

P.O.F₃

POF₃ (bond distances and angles) ^{2788-III}
1938

Brockway L.C., Beach J.Y.

J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 183, 6-46

"Electron diffraction investigation of the molecular structures of (1) POCl₃, POF₂Cl; POFCl₂; POF₃; PFC₂Cl; PF₅ and PF₃Cl₂ and of (2) disilane, trichlorosilane and hexachlorodisilane".

C.A., 1938, 7324⁶

Есть ф. н.

III 2316

PSF₂Cl, PSF₂Br, PSF₂POF₃ (max. wref)
Delunelle M.L., Francois F.

1948

Spectre Raman des trifluorure,
difluorochlorure, difluorobromure, de
thiophosphoryle.

Compt. rend., 1948, 226, 894

Kelley, bull. 592, c. 253

101-1

1547-III
POF₃

(√ i)

1949

Delwaulle M.L., François F.

International Colloquium on
Raman Effect, Bordeaux 1948;
J.Chim.phys., 1949, 46, 87-97
(in Freuch)

Raman spectra of phosphorus
trihalides, phosphoryc trihalides,
and thiohosphoryl trihalides

CA., 1950, 44, 10510

W

1566-III

1950

POF_3 (мол. спектр)

Senatore S.J.

Phys. Rev., 1950, 78, 293-294

Microwave absorption spectra of
 POF_3 .

CA., 1950, 44, 6724e

POF₃

(encl.)

| 130 - 5064 - II | 1951

Johnson, C. M.,
Trambarulo R.,
Gordy W.

Phys. Rev., 1951, 84 (6),
1178-80

POF₃

W. Gordy

1952

Am. N. W. Acad. Sci 55,
774-88

М. б. примеры PF, NF₃
POF₃, YCN, HCN.

CA, 1953, 31156.

1953

POFs

S. Ghosh, R. Traubarenlo.

W. Gordy

J. Ch. pth 21, 308

M. B. Chetmp.

1550-III

ω (PF₃, POF₃, PF₅)

1952

Gutowsky H.S., Liehr A.D.

J.Chem.Phys. 1952, 20, 1652-3

"Infrared spectra of phosphorus
trifluoride, phosphorus oxyfluoride,
and phosphorus pentafluoride

C.A., 1952, 10896g

1564-III

1952

POF₃ (2p-o; 2p-f)

PSF₃ (2p-s; 2p-f)

Hawkins R.J., Cohen V.B., Koski R.S.
J.Chem.Phys. 1952, 20, 528

"microwave spectra of POF₃ and
PSF₃"

C.A., 1952, 8968b

10

POF_3 (d_{po} ; d_{pf} ; $\angle \text{FPF}$) 1952

Williams Q., Sheridan J., Gordy W.
J.Chem.Phys. 1952, 20, 164-7
"Microwave spectra and molecular
structures of phosphorus oxyfluoride,
phosphorus thiofluoride, phosphorus
oxychloride, and phosphorus
thiochloride".

C.A., 1952, 6489f

1563-III

1957

OPF₃, CF₃H, SiF₃H, CF₃CH (B₀, D_j, D_{jk})

Burrus C.A., Gordy W.,
J.Chem.Phys., 1957, 26, N 2,
391-394 (англ.)

Спектры некоторых молекул типа
симметричного волчка в диапазоне
длин волн I-4

РХ., 1957, № 16,
53692

10

1548-III
POF₃ (f)

1961

Boyennette L.

J.Chim.phys.et phys-chim.biol.
1961, 28, N 5, 487-494 (*gspany*)

Etude du champ de force de
quelques halogénures et oxyhalogénures
de phosphore et détermination des
moments dipolaires et des charges
effectives des liaisons de la
molécule d'oxychlorure de phosphore.

CA., 1962, 6 109

-FO

POCl₃

PS Cl₃

PO F₃

PS F₃

частоты

см. пост.

т. 8.

Вар-10003-III

1961.

Liawek J. S., Piotrowski E. A.

J. Chem. Phys., 1961., 34, N. 4,
1087-1093.

Нормально-координатное
расщепление и высшие члены
триадных спектров в-в
двухатомного, трехатомного
линейного и углового

см. I.

~~XXXXXXXXXX~~

2942-III

1962

POF₃, POCl₃, POBr₃, PSF₃,

PSCL₃, PBr₃ (*Wi, isperuogunaru. g-yeu*
сиробав нору.)

Nagarajan G.

J. Scient. and Industr. Res., 1962, B21,
356-359 (*амм*)

Potential constants and ...

PX., 1964, 145152 ●

VOF_3 $\frac{3}{2}$ (V_i)
 POF_3

VII³ 388

1968

Selig H., Claassen H. H.
J. Chem. Phys, 1966, 44, 1404-1406
(review)

Infrared spectra of VOF_3 and
 POF_3 .

Parker, 1966, 20597

10 (GP)

ONF, ONCl, ONBr, NSF, NSF₃, OPF₃, 1964
FClO₃, BF₃, BCl₃, BBr₃, B₂F₃ (cum. noes)

Sawodny W., Fadini A., V 6+10.

Ball ein K., Can. Dep. Energy
Mines Resour., Mines Br. In-
form. Circ., 1967, № 197, 17pp.

10 (CP)

6. 6ax 56ax
6ax 56ax

PDF₃, VOF₃ (p.p. g. u.) 1968

Nagarajan G., Mueller A. (297-304)

Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1968, 237 (5-6)

Mean amplitudes of phosphoryl, thiophosphoryl, and various dihalides and of thionine dihalides and trioxide bromide. Thermody-

POF₃

VII - 3417

1969

16 Б45. Силовые постоянные типа симметрии E для молекул POF₃, PSF₃, VOF₃ и ClO₃F. Hoskins L. C. E-species force constants for POF₃, PSF₃, VOF₃, and ClO₃F. «J. Chem. Phys.», 1969, 50, № 3, 1130—1133 (англ.)

сил. пост.

Постоянные Корнелиса молекул POF₃, PSF₃, VOF₃, ClO₃F вычислены по ф-ле, связывающей эти постоянные с разностью частот P - и R -ветвей $\Delta\nu_{P-R}$. Три постоянные ξ_4 , ξ_5 , ξ_6 связаны между собой правилом сумм. Поэтому 6 силовых постоянных в координатах симметрии типа E каждой молекулы определялись по трем частотам колебаний и двум независимым значениям ξ . Для каждой молекулы построены кривые зависимости пяти силовых постоянных от силовой постоянной F_{56} . Ее резко

ж. 1969. 16

+3



кивания между двумя четвертичными атомами углерода. Из приравнивания нулю пр-ной $dE_s/d\delta_i$ определяется численное значение $dR/dr = -36 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{А}^{-1}$. Равновесное значение R равно 9 ккал. По этим данным построена экспоненциальная функция $R(r)$. С этой функцией по известным геометрич. параметрам и силовым постоянным вычислены значения R и E_s для пяти ароматич. о-ди-трет-

Сl—O является в большей степени двойной связью.

М. А. Ковнер

POF₃

VII-3414

1969

9 Д116. Силовые постоянные E-типа для молекул POF₃, PSF₃, VOF₃ и ClO₃F. Hoskins L. C. E-species force constants for POF₃, PSF₃, VOF₃, and ClO₃F. «J. Chem. Phys.», 1969, 50, № 3, 1130—1133 (англ.)

С использованием эксперим. значений колебательных частот и постоянных кориолисовой связи колебания с вращением проведен расчет силовых постоянных E-типа для молекул POF₃, PSF₃, VOF₃ и ClO₃F. Расчеты показывают, что для этих молекул $F_{44} > F_{66} > F_{55}$ и все недиагональные силовые постоянные отрицательны, за исключением F_{45} для VOF₃. Результаты обсуждаются.

В. А. Морозов

сил. пост.

+3

ф. 1969. 9А

✕

POF₃

1969

Lojko M.S.,
Beers V.

bp. norm.

Y. Res. Nat. Beer. Stand.

A 43, n 2, 233.

(Cell. H₂O) III

PF_3 , POF_3 , PSF_3 (cur. no. 8.) 13 1969

Ramaswamy K., Rao B.K. XII 530

Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1969, 240 (1-2), 127-31

Molecular compounds of some phosphorus-halogen compounds.

10

6

0

CA, 1969, 71, 14, 17257c

POF₃

new. u.
purer

Ramaswamy K.
Rao B.K.

1969

E. phys. Chem. (DDR),
242 (3-4), 155.

(Clu. PBr₃)III.

РОБ₃

XIII - 1443

1969

10 Б277. Колебательные спектры оксигалогенидов фосфора POX_3 и их аналогов с O^{18} . Шляпочников В. А., Струков О. Г., Дубов С. С., Шитов Л. Н. «Ж. неорганич. химии», 1969, 14, № 11, 2913-2916

Изучены колебательные спектры оксигалогенидов фосфора POX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и их изотопозамещ. с O^{18} . Показано, что замена O^{16} на O^{18} приводит только к изменению частоты вал. кол. PO ($\sim$ на 40 см^{-1}). Методом валентного силового поля произведен теоретич. анализ колебаний молекул POX_3 . Проведено сопоставление силовых постоянных связей PO и PX с энергией диссоциации и порядком связи. Г. Коган

(+2)

X. 1970. 10



POF₃

XIII - 1443

1969

3 Д178. Колебательные спектры оксигалогенидов фосфора POX_3 и их аналогов с O^{18} . Шляпочников В. А., Струков О. Г., Дубов С. С., Шитов Л. Н. «Ж. неорг. химии», 1969, 14, № II, 2913-2916

Получены и исследованы колебательные комбинационные и ИК-спектры оксигалогенидов фосфора POX_3 (где $X=F, Cl, Br$) и их аналогов с O^{18} . Показано, что замена в этих молекулах O^{16} на O^{18} приводит к существенному (40 см^{-1}) изменению лишь частоты валентного колебания PO . На основании полученных данных проведен теоретич. анализ колебаний молекул POX_3 . Определено силовое поле, вычислены формы колебаний и частные производные от частоты по силовым параметрам. Приблизительно оценены энергия диссоциации и порядок связей PO и PX . Резюме

оп. 1970. 32

1969

M. n. (ONF_3 , SPF_3 , CPCl_3 , ClSnBr_3 ,
 BrSnCl_3 , POF_3 , POCl_3 , POBr_3). 13 14

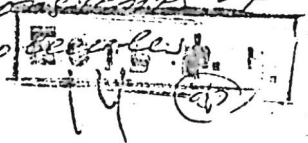
Venkateswarlu K., Joseph P. A., Rudra-
 warrier M. K., Mathew M. P. XIII 1282

Indian J. Pure and Appl. Phys,
 1969, I, 14, 279-280 (aerial).

Generalized mean square amplitudes
 and Coriolis coupling constants of
 some XY_3 type molecules.

Puckum, 1970, 6566

10



PF₃ O

1970

2 Д146. Теоретическое и экспериментальное исследование электронного строения PF₃O и свойств PF₃ как лиганда. Bassett P. J., Lloyd D. R., Hillier I. H., Saunders V. R. A theoretical and experimental study of the electronic structure of PF₃O and the ligand properties of PF₃. «Chem. Phys. Lett.», 1970, 6, № 4, 253—254 (англ.)

