

PF₃

2568-111

1934

PF₃; PCl₃; PBr₃; AsF₃; AsCl₃;

SbCl₃; BiCl₃ (ω ; τ).

Howard J.B., Wilson E.B., Jr.
J.Chem.Physics 1934, 2,

630-4

"Normal frequencies of vibration
of symmetrical pyramidal molecules
AB₃ with application to the
Raman spectra of trihalides".

C.A., 1934, 7160⁴

PF₃

(u. n.,
cnerg)

BD-1461-III | 1934

Vost D.M.,
Anderson T.F.

J. Chem. Phys., 1934,
2, 624-27

1547-III

PF₃

($\checkmark$ _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 thiophosphoryl trihalides

CA., 1950, 44, 10510a

10

1549-111

1949

CH_3F } ($\angle \text{XYZ}$, 2 e)

CHF_3 }

~~CF_3~~ }

PF_3

Gilliam O.R., Edwards H.D., Gordy W.
Phys.Rev., 1949, 75, 1014-1016

Microwave investigations of
methyl fluoride, fluorofrom, and
phosphorus trifluoride

C.A., 1949, 4141F

10

1950
) NH_3 , AsH_3 , PF_3 , AsF_3 (

Burnelle L., Duchesne J.

J.Chem.Phys., 1950, 18, 1300-1The angle-angle interaction
in the vibration potential function
of pyramidal molecules

C.A., 1951, 101

III - 1101; III - 5064-BP.
ω (O₂, CO, OCS, N₂O, POF, CH₃F, CD₃F,
NF₃, PSF₃, PF₃)

1951

Johnston C.M., Trambarulo R., Gordy W.
Phys.Rev., 1951, 84, 1178-80.

"Microwave spectroscopy in the region
from two to three millimeters".

C.A., 1952, 2403a

ccms op. n. 42

1952

PF₃

W. Gordy
Am. N. J. Acad. Sci
55, 744-88

M. B. Crenshaw PF₃, NF₃
POF₃, JCN, HCN

CH, 1953, 31156.

1550-111

ω (PF_3 , POF_3 , PF_5)

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



814-III

1P₃ 1P₃ (V) i, слов. пош. период. журн. 1952

Wilson R.H., Polo S.R.

J. Chem. Phys., 1952, 20, 1716-

19

The infrared spectra of PF_3 and
 PF_3 .

C.A., 1953, 47391

ЕСТЬ Ф. Н.

PF₃ (Vi, rxy, Lxyz) 1953

Bhagavantam S.

Proc. Indian Acad. Sci., 1953, A37,

II 3, 350-376 (amw)

Twenty-five years of research
on the Raman effect

PX., 1954, N 3, 14188

PF₃

S. Ghosh, R. Traubner

1953

W. Cordy

J. Ch. Phys 21, 308

и. в. спектр.

11955

PF₃ и
NH₃

R. S. Mulliken
JACS. 77, 884.

Углы связи в молекулах
типа NH₃ и PF₃ и их
производных.

PF₃ < 102°

PF₃

[Bp-10cc-IV]

1955

(enclosed)

Venkateswarlu K, et al

Res. Notes, pp-1803.

РФЗ

Маботинский А.Е. 11955
Успехи химии 1955, 24, 430

Радиоспектроскопия и
строение Молекул (обзор,
около 130 ссылок) имеющие
данные для унв. Связи
и атомное расстояние

см СО.

1956

RF3

Venkateswarlu K., Sundaram S.
Proc. Phys. Soc. A69, №2, 180-83

Определение силовых постоянных
из данных по спектрам
Рамана

акк. №3
Ротер №11
1956.

PF₃

Dunlap J.L.

1959

POF₃

Diss. Abs., 1959, 20, 1398-1399

Urgent u.k. comp bond moment
u bond moment's derivatives
for PF₃ u POF₃.

CCP WI

1960, 448

PF_3

J. Sobhanadri

1961

(un
 Pd_3) III

Dipole moments and ionic character for PCl_3 , PF_3 , and NF_3 .

"Proc. Natl. Inst. Sci. India A.
A. 26, 110 (1960)

C.A. 1961, 55, 1.
27 ef.

1961

PF₃PCl₃POF₃POCl₃

Calc. works.

III - 1548

Force fields of some halides and oxyhalides of phosphorus and determination of polar moments and effective charges of ligands of POCl₃. Lucien Doyennette (Lab. Infrarouge, Paris). *J. Chim. Phys.* 58, 487-94(1961). Force consts. are calcd. for PF₃, PCl₃, POF₃, and POCl₃, in the gaseous state, by using the vibrational spectrum. Frequency assignments are made. The polar moment of POCl₃ is 3.5 D. The results are quite different from those obtained by Gutowski and Liehr (CA 46, 10896g).

Jean A. Goffart

C.A. 1963. 58. 6

5169 ab

1961

8/25/1 - 1548

III

45

☒

12B54. Силовые постоянные галогенидов и оксигалогенидов фосфора, дипольный момент и эффективный заряд связей в молекуле хлорокиси фосфора. Doyennette Lucien. 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. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1961, 58, № 5, 487—494 (франц.).—На основе ИК-спектров газообразных молекул PX_3 и OPX_3 ($X = F, Cl$) рассчитан набор силовых постоянных (f_{ij}). Вычисления производились стандартным методом с использованием координат симметрии. Полученные значения f_{ij} существенно отличаются от ранее известных результатов Гутэвского и Лира (Gutowsky H. S., Liehr A. D. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 1652). Анализируются причины расхождений. Определены также дипольные моменты (μ) и эффективные заряды связей ($\epsilon \equiv \partial\mu/\partial R$) в молекуле $POCl_3$: $\mu_{P-O} = 5,6$, $\mu_{P-Cl} = 1,7$ ед. Дебая; $\epsilon_{P-O} = 3,5$, $\epsilon_{P-Cl} = 3,2$ ед. Дебая/А; векторное сложение приводит к $M = 3,5$ ед. Дебая (опытное значение 2,5 ед. Дебая для молекулы в жидком состоянии). В. Быховский

$\wedge 3$
 OPX_3
 $X = F, Cl$
 Сил. конст.

