах. Показано, что релятивистский эффект равен —72,91, —160,34, —281,82, —25,44 и —220,7 кДж/моль для соед. I—V соотв. (знак минус указывает на повышение стабильности молекулы). В то же время релятивистская поправка для молекул IF и CsF найдена равной 10,68 и 5,42 кДж/моль. Сделан вывод о возможности учета релятивистских поправок при исследовании природы связи в соед. инертных газов.

И. Н. Сенченя

М-А.

(74)

X. 1991, № 9

XeF₂

1991

18 Б1178. Инфракрасная спектроскопия молекул XeF₂, XeF₄ и XeF₆ в растворе жидкого ксенона. Infra-red spectroscopy of XeF₂, XeF₄ and XeF₆ molecules in liquid—xenon solution: Contain. Abstr. Pap. 13th Int. Symp. Fluorine Chem., Bochum, Sept. 2—6, 1991 / Nabiev Sh. Sh., Klimov V. D., Khodjiev B. S. // J. Fluor. Chem.—1991.—54, № 1—3.—С. 344.—Англ.

Измерены ИК-спектры поглощения р-ров фторидов ксенона, XeF₂, XeF₄ и XeF₆, в жидк. Хе (T=180 K). Найдено, что молек. структура XeF₂ и XeF₄ в р-ре претерпевает небольшие искажения обусловленные вз-вием растворитель — растворенное в-во. Вычислены константы ангармоничности, X₁₃ для XeF₂ и X₄₆ для XeF₄. Для р-ра XeF₆ найдено, что с увеличением конц-ии уменьшается доля мономерных молекул (интенсивная полоса 596 см⁻¹) и образуются полимеры (XeF₆)_n характе-

М-1.



(+2)



X. 1992, N 18.

ризующиеся группой интенсивных полос в интервале 620—640 см^{-1} . Рассчитаны константы равновесия для реакций $n\text{XeF}_6 \rightleftharpoons (\text{XeF}_6)_n$ ($n=2$ и 4). На основании исследования ИК-спектра XeF_6 в широком диапазоне (400—2000 см^{-1}) сделан вывод, что в отличие от таких классически октаэдрич. молекул, как гексафториды серы и урана, для гексафторида ксенона в жидк. ксеноне реализуется более низкая симметрия C_{3v} . В. М. Ковба

[ом. 35687]

1991

XeF₂

XeF₄

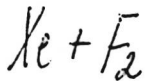
XeF₆

Кабаев И.И., Климов В.Д.,
Ходяшев Б.С.,

Дл. флу. химии, 1991,
65, N 8, 2125-2134

Инфракрасные спектры расто-
рив некоторых фторидов ксенона

в психометрии.



1992

117: 241933w Absorption spectrum of the complex xenon + fluorine. Babaev, A. K.; Dubov, V. S. (Chem. Thermodyn. Dep., Inst. High Temp., Moscow, Russia 127412). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 199(1-2), 93-101 (Eng). The absorption spectrum of the complex $\text{Xe} + \text{F}_2$ in the spectral ranges: (1) 165.0-155.4 nm, (2) 145.3-130.6 nm, (3) 128.8-122.0 nm was studied. In the first range the structureless spectrum obtained is in good agreement with the result of earlier papers. The spectrum shows an intensive structure in the second and the third ranges. The nature of the structure obtained is discussed qual.

(Yp checkmp)

C. A. 1992, 117, N24

XeF_2

1993

8 БЗ124. Динамика молекул XeF_2 в неводных растворителях /Набиев Ш. Ш., Остроухова И. И. //Высокочист. вещества .—1993 .—№ 5 .—С. 121—137 .—Рус. ;рез. англ.

Изучены спектры КР в области полносимметричного колебания $\nu_1(\Sigma^+)$ дифторида ксенона в неводн. р-рителях, таких как CH_3CN , CCl_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, HF и BrF_5 . Вычислены временные корреляц. функции колебат. и вращат. релаксации, а также характеристич. параметры этих процессов. Показано, что основной вклад в формирование контура полосы ν_1 молекул XeF_2 вносит процесс колебат. дефазировки.