электр.
строение
(4)

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в базисе орбиталей слейтеровского типа, представленных в виде линейных комбинаций гауссовых ф-ций исследовано электронное строение PF₃ (I) и PF₃O (II) и экспериментально измерены их вертикальные потенциалы ионизации (ПИ). Первый ПИ для II обусловлен ионизацией орбитали симметрии e₁, вакантной в I; остальные отвечают занятым в I орбиталям. Образование связи Р—О понижает энергию неподеленной электронной пары в I

9. 10. 71.

225

(+1) / Сел. так же
[PF₃ (II)]

IX

на 3,4 эв, тогда как понижение энергий остальных орбиталей составляет 1—2 эв. Подробно проанализированы зарядовые распределения в рассматриваемых молекулах. Наблюдаемое экспериментально уменьшение длины связи $P-F$ и увеличение валентного угла $F-P-F$ при переходе от I к II объяснено делокализацией неподеленной электронной пары атома P на атом O.

В. Л. Лебедев

PF₃O

macron
3,

Millier J. H.

1970

Saunders V. R.

Chem. Commun., N 18,
1183.

(CuClO_2^-) III

1970

OPF₃

1 Д280. Силовые постоянные Юри—Брэдли оксигалогенидов фосфора и их производных. King S. T., Nyquist R. A. The Urey—Bradley force constants of phosphorus oxyhalides and their derivatives. «Spectrochim. acta», 1970, A26, № 7, 1481—1487 (англ.)

Из литературных данных о частотах основных колебаний молекул OPX_3 , $OPXY_2$ ($X, Y = F, Cl, Br$), $(CH_3)_3PO$ и ионов $(CH_3)_2PO_2^-$, $CH_3PO_3^{2-}$ вычислен набор силовых постоянных поля Юри—Брэдли, удовлетворительно описывающий колебательные спектры этих соединений и ряда их производных. М. Р. Алиев

Сил. пост.

+4

X

9. 1971

170

OPF₂

OPCl₃

OPBr₃

OPFCl₂ OPBrF₂

OPFBr₂ OPBr₂F₂

OPClBr₂

OPBrCl₂

(CH₃)₃PO

(CH₃)₂PO₂⁻

CH₃PO₃²⁻

OPF₃

1970

7Б233. — Силовое поле Юри—Бредли оксигалогенидов фосфора и их производных. King S. T., Nyquist R. A. The Urey-Bradley force constants of phosphorus oxyhalides and their derivatives. «Spectrochim. acta», 1970, A 26, № 7, 1481—1487 (англ.)

Используя эксперим. данные по частотам колебаний OPX_3 , OPXY_2 (X и Y = F, Cl или Br) Me_2PO_2^- , MePO_3^{2-} и Me_3PO . Уточнен ряд силовых постоянных поля Юри — Бредли. Полученные величины могут быть использованы как основа для расчета частот колебаний других родственных молекул. Е. Матросов

см. н.

Х. 1971. 1

OPe₃

1970

ceel. h.

V₁

82180c Urey-Bradley force constants of phosphorus oxyhalides and their derivatives. King, Shih-Tung; Nyquist, R. A. (Chem. Phys. Res. Lab., Dow Chem. Co., Midland, Mich.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1970, 26(7), 1481-7 (Eng). A set of Urey-Bradley force consts. was refined from the obsd. vibrational frequencies of OPX₃, OPXY₂ (where X and Y are F, Cl, and Br atoms), MePO₂⁻, MePO₃²⁻ and Me₃PO. These force consts. can be used as a basic set to calc. the vibrational spectra of other related mols.

RCSQ

C. A. 1970. 73:16

OPF₃

1974

расчет
E_i

11 Д135. Неэмпирический расчет молекулы фосфорилфторида OPF₃ методом МО ЛКАО ССП. Absar Ilyas, Van Wazer John R. An ab initio LCAO—MO—SCF study of the phosphoryl molecule, OPF₃. «J. Phys. Chem.», 1971, 75, № 10, 1360—1365 (англ.)

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП рассчитаны энергии МО, дипольный момент и атомные заряды молекулы OPF₃, имеющей симметрию C_{3v}. Для описания 25 заполненных МО выбран базис из 70 АО типа (841/52/52), где цифры по порядку обозначают оптимизирован-

Ф. 1974. 112

ные $1s$, $2p$, $3d$ экспоненты АО гауссова типа фосфора, $1s$ и $2p$ экспоненты каждого из трех атомов фтора, $1s$ и $2p$ экспоненты атома кислорода. Полная энергия молекулы $-710,5867$ эв (без учета $3d$ орбитали фосфора $-710,0193$ эв), дипольный момент 2,00 ед. Дебая (эксперимент 1,77 ед. Дебая), полная заселенность связи $P-O$ 1,34, связи $P-F$ 0,67. Приведены карты распределения электронной плотности валентных орбиталей. Результаты неэмпирич. расчета сравнены с расчетом по методу ППДП, для которого получены более низкие значения энергий МО, энергия связи $-14,40$ эв, дипольный момент 2,29 ед. Дебая.

М. М. Беренфельд

POF₃

1971

21 Б29. Неэмпирическое исследование молекулы фосфорилфторида OPF_3 методом МО ЛКАО ССП. Absar Ilyas, Van Wazer John R. An Ab initio LCAO—MO—SCF study of the phosphoryl molecule, OPF_3 . «J. Phys. Chem.», 1971, 75, № 10, 1360—1365 (англ.)

Проведен расчет POF_3 в трех вариантах: полным методом Рутана без учета и с включением $3d$ -АО фосфора (1a и 1б) и методом ППДП (2). В расчетах 1a и 1б использован базис гауссовых функций: $8s4p$ или $8s4p1d$ для Р и $5s2p$ для атомов О и F с экспонентами в разложениях ГФ для s - и p -АО Р, оптимизированными по энергии атома и экспонентой ГФ для $3d$ -АО 0,36, оптимизированной по расчетам PH_3 и PH_3O . Приведены значения полной энергии и энергии отдельных МО. В расчетах 1a и 1б добавление $3d$ -АО Р понижает полную энергию на 0,57 а. ед., что указывает на заметную роль этих АО в молекуле. Вместе с тем повышаются энергии

расчет

X.1971.21

внутренних МО, соотв-щих $1s$ - и $2s$ -АО Р и понижаются энергии $1s$ -АО F и O, что можно рассматривать, как следствие смещения электронов от F и O к Р. Расчет 2 приводит к более низким энергиям МО, в частности — к отриц. энергии первой виртуальной МО. Вычисленные заряды на атомах составляют в вариантах 1а, 1б и 2, соотв., Р: +1,62, +0,63 и +0,83; О: -0,66, -0,34 и -0,29 и F: -0,32, -0,09 и -0,18. Заселенность перекрывания возрастает при переходе от 1а к 1б от 0,67 до 1,34 для Р—О и от 0,37 до 0,67 для Р—F. Дипольный

момент равен по расчету 1а: 2,05 D , 1б: 2,00 D и 2: 2,29 D (опыт 1,77 D). Авторы подчеркивают, что заряд на атоме О всегда больше, чем на атомах F. Приведены рельефные карты электронной плотности для молекулы в целом и для разности результатов расчетов 1а и 1б и карты для всех МО, составленных из валентных АО атомов, а также данные по заселенностям АО и перекрываниям в отдельных МО с указанием основных вкладов в эти МО.

М. Дяткина

1971

POF₃

эл. строение

17 Б24. Применение приближений метода МО ЛКАО для изучения электронного строения некоторых соединений фосфора и азота. Choplin François, Kaufmann Gérard. Application de méthodes LCAO MO approchées à l'étude de la structures électronique de quelques composés du phosphore et de l'azote. «Bull. Soc. chim. France», 1971, № 2, 387—390, XIII (франц.; рез. англ.)

Электронное строение POF₃, POCl₃, PO(CH₃)₃ исследовано в двух вариантах метода МО ЛКАО: полуэмпирич. методом Бальхаузена и Грея и приближенным методом Хильера (РЖХим, 1969, 19Б46). Изучено электронное распределение в молекулах и природа связи Р—О, показана важность участия *d*-орбиталей фосфора в этой связи.
По резюме

X. 1971. 17

+2

IX

H_3PO

(y)

~~proton~~

~~over~~

Frost D. C., et al.

1944

J. Amer. Chem. Soc.,

1941, 93, 24, 1536.

(Cer. H_3NO) III

1971

PF_3O

Hiller J. H.,
Saunders V. R.

кв. мех.
расчет

J. Chem. Soc.,
1971, 4, 664.

(Ces. B-P-H) III

POF₃

(структ.
парам.)

Электро-
ноцар.

68881w Molecular structures of phosphoryl fluoride, phosphoryl chloride, and thiophosphoryl chloride studied by gas electron diffraction. Kuchitsu, Kozo; Moritani, Tohei; Morino, Yonezo (Fac. Sci., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *Inorg. Chem.* 1971, 10(2), 344-50 (Eng). The bond lengths and angles for POF₃, POCl₃, and PSCl₃ have been detd. by gas electron diffraction to be $r_o(\text{P-F}) = 1.524_0 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $r_o(\text{P-O}) = 1.435_6 \pm 0.006 \text{ \AA}$, and $\theta_\alpha(\text{F-P-F}) = 101.3 \pm 0.2^\circ$ for POF₃; $r_o(\text{P-Cl}) = 1.993_1 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $r_o(\text{P-O}) = 1.448_7 \pm 0.005 \text{ \AA}$, and $\theta_\alpha(\text{Cl-P-Cl}) = 103.3 \pm 0.2^\circ$ for POCl₃; and $r_o(\text{P-Cl}) = 2.001_4 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $r_o(\text{P-S}) = 1.885_1 \pm 0.005 \text{ \AA}$, and $\theta_\alpha(\text{Cl-P-Cl}) = 101.8 \pm 0.2^\circ$ for PSCl₃. The uncertainties represent estd. limits of exptl. error. For each mol. the structure is consistent with the corresponding rotational constant B_0 . The obsd. bond lengths and angles for these mols. are compared with one another and with those for related mols. The systematic differences can be accounted for in terms of the Gillespie model. Smooth correlation curves between the bond lengths or angles in PXY₃ and the electronegativities of the atoms coordinated to the P atom are obtained.

RCHH

1971

C.A. 1971. 44. 14

(+2)



POF₃ (v) [om. 22605] 1971.

Ngai L. H., Stafford F. E.,

M.N.,
Kp.;

Adv. High. Temp. Chem.,
1971, 3, 213-270.

OPF₃

XIII-882

1974

10193c Ab initio LCAO-MO-SCF study of the phosphoryl fluoride molecule, OPF₃. Van Wazer, John R.; Absar, Ilyas (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.). *J. Phys. Chem.* 1971, 75(10), 1360-5 (Eng). Ab initio LCAO-MO-SCF calcns. have been carried out on OPF₃ by using a Gaussian basis set consisting of 8 *s* and 4 *p* atom-optimized exponents (with and without an added *d* exponent) to describe the P, with 5 *s* and 2 *p* atom-optimized exponents to describe the O as well as each of the 3 F atoms. In addn., a complete neglect of differential overlap calcn. has also been done for this mol., and the resulting orbital energies have been compared to the ab initio values. The effect of allowing *d* character in this mol. is examd. in detail. Three-dimensional electron-d. plots are presented for the valence orbitals in a plane contg. the P, the O, and 1 of the F atoms.

cf. vey
pieri

C.A.B.H. 45.2

SPF_3 , $SBCl_3$, $SPBr_3$, OPF_3 (paper) 1971
u.n. 13

Venkateswarlu K., Joseph P.A., ¹⁵⁹⁵

Indian J. Pure and Appl. Phys.,
1971, 9, N4, 235-236 (ann.)