PF_3

ф. 1961. 12

PF
PF⁺

Douglas A.E., Fraskowiak M., 1962
Canad. J. Phys., 1962, 40, 57, 832

Электронный спектр PF и PF⁺.

Работа в паре PF₃, спектр газор
с высоким разрешением. 5 полос
PF и 1 полоса PF⁺.

³Σ PF $\omega_e = 846,7 \text{ см}^{-1}$, $B_e = 0,5665 \text{ см}^{-1}$, $r_e = 1,50 \text{ Å}$

	T_e	w_e PF	$w_e \times e$	f_{2e}	2	$2e$
$g^1 \Pi$	$W+44544.80$			0,6186	0,0052	
$d^1 \Pi$	$W+28712.14$	$(\sim 413)^a$		0,4848	0,0045	
$f^1 \Sigma$	$W+6263.50$	866.14	4.51	0,5725	0,00467	
$a^1 \Delta$	W	858.79	4.438 ^c	0,5692	0,0037	
$B^3 \Pi_2$	29623.06	$(436)^a$		0,4693	0,0038	
$B^3 \Pi_1$	29481.60	$(436)^a$		0,4663	0,0020	
$B^3 \Pi_0$	29338.68	$(436)^a$		0,4632	0,0456	
$X^3 \Sigma$	0.	846.75	4,489 ^d	0,56657		1,5896
		PF+				
		619.00	4,615	0,5593	0,0079	
2Σ	35434.64	1053.25	5.047	0,6260	0,0048	1,503
2Π	0.					

PF₃

ВФ-5635-III

1963

Структура

✓1 Д63 Д. Дифракция электронов в газах и структура молекул PF₃, PF₅, HNF₂ и N₂F₄. Hersh Ora Louis. Electron diffraction by gases and the structures of PF₃, PF₅, HNF₂ and N₂F₄. Doct. diss. Univ. Michigan. 1963, 80 pp. Ref. «Dissert. Abstrs», 1963, 24, № 6, 2286 (англ.)

Методом электронной дифракции исследована конфигурация молекул PF₃, PF₅, HNF₂ и N₂F₂ в газовой фазе. Приведены значения структурных параметров для этих молекул.



ф. 1965. 12

III - 3082

1963

III - 3901

PH_3 ; PD_3 ; AsH_3 ; AsD_3 ; SbH_3 ; PF_3 ;

PCl_3 ; NH_3 (str., ν ;)

Humphries C.M., Walsh A.D.,

Warsop P.A.

Disc. Faraday Soc., 1963, N 35, 148-157

Absorption spectra of the ...

J

1963

III - 2965 - B9

PF₃, PCl₃PBr₃, PI₃(AsCl₃),SbCl₃

Cm. noy.

Calculation of Urey-Bradley potential constants. III. Pyramidal XY₃ molecules. E. Meisingseth (Norges Tek. Høegskole, Trondheim, Norway). *Acta Chem. Scand.* 17, 509-12(1963)(in English); cf. *ibid.*, 16, 778(1962); CA 58, 1918a. Urey-Bradley force consts. were calcd. for some pyramidal XY₃ mols. with C_{3v} symmetry. The potential function is the same as that for planar XY₃. The force consts. (K , H , F , F') in millidynes/Å. are: PF₃ 3.910, 0.296, 0.935, -0.813; PCl₃ 1.680, -0.212, 0.743, -0.420; PBr₃ 1.436, -0.142, 0.522, -0.313; PI₃ 1.031, -0.080, 0.338, -0.214; AsCl₃ 1.126, -0.116, 0.792, -0.208; SbCl₃ 0.451, 0.045, 0.770, -0.416. The neg. values of F' indicate that the forces between the non-bonded atoms are repulsive. The values of K , KY stretching consts., vary systematically through the halogens, increasing from I to F. For SbCl₃, the assumption previously made that a force const. for a bonded atom pair is greater than a force const. for a non-bonded atom pair, is not valid, since $F > K$. Martin Allen

(6)

C.A. 1963. 59. 3

2281gh

PF₃

симм. колеб.

Т. ф.,

1964

5 Д139. Средние амплитуды колебаний. Термодинамические функции некоторых тригалогидпроизводных элементов V группы. N a g a r a j a n G. Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions in some group 5 trihalides. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1964, 2, № 8, 237—241 (англ.)

Методом Сювина вычислены при 0 и 298° К средние амплитуды колебаний для молекул NF₃, PF₃, PBr₃, PJ₃, AsBr₃, AsJ₃, относящихся к точечной группе симметрии C_{3v}. При комнатной т-ре средние амплитуды колебаний расстояний как между связанными, так и между несвязанными атомами возрастают при переходе от низших членов ряда галогенов к высшим (F→J) для случая Р и As. Для ряда т-р в интервале 50—2000° К для всех исследованных молекул вычислены термодинамич. ф-ции (энтальпия, свободная энергия, энтропия, теплоемкость), а также моменты инерции. Н. Чумаевский

ф. 1965. 570

(см. также NF₃) III



$BH_2, CH_2, SiH_2, NH_2, PH_2, H_2O$ A516, 4371
 $H_2S, CO_2, CS_2, NO_2, SO_2, ClO_2, NF_2, XeF_2$
 $HCO, NHO, HSiCl, HSiBr, NH_3, PF_3$ 1964
 $PCl_3, HCON, CO_2Cl, COSCl, C_2N_2, C_2H_2$
(структура и мон. ност.)

Walsh A.D.,
Ann Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc.
London), 1964, 61, 8-26 65647
бар есб.