М.А.

Х. 1994, № 8

XeF₂

1993

119: 236821v Raman study of molecular dynamics of inorganic fluoroxidizers in nonaqueous solutions. Part 1. Xenon difluoride in acetonitrile. Nabiev, Sh. Sh.; Ostroukhova, I. I. (I. V. Kurchatov Inst. At. Energy, Moscow, Russia 123182). *Spectrochim. Acta, Part A* 1993, 49A(10), 1527-35 (Eng). The Raman spectra of the totally sym. $\nu_1(\Sigma_g^+)$ mode of XeF₂ mols. have been measured in CH₃CN solns. at various temps. and concns. The vibrational and rotational correlation functions as well as the characteristic times have been calcd. The vibrational band width in these solns. is to be attributed to the vibrational dephasing, whereas the contribution from the rotational relaxation is less important.

($\nu_1(\Sigma_g^+)$)
CKP

C.A. 1993, 119, N 22

XeF₂

1993

119: 236822w Raman study of molecular dynamics of inorganic fluoroxidizers in nonaqueous solvents. Part 2. Xenon difluoride in hydrogen fluoride and bromine pentafluoride. Nabiev, Sh. Sh.; Ostroukhova, I. I. (I. V. Kurchatov Inst. At. Energy, Moscow, Russia 123182). *Spectrochim. Acta: Part A* 1993, 49A(10), 1537-46 (Eng). The Raman spectra of the totally sym. $\nu_1(\Sigma_g^+)$ mode of xenon difluoride mols. have been measured in HF and BrF₅ solns. at various concns. The XeF₂ spectrum in HF has a complicated structure with three visible peaks. The complicated contour was resolved on elementary components which were identified. The vibrational and rotational correlation functions as well as the characteristic times have been calcd. The ν_1 vibrational bandwidth of XeF₂ mols. in HF and BrF₅ solns. is attributed to the vibrational dephasing, whereas the contribution from the rotational relaxation was less important.

($\nu_1(\Sigma_g^+)$)

CKP

C. A. 1993, 119, N 22

XeF₂

[om. 37669]

1994

конспект.
спектр.
из вксок. J. Chem. Phys., 1994,
paperback, 101, N1, 1...
as initio
paper The vibrational spectra
of Krypton and Xenon difluo-
ride: High-resolution infrared

studies and ab initio calculations.

XeF₂

1994

121: 166094a Vibrational spectroscopy of xenon and krypton fluorides in non-aqueous solvents and liquid noble gas solutions. Nabiev, Sh. Sh.; Ostroukhova, I. I.; Palkina, L. A.; Khodjiev, B. S. (Russ. Res. Cent., Kurchatov Inst., Moscow, Russia). *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1994, 2205(11TH SYMPOSIUM AND SCHOOL ON HIGH-RESOLUTION MOLECULAR SPECTROSCOPY, 1993), 261-3 (Eng). The present work is devoted to studies on vibrational spectra and vibrational band contours of the fundamental modes of Kr and Xe fluorides in liq. Kr and Xe (T = 130 and 180 K, resp.), MeCN, CCl₄, Me₂SO, nonaq. HF and BrF₃ solns. The exptl. absorption band frequencies and relative intensities for XeF₂ and XeF₄ in vapor phase and liq. Xe and Kr solns. are presented.

(Di)