Centrifugal distortion constants
of some ZXY_3 type molecules.

Proc. Ind., 1972, 10215

10

9

OPF₃

Absar Ilyas, Van
Wazer John R.

1972

(M.N., D.) "J. Amer. Chem. Soc.", 1972,
94, n18, 6294_±-6297.

(see. PF₂H, III)

POF_3

1972

фото-
электр.
спектр

Horn H.G.

"Chem.-Ztg", 1972, 96, №12, 666-675.

● (с P_2F_4 ; III)

POF₃

1973

Hargittai Istvan Mijlhoff Frans.

"J.Mol, Struct."

1973, 16, NI, 69-77.

Vi; 2004

(*cur.* SOf₂; III)

ClOF_3 ; POF_3 ; SO_2F_2 ; PCl_3 ; $\left(\begin{array}{l} \bar{x} 3790 \\ \text{структура} \end{array} \right) 1973$
 PBr_3 ; PF_3 ; PI_3 ; NH_3 ; PH_3 ;
 AsH_3 ; SbH_3

Hargittai I., Mijlhoff F.C.,

Chem. Weekbl., 1973, 69, N27, 9-10
(Neth.)

Prediction of molecular structure.

9

10



CA, 1973, 79, N22, 129450g

1973

P(0)E₃

Ландау М.А., и др.,

Изв. АН СССР, Сер. хим.

1973, VII, 2486-2490.

расчет
двух-и
сферич.

(сер. P-O-C-H, III)

POF₃

XI-4256

1974

2 Д382. Спектры комбинационного рассеяния паров, анализ контуров полос, кориолисовы постоянные, силовые константы и термодинамические функции молекул типа симметричного волчка POF₃, POCl₃, VOF₃, VOCl₃, PSCl₃ и FClO₃. Clark Robin J. H., Rippon David M. The vapour phase Raman spectra, Raman band contour analyses, Coriolis constants, force constants, and values for thermodynamic functions of the symmetric top molecules POF₃, POCl₃, VOF₃, VOCl₃, PSCl₃ and FClO₃. «Mol. Phys.», 1974, 28, № 2, 305—319 (англ.)

Получены спектры комб. рас. паров соединений POF₃, POCl₃, VOF₃, VOCl₃, PSCl₃ и FClO₃ при т-рах 22—230° С. Приведены спектры. Расщепление полносимметричных полос связано с проявлением горячих переходов и нали-

Di, m.n.

Ф. 1975. №

(45) ☒

нием разных изотопов Cl. Изучены контуры полос дважды вырожденных колебаний. Сравнением рассчитанных контуров с огибающей неразрешенной на опыте полосы уточнены колебательные частоты и найдены константы корiolисова взаимодействия ζ_i . Вращательные постоянные вычислены из геометрии молекул. Значения ζ_i удовлетворяют правилу сумм и согласуются с данными ИК-спектроскопии. Для соединений хлора анализ осложнен присутствием различных изотопов Cl и наложением горячих переходов. Величины ζ_i использованы при расчетах элементов G -матриц совокупностей вырожденных колебаний. В приближении жесткого ротатора и гармонич. осциллятора вычислены термодинамич. функции. Библи. 30.

POF₃

NI-4256

1974

Chem. mem.

M. R.

M. G. G.



(+6799)

(+5) X

C.A. 1975. 82 N2

9563m Vapor phase Raman spectra, Raman band contour analyses, Coriolis constants, force constants, and thermodynamic functions of symmetric top molecules phosphoryl fluoride, phosphoryl chloride, trifluorooxovanadium, trichlorooxovanadium, thiophosphoryl chloride, and fluorine chlorate. Clark, Robin J. H.; Rippon, David M. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll., London, Engl.). *Mol. Phys.* 1974, 28(2), 305-19 (Eng). The Raman spectra of the title compds. were obsd. in sealed tubes at 22-230° and the fundamentals were assigned. Raman band contours of the e-species fundamentals were analyzed and Coriolis and force consts. were calcd. The Coriolis consts. were compared with those detd. from ir data. Thermodyn. functions detd. using the new fundamentals were compared with those based on recent structural parameters.

PSCl₃, FClO₃,

POCl₃, VOCl₃, VOCl₃,

1968

OPF₃

5 Б178. Средние амплитуды колебаний фосфорил-, диофосфорил- и ванадийокситригалогенидов, а также триоксихлорида рения и триоксибромида рения. Термодинамические функции фосфорилтрифторида и окситрифторида ванадия. Nagajian G. Mittlere Schwingungsamplituden von Phosphoryl-, Thiophosphoryl- und Vanadinoxytrihalogeniden sowie von Rheniumtrioxidchlorid und Rheniumtrioxidbromid. Thermodynamische Funktionen von Phosphoryltrifluorid und Vanadinoxytrifluorid. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1968, 237, № 5—6, 297—304 (нем.)

T. ф.

Вычислены средние амплитуды колебаний при 298° К молекул типа ZXY_3 с симметрией C_{3v} по методу Цивина (Cyvin, S. J.: Spectrochim. Acta 15 (1959) 823). Определены термодинамические функции OPF₃ и OVF₃ в диапазоне т-р $200 < T^\circ (K) < 2000$, принимая модель жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Ю. Ш. М.

x. 1969. 5



40426.6623

OPF₃

1974

TE, Ch, Ph

coll. no. 54969

0345-4646

Kysel Hans Hermann, Lehmann Walter J.,
Lucas Kai, Müller Achim, Schmidt Karl-
heinz. Die Anwendbarkeit verschiedener
Näherungsmethoden zur Berechnung von
Kraftkonstanten bei Säkulargleichungen
der Ordnung $n \geq 2$. "Z. Naturforsch.",
1974, 29a, N 2, 332-337

(нем., рез. англ.)

076 078 092 0100 чех ВИНТИ

OPF₃

SPF₃

kb. MEX.
pacem

K4-6583

XIII-2494

1974

141072j Bonding in phosphorus oxyfluoride and phosphorus
thiofluoride. Ab initio SCF LCAO MO study. Serafini, A.;
Labarre, J. F. (Lab. Chim. Coord., CNRS, Toulouse, Fr.).
Chem. Phys. Lett. 1974, 27(3), 430-2 (Eng). A comparison of
the electronic structures of the mols. OPF₃ and SPF₃ is
performed within the framework of an ab initio SCF LCAO MO
study. In complete agreement with the empirical assumptions
provided by previous magneto-optical expts., the (P-S) bond in
SPF₃ is weaker, endowed with a higher π character and less polar
than the (P-O) bond in OPF₃.

C. A. 1974. 81 v 22

(+1)

1974

OPF₃

*4-6583

XIII-2494

SPF₃

6 Б32. Связывание в оксифториде фосфора и тиофториде фосфора. Неэмпирические расчеты методом МО ЛКАО ССП. Serafini A., Labarre J.-F. Bonding in phosphorus oxyfluoride and phosphorus thiofluoride. An ab initio SCF LCAO MO study. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 27, № 3, 430—432 (англ.)

Э.А. Сиромин.
основ. совет

Изучено электронное строение основного состояния молекул OPF₃ (I) и SPF₃ (II) при эксперим. геометрии. Расчеты проведены неэмпирич. методом МО ЛКАО ССП в базисе ГФ: 12s, 9p, 1d для P и S, 10s, 6p для F и O.

x. 1975. №6



Эти функции были сгруппированы в базис, примерно соответствующий двухэкспонентному. Представлены орбитальные и полные энергии, а также результаты анализа заселенностей. Заряды на атомах Р равны 1,50 в I и 1,37 в II, а на атомах О и S соотв. $-0,48$ и $-0,39$. Перенос заряда (по сравнению с PF_3) составляет $1,02e$ ($\text{P} \rightarrow \text{O}, \sigma$) и $0,52e$ ($\text{O} \rightarrow \text{P}, \pi$) для I, $0,94e$ ($\text{P} \rightarrow \text{S}, \sigma$) и $0,66e$ ($\text{S} \rightarrow \text{P}, \pi$) для II. Заселенности перекрывания связей $\text{P}-\text{O}$ $1,16$ ($0,52\sigma + 0,64\pi$), $\text{P}-\text{S}$ $0,89$ ($0,27\sigma + 0,62\pi$). Основные вклады в заселенности перекрывания вносят $p\sigma-r\sigma$ -, $p\pi-r\pi$ - и $p\pi-d\pi$ -взаимодействия. Т. обр. расчет показывает, что связь $\text{P}-\text{S}$ в II слабее, менее полярна и имеет больший π -характер по сравнению со связью $\text{P}-\text{O}$ в I, что соответствует прямым и косвенным эксперим. данным.

М. Гофман

OPF₃
SPF₃

24. ст. 101

* 43-6583

1974

✓ Д138. Связь в оксифториде и тиофториде фосфора. Исследование неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО. Serafini A., Labarre J.-F. Bonding in phosphorus oxyfluoride and phosphorus thiofluoride. An ab initio SCF LCAO MO study. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 27, № 3, 430—432. (англ.)

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций 12s9p1d для атомов Р и S и 10s6p для атомов О и F, сгруппированном в двухэкспонентный базис, исследовано электронное строение OPF₃ (I) и SPF₃ (II) в эксперим. геометрии. Приведены энергетич. характеристики и распределение электронной плотности. Показано, что связь Р—S слабее и менее полярна, чем связь Р—О. При этом прочности связей Р—F и полные заселенности атомов F в I и II близки друг к другу.

В. Л. Лебедев



43-6583-2491

РЕНТГЕНОВЫЙ СПЕКТР

1975

OPF_3

Cavell R. G.

X-11811

Inorg. Chem., 1975, 14, N. 11,
2828-2831.

● (all PF_5) III

POF₃

номер 4692

1976

Collins J. B. et al.

кв. мет.
расчет.

улицы.

и ин. св-ва

J. Chem. Phys.

1976, 64 N12

5742-51

(сер. Натт; III)

POF₃

1976

486: 111420g A theoretical study of some vibrational and electronic properties of phosphoryl fluoride. Dwyer, Rowland W., Jr. (Virginia Commonwealth Univ., Richmond, Va.). 1976. 185 pp. (Eng). Avail. Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 77-297. From *Diss. Abstr. Int. B* 1977, 37(7), 3433.

u, n,

C.A. 1977, 86 N16

IX-5257

1976

HgH_2 , ClO_2 , SO_2Cl_2 , PH_2 , PF_3O ,
 NH_2Cl , SiH_2 , HCP , OCS , HNCS , CH_2FCl ,
 BCl_3 (not max. pressure)

Marsh F. J., Gordon M. S.