W

CA66

1965

III - 3980

Millimeter wave spectrum of PF_3 and PCl_3 and force constants determination. Anna M. Mirri, Flavio Scappini, and Paolo G. Favero (Univ. Padua, Italy). *Spectrochim. Acta* 21(5), 965-71(1965)(Eng). First-order centrifugal distortion consts. of PCl_3 and PF_3 were obtained from mm. rotational spectra. Their values in kMc. are $D_J = 1.17 \pm 0.01$, $D_{JK} = -1.879 \pm 0.008$ for PCl_3 ; $D_J = 7.845 \pm 0.045$, $D_{JK} = -11.77 \pm 0.04$ for PF_3 . By using D_J and D_{JK} in addn. to the 4 vibration frequencies, all the consts. of the general force field were detd. for both mols.

RCSQ

+ 1 us

C.A. 1965-62-13

15607 9

B

PF₃

III-3980

1965

спектр

2 Д302. Спектр миллиметровых волн и определение силовых постоянных молекул PF₃ и PCl₃. Mirri Anna M., Scarpini Flavio, Favero Paolo G. Millimeter wave spectrum of PF₃ and PCl₃ and force constants determination. «Spectrochim. acta», 1965, 21, № 5, 965—971 (англ.)

Исследован вращательный спектр миллиметровых волн молекул PF₃ и PCl₃. С помощью полученных значений постоянных центробежного возмущения D_J и D_{JK} четырех колебательных частот вычислены силовые постоянные названных молекул.

ф. 1966. 25



PF₃

Abramowitz S., ...
Levin J. W.

1966

J. Molec. Spectrosc., 19, n 4, 461.

Методы определения координат
и частот ζ -колебаний.

(см. BF₃)

13

1966

молеку. ное. }
 симметрич ное. } (NF_3 , PF_3 , AsF_3)

XIII 1615

Hoskins L. C.

J. Chem. Phys. 1966, 45, 412, 4594-
 4600

P-R separations and Coriolis
 constants for symmetric-top molecu-
 les.

Pu Py, 1967, 50120

W

7

Mag. no. 7 } LiF_4 , GeF_4 , NF_3 , PF_3
сущ. ност } AsF_3 XIII 1670 1966

Levin I, Abramowitz S,
J. Chem. Phys., 1966, 44,
N: , 2562-67

10

PX 1964

PF₃

NT-1348

1966

5Д103. Обобщенные среднеквадратичные амплитуды и постоянные Кориолиса некоторых пирамидальных молекул и ионов типа XY₃. Venkateswarlu K., Raghushothaman C., Babu Joseph K. Generalised mean square amplitudes and Coriolis constants of some pyramidal XY₃ type molecules and ions. «Acta phys. polon.», 1966, 30, № 5, 807—812 (англ.)

Составлена таблица численных значений 6 силовых постоянных в естественных колебательных координатах молекул PF₃, PCl₃, PBr₃, ClO₃, SeO₃, BrO₃, JO₃. Для этих же молекул приводятся численные значения элементов матриц форм колебаний в координатах симметрии. По этим данным вычислены значения постоянных Кориоли-

+6

ф. 1967. 52



са ζ_3^z , ζ_4^z , ζ_{34}^z и постоянных взаимодействия Корнolisа вида ζ_{ij}^x , ζ_{ij}^y . Для пар связанных и несвязанных атомов вычислены значения обобщенных среднеквадратичных амплитуд $\langle \Delta z^2 \rangle$, $\langle \Delta x^2 \rangle$, $\langle \Delta y^2 \rangle$, $\langle \Delta z \Delta x \rangle$, $\langle \Delta x \Delta y \rangle$ при 300° К. Приведены ф-лы, выражающие эти амплитуды через коэф. связи между декартовыми координатами и координатами симметрии, и ф-лы, выражающие элементы матриц S_α Мила и Поло через равновесные геометрич. параметры молекул и массы атомов. М. Ковнер

PF_3

1.817
Koeppel G. W., et al.

J. Amer. Chem. Soc., 89
N 14, 3396.

Барьеры инверсии пирамидальных молекул типа XU и родственных плоских молекул, содержащих группу XU .

(см. CH_3^-)

vi (YK₃, ye Y = N, P, AS, P₆, 36, 13i, 1964
X = H, F, Cl, CH₃, C≡CH)

Smit W. M. A., Staat J. M.
van der, Spectrochim acta,
1964, 223, N8, 2453-55
XIII 936

PX1968

сгб ошм

10

13 14 12 11 1968

ν_1 , cm⁻¹ noes (SiF_2 , SiF_4 , PF_3 , PF_5 ,
 SF_4 , SF_6 , ClF , ClF_3
 ClF_5)

~~MINVBR~~

Brown R.D., Peck J.B. XII 525.

Austral. J. Chem., 1963, 21, 110, 2361-
2365/acc.

Wray - Bradley potential constants
for ~~second-row~~ fluorides.

ECT. 11. 11

61367 5

For Kuc, 1963, 14526 W

14 13 11 12

71268

~~Pacry
 $\text{De, con. noel, } \text{Di} / \text{Si F}_2, \text{Si F}_4,$
 $\text{PF}_3, \text{PF}_5, \text{SF}_2, \text{SF}_4, \text{SF}_6, \text{Cl F}, \text{Cl F}_3, \text{XI-FI}$
 Cl F_5~~

PX₂Y

X = F, Cl, Br, I

Y = Cl, Br, I, F (di cyrsele
en ke)

XIII 205
1968

As Cl₂ Br, As Br₂ Cl

8. Lvebredd J., viz B., Cyvin S.,

Mueller A., Trebs B.,

J. dist. Struct., 1968, 2 (2),

158-60

(cp)

Ca 1968

10

A-1274

1968

2 Б205. Колебательные спектры и термодинамические функции PF_3 , PCl_3 , PBr_3 , PI_3 , PF_2Cl , PF_2Br , PF_2I , PFCl_2 , PFB_2 , PCl_2Br , PCl_2I , PClBr_2 , PClI_2 , PBrI_2 , PBr_2I , PFCIBr , AsCl_2Br и AsClIBr_2 . Müller A., Nieke E., Krebs B., Glemser O. Schwingungsspektren und Thermodynamische Funktionen von PF_3 , PCl_3 , PBr_3 , PI_3 , PF_2Cl , PF_2Br , PF_2I , PFCl_2 , PFB_2 , PCl_2Br , PCl_2I , PClBr_2 , PClI_2 , PBrI_2 , PBr_2I , PFCIBr , AsCl_2Br und AsClIBr_2 . «Z. Naturforsch.», 1968, 23b, № 5, 588—594. (нем.; рез. англ.)