Ⓢ XeF₄

C.A. 1994, 121, N14

XeF₂

1995

ab initio
paren,
Do, empty-
Di

123: 66124h Ab initio calculations of relativistic and electron correlation effects in polyatomics using the universal Gaussian basis set: XeF₂. Malli, Gulzari L.; Styszynski, Jacek; Da Silva, Alberico B. F. (Dep. Chemistry, Simon Fraser Univ., Burnaby, BC Can. V5A 1S6). *Int. J. Quantum Chem.* 1995, 55(3), 213-25 (Eng). Ab initio accurate all-electron relativistic MO Dirac-Fock SCF calcns. are reported for the linear sym. XeF₂ mol. at various internuclear distances with our recently developed relativistic universal Gaussian basis set. The nonrelativistic limit Hartree-Fock calcns. were also performed for XeF₂ at various internuclear distances. The relativistic correction to the electronic energy of XeF₂ was calcd. as ~ -215 hartrees (-5850 eV) by using the Dirac-Fock method. The dominant magnetic part of the Breit interaction correction to the nonrelativistic interelectron Coulomb repulsion was included in our calcns. by both the Dirac-Fock-Breit SCF and perturbation methods. The calcd. Breit correction is ~ 6.5 hartrees (177 eV) for XeF₂. The relativistic Dirac-Fock as well as the nonrelativistic HF wave functions predict XeF₂ to be unbound, due to neglect of electron correlation effects. These effects were incorporated for XeF₂ by using various ab initio post-Hartree-Fock methods. The calcd. dissocn. energy obtained using the MP2(full) method with our

C.A. 1995, 123, N 6

extensive basis set of 313 primitive Gaussians that included d and f polarization functions on Xe and F is 2.77 eV, whereas the exptl. dissocn. energy is 2.78 eV. The calcd. correlation energy is ~ -2 hartrees (-54 eV) at the predicted internuclear distance of 1.986 Å, which is in excellent agreement with the exptl. Xe-F distance of 1.979 Å in XeF₂. In summary, electron correlation effects must be included in accurate ab initio calcns. since it has been shown here that their inclusion is crucial for obtaining theor. dissocn. energy (D_e) close to exptl. value for XeF₂. Furthermore, relativistic effects have been shown to make an extremely significant contribution to the total energy and orbital binding energies of XeF₂.

XeF₂

1996

124: 299360t Ab initio calculation of the potential energy surface for the large-amplitude bending and symmetric stretching vibration in the electronic ground state of XeF₂. Marian, C. M.; Peric, M. (Inst. Physical Theoretical Chem., Univ. Bonn, D-53115 Bonn, Germany). *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 1996, 36(3/4), 285-91 (Eng). A two-dimensional sym. stretching-bending potential surface for the electronic ground state of XeF₂ was computed by SCF and multi-ref. CI methods. At the correlated level of treatment it is found that the linear nuclear arrangement of XeF₂ with XeF bond distances close to 200 pm corresponds only to a local min. on the potential energy surface sep'd. from the dissocn. products Xe + 2F by a high energy barrier. The results of a vibrational anal. study enable a reliable reprod'n. and interpretation of available exptl. data concerning the IR spectrum of the mol.

спрыкнута,
в неоп-
рачен

C. A. 1996, 124, N 22

XeF₂

(om. 40 370)

1998

звекмп.
смр-ра,
пант

Karl O. Christe et al.,
J. Fluor. Chem. 1998,
88, 185-189.

1999

F: XeF₂

P: 3

131:329283 Comparative analysis of the mass-spectra and thermochemical characteristics of XeF₂, XeF₄, and XeOF₄. Zelenov, V. V.; Aparina, E. V.; Kashtanov, S. A.; Dodonov, A. F.; Aleinikov, N. N. Pil. Inst. Energet. Pr Khim. Fiz., Ross. Akad. Nauk Chernogolovka, Russia Khim. Fiz., 18(4), 83- (Russian) 1999 Using low-voltage electron ionization the wide energy distribution of 0. eV the authors obtained the mass spectra of the individual

substances XeF, XeF₄, and XeOF₄ in the energy range 10-30 eV. Inverse spectra regularization allows the elimination of electron energy spreading, determined by the substance ionization energies (IEs) and fragment ion appearance energies (AEs). On basis of the experimental IE and AE values the authors calculated the XeF ionization energy, the bond breaking energies for F-XeF₃, O-XeF₄, F-Xe⁺, F-XeF⁺, F-XeF₃⁺, and O-XeF₄⁺. On the basis of the temperature dependence of the saturation pressure the authors determined the enthalpies of sublimation and evaporation for X