J. Mol. Struct., 1976, 31, 12, 345-357

POF_3

1976

2 Б36. Квантовохимическое исследование фосфорилгалогенидов и тиофосфорилгалогенидов. Пенъковский В. В., Мюллер А. «Теор. и эксперим. химия», 1976, 12, № 4, 452—460

Методом ППДП/2 и модифицированным методом ППДП с параметрами Сантри рассчитаны молекулы POF_3 , POF_2Cl , POFCl_2 , POCl_3 , PSF_3 , PSF_2Cl , PSFCl_2 и PSCl_3 . Найденная электронная конфигурация молекул соответствует данным неэмпирич. расчета. Расчет правильно передает величины первых потенциалов ионизации молекул, межатомных расстояний P—S , P—F и P—Cl , а также соответствие между рассчитанными зарядами на атомах фтора и величинами хим. сдвигов ^{19}F . Вычисленные заселенности $3d$ -орбиталей фосфора завышены. Детали электронного строения связей образованных двумя элементами третьего периода, и величины дипольных моментов рассчитанных молекул передаются в методе ППДП/2 неудовлетворительно. Параметризация Сантри не приводит к улучшению результатов.

Автореферат

Кв. мех.
расчет

(43) X

X 1977 n 2

POF₃

кв. мет.
расчет

2 Д140. Квантовохимическое исследование фосфорилгалогенидов и тиофосфорилгалогенидов. Пенковский В. В., Мюллер А. «Теор. и эксперим. химия», 1976, 12, № 4, 452—460

Методом ППДП/2 и модифицированным методом ППДП с параметрами Сентри рассчитаны молекулы POF₃, POF₂Cl, POFCI₂, POCl₃, PSF₃, PSF₂Cl, PSFCI₂ и PSCl₃. Найденная электронная конфигурация молекул соответствует данным неэмпирич. расчета. Расчет правильно передает величины первых потенциалов ионизации молекул, межатомных расстояний P—S, P—F и P—Cl, а также соответствие между рассчитанными зарядами на атомах фтора и величинами химич. сдвигов ¹⁹F. Вычисленные заселенности 3d-орбиталей фосфата завышены. Детали электронного строения связей, образованных двумя элементами III периода, и величины дипольных моментов рассчитанных молекул передаются в методе ППДП/2 неудовлетворительно. Параметризация Сентри не приводит к улучшению результатов. Библи. 30. Автореферат

Ф. 1977. №2

(+4) X

POF₃

Сладков И. Б.

1976

потенц.
парам.

(„Редкол. „М. физ. химии“

АН СССР) М., 1976. 17 с.,

ил., библиогр. 12 назв. (Рукопись
деп. в ВУНИТЦ 20 окт. 1976 г.

N 3720-76 (Деп.)



(см POF₃; 161)

* 68-15918

1976

OPF₃

4 Д422. Микроволновый спектр фосфорилтрифторида в возбужденных колебательных состояниях. Smith J. G. Microwave spectra of phosphoryl trifluoride in vibrationally excited states. «Mol. Phys.», 1976, 32, № 3, 621—645 (англ.)

В диапазоне 8—240 Гц измерен микроволн. спектр молекулы OPF₃. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 25$ в первых возбужденных состояниях колебаний ν_3 — ν_6 . Анализ спектра выполнен с учетом l -резонанса, обусловленного недиагональными матричными элементами колебательно-вращательного гамильтониана с $|\Delta l|=2$, $|\Delta K|=2$ и $|\Delta l|=2$, $|\Delta K|=1$, кватерционного и секстичного центробежного искажения и кориолисова взаимодействия (включая его зависимость от J и K). Определены значения вращательных, центробежных и кориолисовых постоянных и параметров l -резонанса. По полученным значениям кориолисовых и центробежных постоянных вместе с частотами колебаний вычислены квадратичные силовые коэф. молекулы OPF₃.

М. Р. Алиев

J. G. Smith

ф. 1977 № 4

QPF₃

1976

7 13-159/2

86: 62883z Microwave spectra of phosphoryl trifluoride in vibrationally excited states. Smith, J. G. (Dep. Phys. Chem., Univ. Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, Engl.). Mol. Phys. 1976, 32(3), 621-45 (Eng). Ground-state microwave spectra of ¹⁶OPF₃ and ¹⁸OPF₃ were recorded and analyzed to give accurate centrifugal distortion consts. The pure rotational spectrum of ¹⁶OPF₃ was also recorded and analyzed for the $\nu_{2-6} = 1$ states. Anal. of $\nu_{5,6} = 1$ states is discussed in detail and the Coriolis consts. ζ_{55}^Z and ζ_{65}^Z are detd. The A rotational const. for $\nu_6 = 1$ is detd. The harmonic force field of OPF₃ is calcd. from the ground-state distortion consts., the Coriolis consts., and known ir fundamental frequencies.

u. l. cherny

C.A. 1977. 86. N10

OPF₃

м.п.
геометрия

ж. 1977.18

Ж. 159/8

1976

8 Б234. Микроволновые спектры фосфорилтрифторида в возбужденных колебательных состояниях. Smith J. G. Microwave spectra of phosphoryl trifluoride in vibrationally excited states. «Mol. Phys.», 1976, 32, № 3, 621—645 (англ.)

Измерены в области частот от 26 до 240 ГГц МВ-спектры двух изотопич. образцов фосфорилтрифторида, OPF₃: ¹⁶O (I) и ¹⁸O (II), в основном колебательном состоянии и I в пяти возбужденных колебательных состояниях. Для обоих образцов и всех состояний определены вращательные постоянные и постоянные центробежного искажения. Для образцов I и II в основном состоянии вращательные постоянные (в Мгц) соотв., равны: $B=4594,2624(4)$ и $4395,287(1)$, постоянные центробежного искажения (в кгц) $D_J=1,0141(12)$ и $0,8738(39)$, $D_{JK}=1,2836(18)$ и $1,4629(51)$. С привлечением новейших данных по электронной дифракции определена r_0 —структура I: r (P—F)=1,5230 Å, r (P—O)=1,4358 Å, $\angle FPF=101,25^\circ$. Полученные МВ данные для возбужденных колебательных состояний использованы для определения постоянных гармонич. силового поля и зависимости постоянных центробежного искажения от колебательного состояния. С. Н. Мурзин

OPF₃

Blumuck 5112

1977

crispyr.
Napier.

87: 31502r Distortion moment microwave transitions in phosphoryl fluoride (OPF₃). Kagann, R. H.; Ozier, I.; Gerry, M. C. L. (Dep. Phys., Univ. British Columbia, Vancouver, B. C.). Chem. Phys. Lett. 1977, 47(3), 572-4 (Eng). The distortion moment microwave spectrum of a heavy mol. was detected for the 1st time. Ninety-three transitions obeying the selection rules $\Delta J = 0$ and $\Delta K = \pm 3$ were obsd. in ¹⁶OPF₃ between 9.4 and 12.4 GHz. By using the current value of 217.52(4) MHz for the difference ($A_0 - B_0$) in the 2 rotational consts., the mol. structure was obtained from ground vibronic state microwave data alone.

C. A. 1977. 87 n 4.

оттиски 5112

1977

OPF₃

19 Б287. Микроволновые переходы в фосфорилфториде (OPF₃), обусловленные центробежным искажением. Kagan R. H., Ozier I., Gerry M. C. L. Distortion moment microwave transitions in phosphoryl fluoride (OPF₃). «Chem. Phys. Lett.», 1977, 47, № 3, 572—574 (англ.)

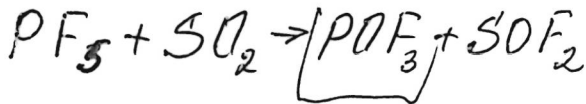
Измерен в области частот от 9,4 до 12,4 Гц запрещенный чисто вращательный спектр фосфорилфторида, OPF₃ (I), в основном колебательном состоянии. МВ-спектр наблюдался за счет электрич. дипольного момента, наведенного в молекуле центробежным искажением. Идентифицировано 93 перехода с правилами отбора $\Delta J=0$ и $\Delta K=\pm 3$. Анализ спектра выполнен с учетом центробежного искажения вплоть до шестого порядка. Определены спектроскопич. постоянные (в Мгц) $A_0-B_0=217,52(4)$, $A_0=4811,78(4)$, $D_{JK}=1,28(2) \cdot 10^{-3}$, $D_K=-1,067(8) \cdot 10^{-3}$, $H_{JK}=8,0(7) \cdot 10^{-9}$. На основе данных о МВ-спектре в основном колебательном состоянии определена структура I: $r(OP)=1,437$ А, $r(PF)=1,522$ А, $\angle FPF=101,14^\circ$. Вычисленная структура I хорошо согласуется с известными МВ-данными и данными по дифракции электронов.

С. Н. Мурзин

М. Н.

Н. 1974
N 19

1977



ф-еи
лазерн.
реакция.

87: 31847g Reactions between phosphorus pentafluoride and sulfur dioxide in the presence of carbon dioxide laser radiation. Klimov, V. D.; Kuz'menko, V. A.; Legasov, V. A. (Inst. At. Energ. im. Kurchatova, Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1977, 51(4), 949-51 (Russ). Under the action of a pulsed CO₂ laser (1.5 ms) PF₅ reacts with SO₂ according to the equation PF₅ + SO₂ → POF₃ + SOF₂. In the presence of Xe and Kr the reaction rate increases, while in the presence of Ar, Ne, and He it decreases.

A. Plonka

С.А. 1977. 87 ~ 4

POF₃

number 5792

1977

Matsumura
J.

Shimanouchi T.

J. Phys. Chem. and Ref. Data,
1977, 5, 993-1102.

1977

Электронное строение

20 Б23. Природа связи и электронные переходы в халькофосфорильной группе. Зуев М. Б., Чаркин О. П., Чернова А. В., Шагидуллин Р. Р. «Докл. АН СССР», 1977, 234, № 2, 361—364

Неэмпирическим методом ЧПДП-2 (α , β) с комбинированным *sp*-базисом ФСТ рассчитаны приближенные волновые функции девяти молекул X_3PY ($X=F, Cl, CH_3$, $Y=O, S, Se$). Рассмотрены изменения электронного строения $\equiv PY$ группы при переходе из основного в возбужденное состояние. Показано, что для $ne \rightarrow (n+1)e$ и $ne \rightarrow a_1$ переходов возбуждение заметно меняет электронную плотность лишь в области $\equiv PY$ группы. Переходы типа $ne \rightarrow (n+1)e$ сопровождаются заметным раз-

 F_3PO F_3PS F_3PSe Cl_3PO Cl_3PS Cl_3PSe CH_3PO CH_3PS CH_3PSe

И. 1977 № 20



(76)



рыхлением π -электронной оболочкой $\equiv \text{P}\text{Y}$ группы и переносом заряда с атома Y на атом Р. Полученные результаты в целом хорошо согласуются с предсказаниями молек. модели валентных состояний атомов и дают нек-рые основания полагать, что присоединение атома Y к молекуле PX_3 идет по механизму «промотирования».

Автореферат

POF₃

иттисси 6034 1978

17 Б293. Изучение ИК-спектра разрешения полосы ν_4 POF₃ с помощью лазерной штарковской спектроскопии. Amano T., Schwendeman R. H. High-resolution infrared spectrum of the ν_4 band of POF₃ by laser Stark spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 2, 530—537 (англ.)