Предложено отнесение частот для указанных выше (см. заглавие) соединений. Вычислены их термодинамич. функции в температурном интервале 200—2000°K в приближении гармонич. осциллятор — жесткий ротатор.

Резюме

 PF_3 ν_i

+16

+18

X. 1969. 2

III

II

X

13 1968
can. nos. ($\frac{PF_3, PCl_3, PBr_3}{AsF_3, AsCl_3, AsBr_3}$) XIII 510

Pillai M. G., Krishna, Pillai P. P.

Indian J. Pure and Appl. Phys., 1968,
6, 48, 404-409 (amr)

molecular force field for some
 XF_3 type molecules

Rukma, 1969, 13562

W 8

1968
 $PH_3, PD_3, PT_3, PF_3, PCl_3, PBr_3, PI_3$
 $X=N, P, As, Sb$ (XY_3) (D_j, D_K, D_{JK})

Rao P. K. Rao P. B., 20 $X_{III} 536$
Spectrosc. Mol., 1968, 17(190), 8-9 (interlingua)

An empirical relation between the mass
of the Y atom and the rotational
distribution constants for XY_3 molecules
of symmetry C_{3v} . 10
CA, 1968, 69, 112, 4853n

vi, vii. (NF_3 , PF_3 , AsF_3 , PCl_3) ¹⁹⁶⁹
XIII 161

Cyvin¹³ S.F., Cyvin B.W., Müller A.

J. molec. Struct., 1969, 4, 5-6, 341-345
(1969)

mean amplitudes of vibration
for some pyramidal XY_3 molecu-
les.

6

6 ag ~

Publ. 1970, 145, 72

10

Cond. nos. (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , ND_3 , 1969
 PD_3 , AsD_3 , SbD_3 , NH_2F , ND_2F , NF_3 , PF_3 ,
 AsF_3 , SbF_3 , NCl_3 , PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, NBr_3 ,
 PBr_3 , $AsBr_3$, $SbBr_3$, NJ_3 , PJ_3 , AsJ_3 , SbJ_3)

King Shin-Tung, Overland J.,
J. Phys. Chem., 1969, 73, N2,
406-12

PF₃

1969

Lojko M.S.;
Beers V.

bp. noc.

Y. Res. Nat. Beers Stand.

A 73, N 2, 233.



(Ccr. H₂O) III

PF₃

B-P-XIII-429

1960

~~109826v~~ Molecular structure of phosphorus trifluoride studied by gas electron diffraction. Morino, Yonezo; Kuchitsu, Kozo; Moritani, Tohei (Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *Inorg. Chem.* 1969, 8(4), 867-71 (Eng). The interat. distances and the mean amplitudes for PF₃ have been detd. by the sector-microphotometer method of gas electron diffraction to be $r_o(P-F) = 1.5700 \pm 0.0012$, $r_o(F...F) = 2.3643 \pm 0.0028$, $l(P-F) = 0.0395 \pm 0.0025$, and $l(F...F) = 0.0653 \pm 0.0029$ Å. The av. structure in the ground vibrational state has been calcd. from the interat. distances (r_o) by making correction for the effect of at. displacements perpendicular to the equil. bond directions and for the centrifugal distortion. This av. structure is in good correspondence with the rotational const. B_z calcd. from the rotational constant B_0 obtained by microwave spectroscopy. The bond angle for PF₃, $\theta_\alpha(F-P-F) = 97.8 \pm 0.2^\circ$, is the smallest in the series of P trihalides reported so far, and, hence, 1 of the subrules proposed by Gillespie has to be modified. RCHH

comp - pa

C. A. 1969

70.24

PF₃

ВФ-ХИТ-429

1969

6 Б146. Изучение молекулярного строения трифторида фосфора методом рассеяния электронов в газе. Morino Yonezo, Kuchitsu Kozo, Moritani Tohei. Molecular structure of phosphorus trifluoride studied by gas electron diffraction. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 4, 867—871 (англ.)

молекуляр.
строение

Х. 1970. 6

PF₃



Müller F, et al. 1969

J. molec. Spectrosc.,
30(1), 157.

acc. n.



(acc. SO₂) III

1969

Olmsted N.H.

PF_3
 NH_2, NH_3

rb. sex
paarem

Univ. Wisconsin, Madison,
Wis., 1969, 120 (Aug)
Abail. Univ. Microfilms
Ann Arbor, Mich., Order
No 70-3651. From Des
Abst. Int B, 1970,
31, 2, 572

SNOC ☒

PF₃

XIII - 530

1969

curr. note.

17257c Molecular constants of some phosphorus-halogen compounds. Ramaswamy, K.; Rao, B. Krishna (Annamalai Univ., Annamalai Nagar, India). *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1969, 240(1-2), 127-34 (Eng). The potential energy consts. and mean amplitudes of vibration for PF₃, POF₃, and PSF₃, and for the resp. Cl compds. were evaluated from vibrational spectral data by using the method of the characteristic set of coordinates. The behavior of the lone pair of electrons in PF₃ and PCl₃ is similar to that of O and S in PSX₃ groups of mols. The high value of the P-F force const. (6.4622 millidynes/A.) in PF₃ is believed to be due to the tendency for a double bond formation, with the delocalization of the electron pairs of the F atom into the higher orbitals of the P atom.

Friedrich Epstein

+2

C.A. 1969.

71.4



PBr_3 , $POBr_3$, $PSBr_3$ (curr. nos.) 1969

PBr_3 , PCl_3 , PF_3 (nos. Kopuoa. Vyannog.) XIII 534

Ramaswamy K., Rao B.K.,

Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1969, 242 (3-4)
55-60.