На лазерном штарковском ИК-спектрометре, использующим линии CO₂-лазера [от R(38) до R(54)] изучен переход ν_4 POF₃ в области 10,1 мкм. Выполнено отнесение наблюдаемых линий и определены молек. постоянные: $\nu_4 = 992,972904 \pm 0,000033$ см⁻¹, $A_4 = 4803,06 \pm \pm 0,16$; $B_4 = 4584,668 \pm 0,30$; $(D_{JK})_4 = 0,0025 \pm 0,0030$; $(D_K)_4 = -0,0008 \pm 0,0113$; $(As)_4 = 2429,03 \pm 0,22$ Мгц, $\mu_4 = 1,83943 \pm 0,00040$; $\mu_0 = 1,86958 \pm 0,00038 D$.

Л. В. Серебренников

М.И. ХИ-991

2:1978,N14

оттиск 6034 1978

POF_3

м.п.

ХИМ - 921

8 Д448. Исследование ИК-спектра высокого разрешения полосы ν_4 POF_3 методом лазерной штарковской спектроскопии. Amano T., Schwendeman R. H. High-resolution infrared spectrum of the ν_4 band of POF_3 by laser Stark spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 2, 530—537 (англ.)

Получены ИК-штарковские спектры колебательно-вращательной полосы ν_4 молекул POF_3 с использованием в качестве источника излучения линий генерации $R(40) - R(54)$ полосы 10.4 мк стабилизированного CO_2 -лазера. Зарегистрировано и интерпретировано несколько десятков штарковских резонансов, на многих из которых наблюдался лэмбовский провал. Из анализа эксперим. данных получена частота чисто-колебательного перехода $\nu_0 = 992,972904 \pm 0,000033 \text{ см}^{-1}$, набор вращательных постоянных, включая постоянные кориолисова взаимодействия и l -удвоения, а также значения дипольного момента в основном и возбужденном состояниях. Библ. 16. Ю. М. Л.

сп: 1978, № 8

000000 6034

1978

POF₃

88: 112825w High-resolution infrared spectrum of the ν_4 band of phosphoryl fluoride by laser Stark spectroscopy. Amano, T.; Schwendeman, R. H. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, Mich.). *J. Chem. Phys.* 1978, 68(2), 530-7 (Eng). Transitions in the ν_4 band of POF₃ were obsd. by an IR laser Stark spectrometer resonating on the CO₂ R(38) to R(54) laser lines near 10.1 μ m. Many POF₃ transitions were obsd. for this perpendicular band with both $\Delta M = 0$ and $\Delta M = \pm 1$ selection rules. Many of the lines were obsd. as Lamb dips. The spectral assignment was confirmed by the observation of a no. of IR-microwave double resonances. Mol. consts. obtained from anal. of the laser Stark spectra are $\nu_4 = 29768578.6 \pm 1.0$ MHz, $A_4 = 4803.06 \pm 0.16$ MHz, $B_4 = 4584.67 \pm 0.03$ MHz, $(A_4)_4 = 2429.0 \pm 0.2$ MHz, $\mu_4 = 1.8394 \pm 0.0004$ D, and $\mu_0 = 1.8696 \pm 0.0004$ D.

Dy
4.11 - 92
XIII

C.A. 1978, 31, N16

POF₃

Document 8416 | 1978

POCl₃

обзор

Asundi R.K., et al.
Indian J. Phys. and Appl.
Phys., 1978, 16, p.142-150.

с.и.

Работа
список

OPF₃

м. в.
спектр
м. н.

оттиск 6554

1978

2 Д455. Спектр молекулы ¹⁶OPF₃ в микроволновой области, возникающий за счет центробежного дипольного момента. Kagann R. H., Ozier I., Gerry M. C. L. The microwave centrifugal distortion moment spectrum of ¹⁶OPF₃. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 71, № 1-3, 281—298 (англ.)

На штатковском спектрометре с чувствительностью $\approx 10^{-11}$ см⁻¹ в диапазоне 9—18 Ггц измерен микроволн. спектр молекулы OPF₃. Идентифицированы линии 152 запрещенных вращательных переходов с $\Delta J=0$, $\Delta K=\pm 3$ в основном колебательном состоянии, проявляемых за счет центробежного искажения. Определены значения разности вращательных постоянных $A-B=217,495$ Мгц, постоянных квартичного центробежного искажения $D_{JK}=1,2971$, $D_K=-1,114$ кгц, постоянных секстичного центробежного искажения $H_{JK}=9,10 \cdot 10^{-6}$, $H_{KJ}=-6,8 \cdot 10^{-6}$, $H_K=-73 \cdot 10^{-6}$ кгц и центробежного дипольного момента $\mu_D=4 \cdot 10^{-6}$ ед. Дебая.

М. Р. Алиев

Р. 1979. 2

OPF₃

Оттиск 6554 1978

24 Б284. Микроволновый спектр $^{16}\text{OPF}_3$, индуцированный эффектом центробежного искажения. Kagan R. N., Ozier I., Gerry M. C. L. The microwave centrifugal distortion moment spectrum of $^{16}\text{OPF}_3$. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 71, № 1-3, 281-298 (англ.)

На штарковском спектрометре высокой чувствительности измерен в области частот от 9 до 18 ГГц МВ-спектр, наведенный центробежным искажением, молекулы $^{16}\text{O}^{31}\text{P}^{19}\text{F}_3$ (I) типа симм. волчка. Чувствительность спектрометра равна приблизительно $1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$. Идентифицировано 152 перехода с правилами отбора

м. в.
спектр

х. 1978, № 4

$\Delta J=0$, $\Delta K=\pm 3$. Анализ спектра выполнен с гамильтонианом в представлении Уотсона с учетом секстичных постоянных центробежного искажения. Определены разность вращательных постоянных в кгц $(A_0-B_0)=217495(2)$ и постоянные центробежного искажения (в кгц) $D_{JK}=1,2971(7)$, $D_K=-1,114(12)$, $\kappa_{JK}=9,10(27) \cdot 10^{-6}$, $\kappa_{KJ}=-6,8(8) \cdot 10^{-6}$, $\kappa_K=-73(30) \cdot 10^{-6}$. Из данных по относит. интенсивностям МВ-переходов для I и SiH₄ определен дипольный момент I, наведенный центробежным искажением, $\mu_D=4,0(1,4) \cdot 10^{-6}$ D. На основе полученных результатов вычислена r_0 -структура I $r(\text{OP})=1,437(4)$ А, $r(\text{PF})=1,522(4)$ А, $\angle \text{FPF}=101,14(10)^\circ$.

С. Н. Мурзин

1978

OPF₃

89: 68032c The microwave centrifugal distortion moment spectrum of phosphoryl fluoride (¹⁶OPF₃). Kagann, R. H.; Ozier, I.; Gerry, M. C. L. (Dep. Phys., Univ. British Columbia, Vancouver, B. C.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 71, 281-98 (Eng). The microwave centrifugal distortion moment spectrum of the sym. top ¹⁶O³¹P¹⁹F₃ in its ground vibronic state was studied between 9 and 18 GHz with a Stark modulated spectrometer of high sensitivity. The frequencies of 152 transitions obeying the selection rules $\Delta J = 0$, $\Delta K = \pm 3$ were measured. A unique identification of the lines was made by using the current results in a reanal. of the allowed R-branch spectrum reported recently. From the Q-branch data, values were obtained for the rotational const. difference ($A_0 - B_0$), 2 quartic distortion consts. and 3 sextic distortion consts. In kHz, these are: ($A_0 - B_0$) = $217,495 \pm 2$; $D_{JK} = (1.2971 \pm 0.0007)$; $D_K = -(1.114 \pm 0.012)$; $H_{JK} = (9.10 \pm 0.27) \times 10^{-6}$; $H_{KJ} = -(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-6}$; $H_K = -(73 \pm 30) \times 10^{-6}$. The value ($A_0 - B_0$) was combined with the R-branch values of B_0 for ¹⁶OPF₃ and ¹⁸OPF₃ to give improved structural parameters. By comparing the intensities of 2 phosphoryl fluoride lines with the intensities of 2 silane lines of matching frequencies, the distortion dipole moment of ¹⁶OPF₃ was detd. to be $(4.0 \pm 1.4) \times 10^{-6}$ D.

M. N.

M. V. Cherny

C. A. 194829, NP

OPF₃ (u.n.) XIII-4287 1978

Ozier J., Meerts W.L.

Phys. Rev. Lett., 1978, 40, n 4, 226-229 (ann.).

Avoided crossings in molecular-beam
electric-resonance spectroscopy: the
Observation of forbidden ($\Delta K = \pm 1; \pm 2; \pm 3$)
transitions in phosphoryl fluoride (OPF₃).

PNCXuv., 1978, 14 5 272 10

(9)

OPF₃ ommeu 6544 1978

Sullivan S.A., et al.

(Do) Inorg. Chem., 1978, 17 (6)
1589-95

POF₃

1979

11 Б252. Наблюдение эффектов антипересечения уровней в лазерных штарковских спектрах POF₃. Автор по Т., Schwendeman R. H. Observation of level anticrossing effects in the laser—stark spectra of POF₃. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 3, 447—451 (англ.)

Лазерная штарковская спектроскопия насыщения применена для исследования колебательно-вращательных

спектр

полученных от доплеровского уширения газообразного POF₃ (I) в области колебания ν_4 ($\sim 10,1$ мкм). В качестве источника использован CO₂-лазер, а в качестве приемника — охлаждаемый азотом фотоприемник на базе PbSnTe, давление I — $(5-30) \cdot 10^{-3}$ мм. Антипересечение уровней приводило к появлению доп. максимумов поглощения, налагающихся на доплеровский контур линии, полуширина максимумов не зависела от давления I. Оценены значения A_0-B_0 . Предложен новый метод расчета полуширин полос при пересечении и антипересечении уровней.

А. В. Бобров

2.1980.N11

POF₃

6 Д327. Наблюдение эффектов антипересечения уровней в лазер-штарк-спектрах POF₃. Observation of level anticrossing effects in the laser-Stark spectra of POF₃. Amano T., Schwendeman R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 3, 437—451 (англ.) 1979

Описана техника эксперимента и приведены полученные методом ИК-лазер-штарк-спектроскопии результаты исследования эффектов антипересечения уровней в POF₃. Эффекты, связанные с антипересечением уровней J, k, m и $J, k \pm 3, m$, проявились в спектре поглощения в виде дополнительных резких пиков; накладывающихся на уширенные эффектом Допплера полосы.

М.П.

В диапазоне $(10 \div 50) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. зависимость ширины пиков от давления исследуемого газа не обнаружена. На основе эксперим. данных вычислено значение разности вращательных постоянных молекулы, $A_0 - B_0 = (217,54 \pm 0,05)$ Мгц. Описана процедура расчета формы линий при пересечении или антипересечении уровней, являющаяся более общей, чем расчеты, основанные на теории возмущений. Библ. 29. А. В. Н.

РР 1980 №6

POF₃

1979

2 Д390. Идентификация различных слабых донорно-акцепторных соединений пентафторидов мышьяка и сурьмы с мостиковыми кислородными связями: переста-

новка обычной льюисовской кислотности этих пентафторидов по отношению к сульфурилфториду. Identification by Raman spectroscopy of various weak oxygen-bridged donor-acceptor adducts of arsenic and antimony pentafluorides: a reversal of the usual Lewis acidities of these pentafluorides towards sulphuryl fluoride. Chen Grace S. H., Passmore Jack. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1979, № 8, 1257—1261 (англ.)

Получены спектры комб. рас. (50—1600 см⁻¹) комплексов (К) POF₃, SO₂, SOF₂ и COF₂ и AsF₅ и SbF₅ при т-рах от -162 до +20°С. Проведен анализ колебательных линий акцепторных групп в К в группе симметрии C_{4v}, а также донорных фрагментов при сопоставлении со спектрами аналогичных свободных фторидов. Предположено, что изученные К имеют донорно-

(vi)

(45)

4.1980 N2

акцепторную природу при соотношении компонент 1:1 и наличии мостиковой кислородной связи. Проведена оценка основности донорных групп в К. Показано, что более слабое основание — сульфурилфторид образует К состава 1:1 с AsF_5 , тогда как аналогичный К с SbF_5 нестабилен. Сделан вывод, что меньшая способность SbF_5 к комплексообразованию связана с полимерной природой этого соединения в растворах и в жидком, и твердом состояниях. Библиография 34. И. В. А.

PDF3

Drake M.C., Rosenblatt G.M.,
Raman spectroscopy in high tem-
perature chemistry.

CKP

10th Materials Research Sympo-
sium on characterization of High
temperature, Vapors and Gases.

NBS Special Publication 561
Volume 1, 1979, 609-646.

● (y Typbura)

OPF₃

Om. 21759 1979

Hillier Jan H.

opsmos.
enexmp

Pure and Appl. Chem.
1979, 51, NH, 2183-95.

coll. PF₃ - III

PDF₃

номер 9315 1979

Jameson C. J. et al.

мемор.
взаимог.

J. Phys. Chem., 1979,

ИИР

83 (26), 3372-78

OPF₃

Оттиски 8500

1979

2 Б398. Спектр OPF₃, полученный методом электрического резонанса с молекулярным пучком. Meerts W. Leo, Ozier Irving, Dymannus Antoni. The molecular beam electric resonance spectrum of OPF₃. «Can. J. Phys.», 1979, 57, № 8, 1163—1173 (англ.)

С использованием техники молек. пучков методом электрич. резонанса исследован спектр ¹⁶OPF₃ (I). В сочетании с результатами ранее выполненных методом магнитного резонанса исследований полученные данные позволили определить спин-вращательные константы и два тензора спин-спиновых констант. Определены также молек. g-факторы и анизотропия восприимчивости. Вычислен молек. квадрупольный момент. На основании анализа данных по эффекту Штарка определены электрич. дипольные моменты для основного колебательного состояния I и для состояний с $\nu_5=1$ и $\nu_6=1$. Для каждого из этих двух возбужденных состояний получены константы l-удвоения. Из резюме

М.И.

XIII-5519

Q1680.XE

OPF₃

number 8500

1979

ЭСР-спектр
сверхчужа

91:149024x The molecular beam electric resonance spectrum of phosphoryl fluoride (OPF₃). Meerts, W. Leo; Ozier, Irving; Dymanus, Antoni (Fys. Lab., Kathol. Univ., Nijmegen, Neth.). *Can. J. Phys.* 1979, 57(8), 1163-73 (Eng). The mol. beam elec. resonance spectrum of OPF₃ was investigated. A hyperfine study of ($K = 0$) multiplets was combined with earlier magnetic resonance data and chem. shift arguments to obtain 4 spin-rotation consts. and 2 tensor spin-spin consts. The results (in kHz) are: $C_{\perp}^P = +7.7(8)$, $c_{\parallel}^P = +21(6)$, $c_{\perp}^F = +4.6(4)$, $c_{\parallel}^F = +4.0(2.5)$, $d_{FF} = 4.1(9)$. Values are also reported for g -factors, mol. quadrupole moment, and l -doubling consts. The mol. beam elec. resonance method can be applied to sym. tops with relatively large room temp. rotational partition functions by reducing the rotational temp. to a few K with the seeded beam technique.

XIII - 5519

Q. A. 1979, 2/11/8

ошннск 11705 1980

POF₃

Thyagarajan G., Subbedar
M.K.

снч ноей, Indian J. Pure and
ΔН атомиз. Appl. Phys., 1980, 18,
392-395.

POF₃

Статья 1152A

1981

11 Д422. Исследование двойного ИК-микроволнового резонанса на основной полосе ν_4 POF₃. Infrared-microwave double resonance study of the ν_4 fundamental band of POF₃. Amano T., Schwendeman R. H. «Chem. Phys.», 1981, 57, № 3, 333—340 (англ.)

Методом двойного ИК-микроволн. резонанса получены спектры газообразного POF₃ в возбужденном состоянии ν_4 . Накачка производилась лазером CO₂ на линиях R(48) и R(50) полосы 10,4 мкм. В микроволн. поглощении наблюдаются штарковские спектры, отвечающие переходам с уровней $^{\text{P}}P_2(2)$ и $^{\text{R}}P_0(4)$ молекулы POF₃ в состоянии ν_4 с правилами отбора $\Delta m=0$. Приведены значения резонансных полей и микроволн. частот наблюдаемых линий. Ряд линий отнесен к переходам с уровней, заселенных за счет переноса энергии при столкновениях молекул. Определена вращательная постоянная B и дипольный момент молекул в состоянии ν_4 , а также зависимость дипольного момента от вращательного состояния. Библ. 11. М. В. Т.

М.А.

Ф. 1981, 18, № 11.

number 11529.

1981

POF₃

95: 33056n Infrared-microwave double resonance study of the ν_4 fundamental band of phosphoryl fluoride. Amano, T.; Schwendeman, R. H. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824 USA). *Chem. Phys.* 1981, 57(3), 333-40 (Eng). Three-level and 4-level IR-microwave double resonance effects were obsd. in a POF₃ sample contained in a microwave waveguide Stark cell that was modified to permit transmission of radiation from a CO₂ IR gas laser. In 3-level double resonance expts. laser pumping of rotational states in the $\nu_4 = 1$ vibrational state greatly increased the signal/noise for observation of Stark-shifted rotational transitions in the excited vibrational state. The frequencies of the obsd. excited state transitions were used to confirm the assignment of laser Stark spectra and to obtain independent measures of the rotational const. B and the dipole moment for $\nu_4 = 1$. The observation of 4 level double resonances could be explained qual. by the assumption of dipole selection rules for collision-induced transitions. However, the intensities of the double-resonance effects could not be explained by this simple model.

u.k.,
u. b. growth
resonance

C.A. 1981. 95 N4

оттиск 11529 1981

POF₃

21 Б265. Изучение фундаментальной полосы ν_4 POF₃ методом инфракрасного—микроволнового двойного резонанса. Amano T., Schwendeman R. H. Infrared—microwave double resonance study of the ν_4 fundamental band of POF₃. «Chem. Phys.», 1981, 57, № 3, 333—340 (англ.)

Методом спектроскопии ИК-МВ двойного резонанса изучена фундаментальная полоса ν_4 молекулы POF₃. Исследуемый газ напускался в Х-полосный латунный волновод длиной 1 м, вдоль к-рого дважды пропускалось излучение CO₂-лазера [линия R(50) и R(48) полосы 00°1—10°0, 10,4 мкм]. Регистрация сигналов двойного резонанса осуществлялась путем контроля мощности прошедшего МВ или ИК излучения. В первом случае использовалась обычная штарковская модуляция малой амплитуды с частотой 100 кГц, во втором — применялась МВ частотная модуляция (10 кГц). Для калибровки электр. поля использовался спектр OCS (переход $I=2 \leftarrow 1$). Полученные значения вращательной постоянной B_v и дипольного момента μ_v

М.П.

Х.21.1981

(соотв. $4584,56 \pm 0,07$ мГц и $1,8413 \pm 0,0016$ D) несколько отличаются от величин, найденных авторами ранее методом лазерной штарковской спектроскопии ($4584,668 \pm 0,030$ мГц и $1,83943 \pm 0,00040$ D). Помимо трехуровневых резонансов наблюдались четырехуровневые резонансы, появление к-рых может быть качественно объяснено если предположить дипольные правила отбора для переходов индуцируемых столкновениями. Однако интерпретировать в рамках этой простой модели наблюдаемые интенсивности оказалось нельзя.

В. М. Ковба

F₃PO

[Ommuck 12957]

1981

У, жерни
свечи,
структура
свечи,
исл. пост.

Liullo G., et al.,
Z. phys. Chem. (BRD),
1981, 127, N 1, 1-12.



(ссылка N F₃; III)

OPF₃

Оттиск 10972

1981

8 Д487. Спектроскопия непересекающихся уровней симметричных ротаторов в молекулярных пучках. Ч. I. Фосфорилфторид OPF₃. Avoided-crossing molecular-beam spectroscopy of symmetric tops. I. Phosphoryl fluoride (OPF₃). Ozier Irving, Meerts W. Leo. «Can. J. Phys.», 1981, 59, № 1, 150—171 (англ.; рез. франц.)

Разработана методика радиочастотной спектроскопии газообразных молекул, помещенных в электрич. поле. Основой методики служит явление снятия запрета с переходов между почти вырожденными уровнями с раз-

ными значениями квантового числа K в молекулах типа симметричного волчка под действием внешнего поля. Показано, что методика может быть использована для определения молекулярных констант, характеризующих зависимость дипольного момента μ от значений квантовых чисел J и K (μ_J и μ_K соответственно). Возможности метода проиллюстрированы на примере исследования молекулы OPF₃. Определены следующие параметры этой молекулы: $(A_0 - B_0) = 217,4987$ МГц, $\mu_D = 5,856 \cdot 10^{-6}$ ед. Дебая, $\mu_J = -3,38 \cdot 10^{-6}$ ед. Дебая. Отмечено, что методика позволяет также определить знак g -фактора. Библ. 34.

М. Т.

(ин, м)

ф. 1981 N 8

OPF₃

М.И.

Оттиск 10949

2.10.84. N 15

15 B257. Спектроскопия псевдопересечения пучков молекул типа симметричного волчка. I. Фосфорилфторид (OPF₃). Ozier Irving, Meerts W. Leo. Avoider-crossing molecular-beam spectroscopy of symmetric tops. I. Phosphoryl fluoride (OPF₃). «Can. J. Phys.», 1981, 59, № 1, 150—171 (англ.; рез. франц.)

Вариант метода электр. резонанса в молек. пучках метод спектроскопии псевдопересечения — использован для изучения молекул типа симм. волчка, OPF₃. Метод заключается в том, что два уровня с различными значениями K под действием электрического поля становятся почти вырожденными и наблюдаются обычно запрещенные электр. дипольные переходы между взаимодействующими уровнями. Смешивание матричных элементов $\eta_{шт}$ (штарковского типа) с $\Delta K = \pm 3$ происходит за счет центробежного искажения дипольного момента, μ_D , а смешивание $\eta_{стс}$ с $\Delta K = \pm 1, \pm 2$ — за счет части ядерного гамильтониана связанного со СТС. Выражения для $\eta_{стс}$ даны в приложении. Обсуждаются детали самого метода исследования. Определены значения молекулярных постоянных OPF₃ (в основном вибронном состоянии): $A_0 - B_0 = 217,4987$ мгц, $\mu_D = 5,856 \cdot 10^{-6}$ D, $\mu_J = -3,38 \cdot 10^{-6}$ D [$\mu(J, K) = \mu_0 + \mu_J J(J+1) + \mu_K K^2$], $g_{\perp} = -0,04460$ нм, $g_{\parallel} = -0,03370$ нм.