Molecular constants of phosphorus
halogen compounds) Fig. 10 - B. and C. 1970
10 10 (P) CA, 1970, 72, 56, 24976K

1969

PF₃

Saxena M.K.

pacem

Indian J. Pure,

and Appl. Phys.,

1969, 7, ~12, 828

(see YCE) III

PF, PF₂, PF₃, P₂F₄, P₃F₅, F₆Py(Vi) 1969
XIII 1247

Solan. D.,

U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech.

Inform., PB Rep., 1969, PB-187819, 247pp
(ann.)

Production, reactions, and spectra
of low-valent highly reactive chemi-
cal species - with special emphasis
on the phosphorus - fluorine system

10 U (D)

CA 1970:12, N18, 96190X

PF₃

1970

3 Б28. 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.)

Произведены расчеты МО PF₃ и PF₃O методом МО—ССП с базисом из слейтеровских орбиталей, разложенных на три гауссовы функции (ГФ) каждая (кроме 2p—АО F, разложенных на 4 ГФ), с орбитальными экспонентами системы Клементи и Раймонди, а для 3d—АО фосфора — с оптимизированной экспонентой 1,77. Вычисленные орбитальные энергии сопоставлены с определенными экспериментально в этой же работе вертикальными потенциалами ионизации (из фотоэлектронного спектра). Порядок и разности энергий МО полностью

электр.
строение

19/

Х. Р. 41. 3

(4) [См. также
PF₃O (III)]

8

совпадают с опытом; вычисленные абс. значения энергий больше опытных на ~ 2 эв. При координации с О энергия МО неподеленной пары в PF_3 ($8a_1$) понижается на 3,4 эв, а энергии остальных МО на 1—2 эв. Координация сопровождается переносом 0,1 e от Р к О и переносом 0,7 e с $3s$ -АО Р на его $3d$ -АО. В PF_3O ионизация с наименьшим потенциалом происходит в МО $7e$, свободной в PF_3 ; эта МО PF_3O включает 13% $3d$ -АО фосфора. Укорочение связей Р — при координации объясняется тем, что MO PF_3 $8a_1$ является в заметной степени разрыхляющей, а в PF_3O разрыхляющий характер уменьшается.

М. Дяткина

1970

PF₃

оператор.
чек

+ PF₃O

(6551e) Theoretical and experimental study of the electronic structure of PF₃O and the ligand properties of PF₃. Bassett, P. J.; Lloyd, D. R.; Hillier, I. H.; Saunders, V. R. (Dep. Chem., Univ. Birmingham, Birmingham, Engl.). *Chem. Phys. Lett.* 1970, 6(4), 253-4 (Eng). The electron donor and acceptor properties of PF₃ are investigated theoretically by ab initio SCF MO calcs. of PF₃O. The results are used to discuss the photoelectron spectra of PF₃ and PF₃O and the change in ligand geometry on coordination.

T. C. Jones

C.A. 1971-74-2

РНЗ

ср.-мел
потери.
энергии

Freeman D.E. 1970

Z. Naturforsch.,

1970, A25, 2, 217

(Сел. СМ₄) III

PA₃

1970

(y)

(125282g) Photoelectron spectra of trifluorophosphine and its complexes tetrakis(trifluorophosphine)nickel and tetrakis(trifluorophosphine)platinum. Green, J. C.; King, D. I.; Eland, J. H. D. (Inorg. Chem. Lab., Oxford, Engl.). *J. Chem. Soc. D* 1970, (17), 1121-2 (Eng). Comparison of the photoelectron spectra of PF_3 , $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, and $\text{Ni}(\text{CO})_4$ indicates that PF_3 is a better π -electron acceptor than CO. Pt is less efficient than Ni in forming π -bonds with PF_3 . Ionization potentials are tabulated.

FBJN

+3

C. A. 1970 13.24



PF₃

1970

2 Д383. Фотоэлектронные спектры трифторфосфина и его комплексов Ni(PF₃)₄ и Pt(PF₃)₄. Green J. C., King D. I., Eland J. H. D. Photoelectron spectra of trifluorophosphine and its complexes Ni(PF₃)₄ and Pt(PF₃)₄. «Chem. Commun», 1970, № 17, 1121—1122 (англ.)

Получены фотоэлектронные спектры PF₃, Ni(PF₃)₄ и Pt(PF₃)₄. Пики в спектре PF₃ идентифицированы на основе теории групп с помощью сравнения со спектрами PCl₃ и PBr₃. Аналогично интерпретированы спектры Ni(PF₃)₄ и Pt(PF₃)₄. Сделаны выводы о характере связи переходных металлов с лигандами в этих соединениях. Произведено сравнение с ранее полученными спектрами и характером связей для Ni(CO)₄. Библ. 9. А. Л. Н.

фотоэлектр.
спектр

09. 1971.

28

● (+2) [см. также PF₃(III)]



PF₃

Millier J. H.

1950

Saunders V. R.

Trans. Far. Soc.,

66 (10), 2401

эл. строение

(all. PH₃) III

PF₃

м.п.

сш.и.

геом. стр-ра

X. 1970.

1970
21 Б245. Микроволновый спектр трифторида фосфора. Молекулярная структура и силовые коэффициенты. Hirota Eizi, Morino Yonezo. Microwave spectrum of phosphorus trifluoride. Molecular structure and force constants «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 33, № 3, 460—473 (англ.)