В. М. Ковалев

1981

OPF₃

ОТМЕТКА 11975 1981

3 БЗ39. Спектры OPF₃ в колебательно возбужденном состоянии $\nu_6=2$ в миллиметровой области. Smith John G. Millimeter wave spectra of OPF₃ in the vibrationally excited state $\nu_6=2$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 126—132 (англ.)

М.А.

Измерены миллиметровые спектры молекулы OPF₃ в возбужденном колебательном состоянии $\nu_6=2$ (даны частоты наблюдаемых линий и их отнесение). Из анализа спектров получены следующие значения молекулярных постоянных OPF₃ ($\nu_6=2$): $A_v=4803,2$, $B_v=4585,535$, $A_{\zeta v}=-729,0$, $|q_t^+|=1,07645$, $|r_t|=1,468$ (все в мгц), $D_{I^v}(\beta=0)=0,968$, $D_{IK^v}(\beta=0)=0,943$, $D_{I^v}(\beta \neq 0)=1,038$, $D_{IK^v}(\beta \neq 0)=1,370$, $\eta_I=-14,30$, $\eta_K=252$, $\gamma_{II^B}=-16,7$ (все в кГц), $\chi_{II}=16134$ мГц. Найденные молекулярные постоянные сопоставляются с данными для основного и первого возбужденного $\nu_6=1$ состояния.

В. М. Ковба

Х, 1982, 19, №3.

OPF₃

mmuck 1975-1981

(mm chetip)

' 95: 105779a Millimeter wave spectra of phosphoryl fluoride in the vibrationally excited state $v_6 = 2$. Smith, John G. (Phys. Chem. Dep., Univ. Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, Engl.). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88(1), 126-32 (Eng). Millimeter wave spectra were recorded for the excited vibrational state $v_6 = 2$ of OPF₃. A full anal. of these spectra yields new rovibrational parameters, and also the vibrational sepn. of the $l = 0$ and $l = 2$ levels, given by $x_{11} = 16,134 \pm 390$ MHz. The results were compared with the $v_6 = 1$ state.

C. A. 1981, 95, N12.

OPF₃

Оттиск 11975 1981

2 Д573. Вращательный спектр возбужденного колебательного состояния $\nu_6=2$ молекулы OPF₃ в миллиметровом диапазоне. Millimeter wave spectra of OPF₃ in the vibrationally excited state $\nu_6=2$. Smith John G. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 126—132 (англ.)

В диапазоне 25—170 ГГц измерен микроволн. спектр молекулы OPF₃. Помимо линий основного и первого возбужденного состояний колебания ν_6 идентифицированных ранее, обнаружены и идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 17$ обоих ангармонич. компонентов с $\nu_6=0$ и 2 второго возбужденного состояния колебания ν_6 . Определены значения вращательных и квартичных центробежных постоянных, постоянных l -удвоения, l -резонанса и вращательной зависимости кориолисова взаимодействия, а также постоянной ангармоничности $x_{11}=16,134$ ГГц. Близость полученных значений центробежных постоянных состояний $\nu_6=1$ ($l=1$) и $\nu_6=2$ ($l=2$) свидетельствует об изолированном характере состояния $\nu_6=2$ ($l=2$). М. Р. Алиев

М.П;

Ф. 1982, 18, №2.

OPF₃

DM. 15253

1982

6 Б205. Перенос атомов кислорода в низкотемпературных матрицах. I. Образование и характеристика изолированных в матрице OMF₃ (M=P, As). Oxygen atom transfer in low-temperature matrices. 1. Formation and characterization of matrix-isolated OMF₃ (M=P, As). Downs Anthony J., Gaskill Geoffrey P., Saville Simon B. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 9, 3385—3393 (англ.)

Li, ин-посл

Измерены ИК-спектры продуктов, образующихся в матрице при взаимодействии атомарного кислорода с трифторидами фосфора и мышьяка. Матрицы состава Ar, Kr(O₃)PF₃=2000:20:1 и Ar, Kr(O₃)AsF₃=5000:50:1 подвергались УФ-фотолизу в течение 10—30 мин. (T=20 K). После этого в спектре появлялись новые полосы, отнесенные к молекулам OPF₃ и OAsF₃ (¹⁶,¹⁸O). Значения частот колебаний (см⁻¹): ¹⁶OPF₃(Ar=

(45) ☒

А. 1
НОВЕ

X. 1983, 19, N 6

OAsF₃,
OVF₃, OPd₃, OAsCl₃

OV'а3

=матрица) — $\nu_1(A_1)=1410,3$, $\nu_4(E)=989,9$, $\nu_2(A_1)=873,9$, $\nu_3(A_1)=482,1$, $\nu_5(E)=471,3$, $\nu_6(E)=329,0$ (ν_5 и ν_6 — сильно взаимодействующие друг с другом колебания δ и ρ группы PF_3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по спектру КР газообразного $^{16}OPF_3$. Для молекулы $OAsF_3$ колебательный спектр получен впервые. Значения частот колебаний (cm^{-1}): $^{16}OAsF_3$ (Ar) — $\nu_1=1045,5$, $\nu_4=774,3$, $\nu_2=752,5$, $\nu_3=333,4$, $\nu_5=306,8$. Выполнен анализ нормальных координат молекул и изотопич. сдвигов полос по кислороду. Для молекул OMX_3 ($M=P, As, V$; $X=F, Cl$) приведена схема положения и относит. интенсивности полос в ИК-спектрах в области $100-1500\ cm^{-1}$. Вычислены приведенные по симметрии силовые постоянные (F_{ij}) молекул, а также силовые постоянные валентно-силового поля (f). Значения силовых постоянных: OPF_3 — $F_{11}=1102,020$, $F_{12}=16$, $F_{22}=761,302$, $F_{44}=574,777$ (н/м); $F_{13}=25$, $F_{23}=68$, $F_{45}=-36$, $F_{46}=-80$ (н/рад); $F_{33}=142,91$, $F_{55}=142,804$, $F_{56}=-23$, $F_{66}=122,516$ (н·м/рад²); $f_D=1102$, $f_d=637$, $f_{dd}=62$, $f_{dD}=9$, $f_{\alpha}-f_{\alpha\alpha}=53$, $f_{\beta}-f_{\beta\beta}=65$; $OAsF_3$ — $F_{11}=857,018$, $F_{22}=555,535$, $F_{44}=510,364$, $F_{13}=-80$, $F_{33}=98,362$, $F_{55}=112,035$, $F_{66}=75,089$ (остальные F_{ij} равны 0); $f_D=857$, $f_d=525$, $f_{dd}=15$, $f_{dD}=0$, $f_{\alpha}-f_{\alpha\alpha}=42$, $f_{\beta}-f_{\beta\beta}=27$. Сопоставляются валентные силовые постоянные $M-O$ и $M-X$ в различных молекулах и ионах ($M=P, V, As, Se, Br$; $X=F, Cl$). На основании сравнения интенсивности ИК-полос поглощения фундаментальных вал. кол. молекул MF_3 ($M=N, P, As, Sb$) и OMF_3 ($M=P, As$), изолированных в матрице оценены валентные углы. Для $OAsF_3 < FAsF = 98 \pm 5^\circ$.

В. М. Ковба

OPF₃

Ommuck 15253 1982

197: 100896f Oxygen atom transfer in low-temperature matrixes. 1. Formation and characterization of matrix-isolated OMF₃ (M = P, As). Downs, Anthony J.; Gaskill, Geoffrey P.; Saville, Simon B. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Oxford, Oxford, UK OX1 3QR). *Inorg. Chem.* 1982, 21(9), 3385-93 (Eng). UV photolysis of O₃ isolated in a noble-gas matrix in the presence of the trifluoride MF₃ (M = P, As) results in the formation of the corresponding trifluoride oxide, OMF₃. The intensities and frequencies of the IR absorptions due to the ¹⁶O- and ¹⁸O-substituted versions of the hitherto unknown mol. OAsF₃ are consistent with the expected C_{3v} symmetry. The vibrational spectra were analyzed for information about the bonding in OAsF₃, and an attempt was made to est. the bond angles on the basis of the intensities in IR absorption of the bond-stretching fundamentals.

UK - chemp

sample

(H) 14

OAsF₃

C.A. 1982, 97, 1412

POF_3^+
 POF_2^+
 POF^+
(А.Р. Ионов)

1982

10 Б149. Ионизация и фрагментация оксифторида фосфора под действием электронного удара. Ionization and fragmentation of phosphorous oxyfluoride by electron impact. Neskovic O., Miletic M., Veljkovic M., Golobocantini D., Zmbov K. F. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1983, 47: Mass Spectrom. Adv., 1982. Proc. 9 Int. Mass Spectrom. Conf., Vienna, Aug. 30—Sept. 3, 1982. Part C, 141—144 (англ.)

На магнитном масс-спектрометре с ионным источником типа Нира исследована диссоциативная ионизация молекул POF_3 под действием электронного удара. Источником POF_3 служила эффузионная ячейка со смесью VP , AgF и Ag_2O . Кривые эффективности ионизации (КЭИ) после накопления и сглаживания были подвергнуты процедуре деконволюции, что позволило получить тонкую структуру КЭИ. Измерены потенциалы появления ионов POF_3^+ ($13,34 \pm 0,1$ эВ), POF_2^+ ($11,69 \pm 0,1$ эВ) и POF^+ ($13,53 \pm 0,1$ эВ) из молекулы POF_3 . На основе изучения ТС КЭИ определены возможные процессы, приводящие к образованию перечисленных ионов. Исследовано образование фрагментного иона F^- .

Д. В. Чеховской

эс. 1983, 19,
N 10

OPF_3^+
(2)

Ion. 16728 1983

PF_3^+
(2)

Collyer S. et al., Meddakov
T.B.,

Ac;

J. Phys. Chem., 1983,
87, N6, 909-911.

OPF₃

1983

Dhanalakshmi A.,
Kamala P.

Chem.:
novum.

Bull. cl. sci. Acad. roy.
Belg., 1983, 69, N2, 110-
-116.

● (Chem. CHF₃; III)

PF₃O

1983

Dhanalakshmi A.,
Kamala P.

Vi;

Bull. cl. Sci. Acad. roy.
Belg., 1983, 69, N2, 110-116.

● (cm. CF₃H; III)

OPF₃

1983

Eyermann C. Z., Jolly
W. L., et al.

(J, pacrēē) J. Fluorine Chem.,
1983, 23 (4), 389-97.

(●. ONF₃; III)

POF₃

1983
Nešković Olivera,
Miletic Miodrag, et al.

γ
J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1983, PT2, 79, N9,
1341-1346.

● (cur. POF; III)

PO_3F^{2-}

[DM-22242]

1984

суд.ном.
пакетом.

Chopra J. R., Pandey A. N.,

Indian J. Phys., 1984,
B58, N 4-5, 376-383.

PF₃O

[om. 22242]

1984

Chopra F. R., Pandey A. N.,

cell. noem;
pacrem.

Indian J. Phys., 1984,
B58, N 4-5, 376-383.

НЗ РО

1985

Алексейко Л. Н., Горчаков В. В.
и др.

Тез. докл. в Всес. Конгр. по
электрон. химии госгосоргана. соедин.
структ. посвящ. 80-летию реакции
А. Е. Арбузова, Казань, 13-16
мая, 1985. Ч. 1. Казань, 1985,
117.