Исследован МВ-вращательный спектр молекулы PF₃ (I) при комн. т-ре (переходы $J=1 \leftarrow 0$ и $J=2 \leftarrow 1$) в основном и возбужденных колебательных состояниях $\nu_1 + \nu_4$, ν_1 , $4\nu_4$, $3\nu_4$, $2\nu_4$, ν_4 , $\nu_2 + 2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_3 + \nu_4$ и ν_3 для переходов $J=1 \leftarrow 0$ в области 15 500—15 710 МГц, ν_4 , ν_3 , $3\nu_4$, $\nu_1 + \nu_4$, ν_1 , $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$, ν_2 , $2\nu_2$ и $J=2 \leftarrow 1$ в области 31 000—31 500 МГц). Из анализа переходов $J=1 \leftarrow 0$ определены значения



21

вращательной постоянной $B_0 = 7819,991 \text{ Мгц}$ и после учета корiolисова взаимодействия v_1 и v_3 состояний найдено $B_e = 7847,724 \text{ Мгц}$. Приведены значения определенных из этого перехода постоянных α^B и γ . Анализ системы 5 МВ-линий перехода $J=2 \rightarrow 1$ в состоянии v_4 приведен с учетом вклада l -резонанса. При этом определены молек. постоянные $B_4 = 7823,035$, $q_4 = 29,450$, $X_4 = -26,216 \text{ Мгц}$, дипольный момент $\mu(I \text{ в } v_4) = 1,13 \text{ D}$. Из анализа линий перехода $J=2 \leftarrow 1$ в состоянии v_3 (с учетом корiolисова взаимодействия v_1 и v_3) получены молек. постоянные $B_3 = 7777,262$, $q_3 = 42,325 \text{ Мгц}$, $|\xi_{13}^x| = 0,37 \pm 0,04$, а для состояния $3v_4$ получено $B(3v_4) = 7828,936$, $q_4 = 29,581$, $X(3v_4) = -87,008 \text{ Мгц}$. Проведен повторный анализ процедуры определения Мирри и др. силовых коэф. по постоянным центробежного растяжения и с использованием эксперим. частот колебаний. Получены след. значения геометрич. параметров $r_e(P-F) = 1,563 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\theta_e(FPF) = 96^\circ 53' \pm 41'$, корiolисовой постоянной $\xi_4 = -0,618 \pm 0,618$ и силовых коэф. $F_{11} = 6,23 \pm 0,13$, $F_{12} = 0,64 \pm 0,14$, $F_{22} = 1,96 \pm 0,04$, $F_{33} = 4,98 \pm 0,05$, $F_{34} = -0,30 \pm 0,08$, $F_{44} = 1,22 \pm 0,03 \text{ мдн/\AA}$.
 А. Александров

84623c Microwave spectrum of phosphorus trifluoride. Molecular structure and force constants. Hirota, Eizi; Morino, Yonezo (Fac. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). *J. Mol. Spectrosc.* 1970, 33(3), 460-73 (Eng). The microwave spectrum of PF_3 was obsd. in the excited vibrational states. The rotational const. at the equil. state, B_e , was 7847.72₄ MHz. The ν_4 satellites were analyzed by taking into account the l -type resonance; the mol. consts. derived are $q_4 = 29.450$ MHz and $X_4 \equiv C_4 - B_4 - \zeta_4 C = -26.216$ MHz. A small effect of the Coriolis interaction between the ν_1 and ν_3 vibrations was obsd. on the ν_3 spectrum, the anal. of which gave $|\zeta_{13}^{(v)}| = |0.37 \pm 0.04$ and the l -type doubling const. q_3 was 42.325 MHz. The data of Mirri on the centrifugal distortion was reanalyzed with explicit ref. to the mol. structure, where the X_4 const. was also utilized. The results are r_e (P-F) = 1.563 ± 0.002 Å; θ_e ($\angle \text{FPF}$) = $96^\circ 52' \pm 41'$; $F_{11} = 6.23 \pm 0.13$ millidyne/Å; $F_{12} = 0.64 \pm 0.14$ millidyne; $F_{22} = 1.96 \pm 0.04$ millidyne-Å; $F_{33} = 4.98 \pm 0.05$ millidyne/Å; $F_{34} = -0.30 \pm 0.08$ millidyne; $F_{44} = 1.22 \pm 0.03$ millidyne-Å; and the Coriolis coupling const. ζ_4 is calcd. to be -0.618 ± 0.018 . RCKP

C.A. 1970.72.16

PF₃

1970

11 Д603. Микроволновый спектр трехфтористого фтора. Молекулярная структура и силовые постоянные Hirota Eizi, Morino Yonezo. Microwave spectrum of phosphorus trifluoride: Molecular structure and force constants. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 33, № 3, 460—473 (англ.)

Наблюден микроволн. спектр молекулы PF₃ (I) в возбужденных колебательных состояниях при комнатной т-ре. Отождествлены переходы $J=k-0$ и $2\leftarrow 1$. Определенная вращательная постоянная B_v , равная $7847,72_4$ Мгц, дала отношение между двумя структурными параметрами в равновесном состоянии. Это отношение в сочетании с данными Мирри (РЖФиз, 1966, 2Д302; 1968,

М.И.

молекуляр. структура
сил. и.

ф. 1970.

ИД

5Д127) и по исследованию резонанса *l*-типа привели к определению молекулярной структуры и силовых постоянных: $r_e(\text{P—F}) = 1,563 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\theta_d(\angle \text{FPF}) = 96^\circ 53' \pm \pm 41'$; $F_{11} = 6,23 \pm 0,13$; $F_{12} = 0,64 \pm 14$; $F_{22} = 1,96 \pm 0,04$; $F_{33} = 4,98 \pm 0,05$; $F_{34} = -0,30 \pm 0,08$; $F_{44} = 1,22 \pm 0,3 \text{ мдин/\AA}$. Вычислена постоянная кориолисова взаимодействия, равная $0,618 \pm 0,018$. Г. П.

PF₃

parrei

Keeton M.,
Santrey A.P.

1970

Chem. Phys. Lett.,
7 (1), 105.

(all. PH₃) III

11970

J ($AlCl_3$, PCl_3 , PF_3 , NF_3 , AlB_3 ,
 CrB_3 , CoB_3)

Lloyd D.R., 7 6 15 13
VII 5775

Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.,

1970, 4, 46, 500-503 (a.u.w.)

The failure of electron impact mass spec.
instruments to detect first ionization poten-
tials in some molecules. J. R.

Proc. Roy. Soc., 1971, 42236



10 18



PF₃

1970

5 Б38. Связь за счет внешних d -орбит и орбит непрерывного спектра в молекулах элементов III периода. Mitchell K. A. R. Bonding by outer d orbitals and by continuum orbitals in molecules of second-row atoms. «Inorg. Chem.», 1970, 9, № 8, 1960—1962 (англ.)

Обсуждается предположение Йоргенсена (см. РЖХим, 1968, 19Б58) о том, что акцепторные св-ва соединений типа PF₃ обусловлены включением орбит непрерывного спектра фосфора, а не его $3d$ -АО. Автор указывает, что вывод о значит. роли d -АО был получен в расчетах со специальным подбором формы этих АО (оптимизация экспонент), тогда как при использовании неоптимизированных экспонент вклад $3d$ -АО мал и большую роль могут играть орбиты континуума или высшие дискретные АО. Радиальные части d -АО общего вида могут быть разложены по радиальным частям $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -АО

X. 1971.5

и т. д. и интеграла от орбит континуума. Вклад орбит континуума особенно велик в областях пространства, где малы вклады дискретных АО. Таким образом, имеются две возможности: либо используются водородоподобные d -АО, однако при этом следует учитывать орбиты континуума, ибо приходится выбирать d -АО различными для каждой молекулы. Оба приема равноправны и выбор должен определяться конкретными особенностями расчета. По-видимому, включение орбит континуума более целесообразно, когда оптим. форма АО сильно меняется при переходе от одной молекулы к другой.

М. Дяткина

PF₃

1970

Oka T.
Shimizu T.

Phys. Rev. A: Gen. Phys.
1970, 2, N3, 587-593

(Calc. CO_3 CN) III

st. n., cur. n. (PF₃, PCl₃, PBr₃, PI₃, 1970
AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃)

Rai S.N., Thakur S.N., KIII 563

Austral. J. Chem., 1970, 23, n 5, 881-
886 (unpubl.)

Kinematical evaluation of force
constants: application to trihalides
of phosphorus and arsenic.

RuPy, 1970, 120125-
C

FORM 001 (32)
10 1/18
206

PF₃

4 Б277. Полоса ν_3 PF₃. Reichman S and G. The ν_3 band of PF₃. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 35, № 2, 329—331 (англ.)

Исследована с высоким разрешением ($0,03 \text{ см}^{-1}$) вращательная структура полосы ν_3 в области $842\text{—}875 \text{ см}^{-1}$ молекулы PF₃ (I). Эта вращательная структура воспроизведена ($J, K \leq 75$) с помощью расчета с использованием лит. значений вращательно-колебательных постоянных I $B''=0,2609$, $B'-B''=-0,00143$, $D_J=2,62 \times 10^{-7}$, $D_{JK}=-3,93 \times 10^{-7}$, $D_K=1,8 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ (вычислена с использованием лит. квадратич. силовых коэф.), а также определенных в настоящей работе значений комбинаций $[\nu_0 + C' (1-2\phi) - B'] = 859,87 \pm 1,0$; $[C' (1-\phi) - B'] = -0,169 \pm 0,001$, $[(C' - B') - (C'' - B'')] = 0,00107 \pm 0,00005 \text{ см}^{-1}$. Согласно между наблюдавшимися и вычисленными спектрами хорошее в области $847\text{—}857 \text{ см}^{-1}$ и несколько хуже в области $864\text{—}868 \text{ см}^{-1}$.

А. П. Александров

вращ. структура

X. 1971. 4

1970
198-111-861
861

PF₃

B9-XIII-861

1970

ν_3

716342 ν_3 Band of phosphorus trifluoride. Reichman, Sandor (Dep. of Chem., San Fernando Valley State Coll., Northridge, Calif.). *J. Mol. Spectrosc.* 1970, 35(2), 329-31 (Eng). The ν_3 band of PF₃ was recorded with a 0.03-cm⁻¹ resolu. and was compared with the synthetic spectra obtained from trial band consts. The exptl. obsd. and theoretically calcd. spectra agreed well in the region 847-857 cm⁻¹. DYJN

C.A. 1970. 73. 14

ВР - XIII - 867 1970

4 Д358. Полоса ν_3 PF_3 . Reichman Sándor. The ν_3 band of PF_3 . «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 35, № 2, 329—331 (англ.)

Получен ИК-спектр PF_3 в области основного колебания ν_3 ($842\text{—}875\text{ см}^{-1}$) в слое толщиной 13 см при давлении 1 мм рт. ст. с разрешением $0,03\text{ см}^{-1}$ на приборе с дифракционной решеткой. Из-за противоположных знаков коэф. при J и K в выражении колебательно-вращательного терма все линии попадают в очень узкий интервал частот. Анализ усложняется наложением полосы ν_1 и полос горячих переходов. Индивидуального отнесения линий произвести не удалось. Выполнен расчет спектра по молекулярным постоянным, полученным ранее при анализе полос ν_1 и ν_2 . Достигнуто хорошее согласие наблюдаемого и рассчитанного спектров в средней части полосы. Библ. 9. М. В. Тонков

РГЗ

ИК-спектр

ор. 1971. 48

21, n. n. (AsF_3 , PF_3) 13 1970

Reichman S., Overend J.,
Spectrochim. Acta, 1970, A26, n2,
373-389 (anr). XIII 5 46

High-resolution spectra of AsF_3
and PF_3 .

6

Rugby, 1970, 68427

60

$\text{NF}_3; \text{PF}_3; \text{AsF}_3$ (мон. ност.) 13 1970
Reichman S., Smith D.F. Jr., Overend J.,
Spectrochim. Acta, 1970, A26, N° 4, 927-35,
(англ.)

Vibrational anharmonicity in
the pyramidal trifluorides.

Есть ф. н.

10



CA 1970, 73, N2, 8990a

PF_3

пост.
коррел.
расщепл.

Timoshinin V.S. 1940
Godnev G. N.