(см. НЗ РО; III)

POF₃

1985

6 Л181. Анализ полученного на фурье-спектрометре спектра PF₅ вблизи 946 см⁻¹. Analysis of the Fourier transform spectrum of PF₅ around 946 cm⁻¹. Bordé J., Dana V., Henry L., Valentin A. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 114, № 1, 42—48 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения газообразного PF₅ в области 930—960 см⁻¹ с разрешением 1,6·10⁻³ см⁻¹, ограниченным доплеровским контуром, при давл. 0,5 мм рт. ст. Зарегистрировано ~1000 линий, отнесенных к колебательно-вращательным переходам в полосах ν_3 и $\nu_3 + \nu_7 - \nu_3$ до $J=77$ и $K=48$ в основной полосе и до $J=43$ и $K=20$ в «горячей» полосе. Измерены частоты линий с точностью 2·10⁻⁴ см⁻¹. Определены вращательная постоянная B и центробежные константы в основном и возбужденных колебательных состояниях. Найденные константы позволяют рассчитывать частоты линий с точностью не хуже 10⁻³ см⁻¹. Наблюдены линии полос POF₃, возникающего при гидролизе PF₅.

М. В. Т.

(bv)

⊗(7)

ср. 1986, 18, N 6



PF₅

F₃ PO

1985

Schmidt M. W.,
Gordon M. S.

временная,
структура

J. Amer. Chem. Soc., 1985,
107, № 7, 1922-1930.

● (сер. H₃PO; III)

OPF₃

1985

9 Д77. Вращательная энергия молекул типа квазисферического волчка с симметрией C_{3v} : применение к молекулам $^{16}\text{OPF}_3$ и PH_3 . Ground state rotational energies of C_{3v} quasi-spherical top molecules: applications to $^{16}\text{OPF}_3$ and PH_3 . Tarrago G., Nhu M. Dans. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 2, 425—439 (англ.)

Рассчитаны энергии вращательных уровней молекул типа симметричного волчка с малой разностью вращательных постоянных $A_0 - B_0$ или $C_0 - B_0$ (квазисферич. волчки) с учетом поправок кватеричного, секстичного и октичного центробежного искажения без привлечения теории возмущений (или вращательных контактных преобразований). Построена матрица вращательной энергии, включающая недиагональные элементы с $\Delta K = \pm 3$ и ± 6 , которая применена к расчету вращательных спектров молекул OPF_3 и PH_3 . Из частот 346 вращательных переходов молекулы OPF_3 (включая 152 «запрещенных» перехода с $\Delta K = \pm 3$) и 75 переходов молекулы PH_3 (включая 58 «запрещенных» переходов) определены значения вращательных и центробежных постоянных этих молекул.

М. Р. Алиев

М.П.

(11) ✕

ф. 1986, 18, № 9

OPF₃

1985

18 Б1302. Вращательная энергия основного колебательного состояния молекул типа квазисферического волчка с симметрией C_{3v} . Применение к молекулам ¹⁶OPF₃ и PH₃. Groud state rotational energies of C_{3v} quasi-spherical top molecules: applications to ¹⁶OPF₃ and PH₃. Tarrago G., Nhu M. D. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 2, 425—439 (англ.)

Проведен теор. анализ вращат. спектров основного колебат. состояния молекул PH₃ и OPF₃ с малыми значениями разности вращат. постоянных $A_0 - B_0$. При анализе использована полная матрица вращат. энергии, в к-рой учитываются недиагональные элементы с $\Delta K = \pm 3$ и ± 6 , и частоты разрешенных вращат. переходов с $\Delta K = 0$ и «запрещенных» вращат. переходов с $\Delta K = \pm 3$, разрешаемых за счет центробежного искажения. Из частот 152 «запрещенных» и 194 разрешенных переходов OPF₃ и 58 «запрещенных» и 17 разрешенных переходов PH₃ определены значения вращат. постоянных и постоянных кватичного и секстичного центробежного искажения этих молекул.

Е. В. Алиева

М.П.

(4) 

X. 1986, 19, N 18

OPF₃

Om. 23530

1985

102: 228534n Ground state rotational energies of C_{3v} quasi-spherical top molecules: applications to ¹⁶O-phosphoryl fluoride (¹⁶OPF₃) and phosphine. Tarrago, G.; Dang Nhu Mai (Lab. Infrarouge, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 11(2), 425-39 (Eng). Rotational spectra of the quasi-spherical sym. mols., ¹⁶OPF₃ and PH₃, were analyzed with all the data currently available. In both cases, the current formulation that uses rotational contact transformations to completely diagonalize the ground state energy matrix appears to be inadequate, due to the smallness of the quantity $|A_0 - B_0|$. This quantity represents only 5% of A_0 or B_0 in the case of OPF₃ and 11% in the case of PH₃. Thus, both analyses require the resonance terms in $\Delta K = \pm 3$ and/or $\Delta K = \pm 6$ to be taken into account through diagonalization of the energy matrix. The ground state parameters as well as the ground state energies are given for both mols.

Француз.
Снекмп, М.А.

C.A. 1985, 102, ~26

POF₃

1986

14 Б1156. Сравнение электронного строения аналогов VOHal₃ и POHal₃ (Hal=F, Cl, Br) с помощью фотоэлектронной спектроскопии и расчетов методом Х α с самосогласованием по зарядам. Comparison of the electronic structures of VOHal₃ and POHal₃ analogues (Hal=F, Cl, Br) by UPS and SCC—X α calculations. Elbel Susanne, Kudnig Jens, R nger Gerda, Grodzicki Michael. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1986, 37, № 4, 329—339 (англ.)

9, структура

Полуэмпирическим Х α -методом с самосогласованием по зарядам (Х α -ССЗ) рассчитано электронное строение соединений POHal₃ и VOHal₃ (Hal=F, Cl, Br). С возбуждением He-I измерен фотоэлектронный спектр VOB₃ (для остальных исследованных соединений известны лит. спектры). Проведен сравнит. анализ потенциалов ионизации, волновых функций и электронных

Х. 1986, 19, N 14

45



POCl₃, POBr₃,
VOF₃, VOCl₃, VOB₃

плотностей в рядах исследованных аналогов. Установлено, что в результате слабого обр. донирования акцепторы О в RONaI_3 сильнее отрицательно заряжены, чем в VONaI_3 . Заряды центральных атомов и лигандов NaI уменьшаются при замещении $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$. Заселенности перекрывания в соединениях V меньше, чем в аналогичных соединениях Р. Заселенности перекрывания уменьшаются также в обоих рядах с ростом молек. массы соединения.

И. А. Тополь

OPF₃

1987

16 Б1241. Сверхтонкая структура в микроволновом спектре оксида и сульфида трифторфосфина. Hyperfine structure in the microwave spectrum of trifluorophosphine oxide and sulfide. Bittner E. R., Matos J., Hilbig K. W., II, Kuczkowski R. L. «Z. Naturforsch.», 1987, A42, № 12, 1415—1417 (англ.)

На микроволновом (МВ) фурье-спектрометре с импульсным соплом в обл. частот 8—17,5 ГГц с разрешением около 25 кГц и точностью около 4 кГц измерены вращат. спектры оксида трифторфосфина, ¹⁷OPF₃ (I), и трифторфосфинсульфида, ³³SPF₃ (II), в основном колебат. состоянии. Из анализа МВ-спектров для I и II, соотв., определены эфф. значения вращат. постоянных $B=4491,420(2)$, и $2617,766(2)$ МГц и постоянных квадрупольного взаимодействия $eqQ=-3,717(20)$ и $-29,924(10)$ МГц. Полученные МВ-результаты для II согласуются с ранее выполненными измерениями. Для ¹⁷O-ядерного квадрупольного взаимодействия в I с использованием модели Таунса—Дейли оценена роль π- и σ-связи кислорода с фосфором. С. Н. Мурзин

М.А.

(41)

Х. 1988, 19, № 16

POF₃

(От. 27510)

1987

3 Л218. Анализ полосы ν_4 молекул POF₃. Analyse de la bande ν_4 de POF₃. Dana V., Henry L., Valentin A. «J. phys.» (FR), 1987, 48, № 7, 1135—1140 (фр.; рез. англ.)

С помощью фурье-спектрометра с разрешением 10^{-3} см^{-1} исследованы спектры поглощения молекул POF₃ в газовой фазе, в области колебательно-вращательной полосы ν_4 . В дополнение к существовавшим ранее данным определено 9 молекулярных постоянных для возбужденного колебательного состояния. Полученные значения позволяют воспроизвести частоты 1200 линий исследованной полосы со среднеквадратичным отклонением $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. К. Э. М.

М.П.

Ф. 1988, 18, N3.

POF₃

(Am. 27510) 1987

4 Б1315. Анализ полосы ν_4 POF₃. Analyse de la bande ν_4 de POF₃. Dana V., Henry L., Valentin A. «J. Phys.» (Fr), 1987, 48, № 7, 1135—1140 (фр.; рез. англ.)

С высоким разрешением (лучше 10^{-3} см⁻¹, фурье-спектрометр) измерена вращат. структура полосы ν_4 (полоса перпендикулярного типа) в ИК-спектре поглощения молекулы POF₃. При анализе использовались значения молек. постоянных основного состояния, полученные из микроволнового спектра. Начало полосы

при 992,97301 см⁻¹. Значения B' , A' , $\xi_t A'$, D_J' , D_{JK}' , $D'_{K'}$, η^J_t и $|q_{12}^t|$ равны, соотв., 0,15292798; 0,16020848; 8,10209·10⁻²; 3,355·10⁻⁸; 4,282·10⁻⁸; -3,704·10⁻⁸; 1,32·10⁻⁷ и 4,24·10⁻⁵ см⁻¹. В. М. Ковба

М.П.

X. 1988, 19, N 4

F_3PO

1988

Schneider W.,
Thiel W. et al.

J. Phys. Chem. 1988.

свеч.
под,
колебаний.
спектры

92, N 20. C. 5611 -
- 5619.



(св. H_3PO ; III)

OPF₃ styger C., et al., 1989

Centrifugally Induced
spectra of the symmetric
Top Molecules Cyclopropane
and Phosphoryl Trifluoride....

Eleventh Colloquium on
High Resolution • Molecular

spectroscopy, Giesseir,
september 18-22, 1989,
A 1, B 2.

OPF₃

1992

4 Б1208. Наблюдение запрещенной вращательной Q-ветви, OPF₃ при помощи микроволновой фурье-спектроскопии. Forbidden rotational Q branch of OPF₃ observed by microwave fourier transform spectroscopy /Styger C., Ozier I., Bauder A. //J. Mol. Spectrosc. .—1992 .—153 ,№ 1—2 .—С. 101—116 .—Англ.

На микроволновом фурье-спектрометре с волноводной ячейкой в области частот 8—26 ГГц измерен чисто вращат. спектр OPF₃, слабо разрешенный за счет эффекта центробежного искажения. Построена теория запрещенного вращат. спектра, выполнена полная идентификация переходов и определены спектроскопич. постоянные для основного колебат. состояния.

С. Н. Мурзин

X. 1995, N 4

OPF₃

¹⁹⁹⁸
Neville, John F; et al.,

(Crick) Chem. Phys. 1998;
238 (2), 201-220

(all. PF₃;  III)