Opt. Spektrosk. 1940,
28(4), 832-3

$(\text{C}_{60}\text{H}_2\text{O}_2)_3$

PF₄

Wendling E.

1970

Mahmoudi S.

cell.n.

C. r. Acad. Sci., Ser. C.

1970, 241(1), 5-8



(Cell. CF₄) III

PF₃

M.N.

(47792c) 1-Type doubling transitions of phosphorus trifluoride in the $\nu_4 = 1$ state. Hirota, Eizi (Fac. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 37(1), 20-32 (Eng). The *l*-type doubling transitions of PF₃ in the ν_4 state were obsd. for $J = 17$ to 24 and were analyzed by taking into account the "2,2" and "2,-1" interactions as well as the centrifugal distortion effects. The *l*-type doubling const. q_4 and the "2,-1" interaction const. r_4 were detd. as $29.49270_6 \pm 0.000079$ and $3.009_6 \pm 0.0065$ MHz, resp. By using the 2 const. both assumed to be pos., the 2 cubic const., k_{444} and k_{443} , are evaluated as -14.40 and -26.98 cm⁻¹, resp. The 2 transitions, $J = 17$, $\bar{K} = 1$ and 2, were shifted by accidental degeneracy, and the anal. gave improved values both for the av. rotational const. $\bar{C}$ $4788.9_6 \pm 0.55$ MHz, and the Coriolis coupling const. ζ_4 , $-0.6281_6 \pm 0.00018$. The $\bar{K} = 3$ transitions were obsd. to be split, and the splittings were accounted for by the matrix elements between $K = +1, l_4 = +1$ and $K = -1, l_4 = -1$ and also between $K = +2, l_4 = -1$ and $K = -2, l_4 = +1$. The latter term, which was more important, is discussed in some detail.

RCKP

1971

478-1111-659

C.A. 1971. 44. 40.

PF₃

B9-XIII-847

1971

15 B219. Переходы между компонентами l -удвоения в состоянии $v_4=1$ PF₃. Hirota Eizi. The l -type doubling transitions of PF₃ in the $v_4=1$ state. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 37, № 1; 20—32 (англ.)

Исследован МВ-спектр в возбужденном дважды вырожденном колебательном состоянии $v_4=1$ молекулы PF₃. В диапазоне 8—18 ГГц идентифицированы линии переходов между компонентами l -удвоения в вращательных состояниях с $l=17-24$ и с различными K . Анализ спектра выполнен с учетом резонансов (2,2) и (2, -1), т. е. с учетом недиагональных элементов матрицы колебательно-вращательной энергии, связывающих уровни с l и K , отличающимися на $\Delta l = \Delta K = 2$ и $\Delta l = 2$ и $\Delta K = -1$ соотв., и центробежного искажения. Отмечено, что при учете одного только (2,2)-резонанса монотонная зависимость разности вычисленных и наблюдаемых частот от

М. И.

X. 1971.15

квантового числа $K=K-l$ при $K=0-3$ нарушается. Из частот переходов вычислены значения вращательных постоянных $B_4=7823, 0,35$, $C_4=4788,9$ Мгц, кориолисовой постоянной $\xi_4=-0,6281$, постоянных (2,2)- и (2, -1)-резонансов $q_4=29,4927$, $r_4=3,009$, изменений q_4 и r_4 с I и K $D_{qI}=0,0001591$, $D_{qK}=-0,000288$ Мгц и постоянных центробежного искажения $D_I=-0,0002\pm 0,00015$, $D_{IK}=0,0004\pm 0,00013$ и $D_K=-0,00002\pm 0,000037$ Мгц. Из полученных значений q_4 и r_4 вычислены кубич. коэф. ангармоничности $K_{444}=-14,40$ и $K_{443}=-26,98$ см⁻¹. Значения D_I , D_{IK} и D_K по порядку величины отличаются от лит. данных.

М. Р. Алиев

ВР-ХИИ-844

1971

PF₃

8 Д464. Удвоение *l*-типа переходов в колебательном состоянии $\nu_4=1$ в PF₃. Hirota Eizi. The *l*-type doubling transitions of PF₃ in the $\nu_4=1$ state. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 37, № 1, 20—32 (англ.)

В области частот 8—18 Гц наблюдается удвоение *l*-типа переходов $J=17 \div 24$ молекулы PF₃ в возбужденном колебательном состоянии $\nu_4=1$. Проведен расчет частот переходов с учетом взаимодействий «2,2» и «2,—1». Определены (в Мгц) постоянная удвоения *l*-типа $q_4=29,49270 \pm 0,000079$ и постоянная взаимодействия «2,—1» $r_4=3,009_6 \pm 0,0065$. Рассчитано значение кубич. постоянных $k_{444}=-14,40$ и $k_{443}=-26,98$ см⁻¹. Из анализа переходов $J=17$ и $k=1$ и 2 получена постоянная корриолисова взаимодействия $\zeta_4=-0,6281_0 \pm 0,00018$. Г. П.

Ф. 1971. 844

PF₃

1977

ВР-ХIII - 444

М. Н.

12 Д218. Влияние поправок третьего порядка на частоты переходов между компонентами l -удвоения состояния $\nu_4=1$ молекулы PF₃. Hirota Eizi. Effects of the third-order constants on the l -type doubling transitions of PF₃ in the $\nu_4=1$ state. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 195—196 (англ.)

Вновь анализирован микроволн. спектр переходов между компонентами l -удвоения уровня $\nu_4=1$ молекулы PF₃, полученный автором в работе: (РЖФиз, 1971, 8Д464).

Ф. 1977. 120

С учетом центробежных поправок 3-го порядка к энергии кориолисова взаимодействия 1-го порядка и центробежных поправок 4-го порядка к постоянной колебательно-вращательного l -удвоения методом наименьших квадратов из частот переходов определены новые значения вращательной постоянной $\bar{C}=4784,1$ мГц, кориолисовой постоянной $\xi_4=-0,6297$, постоянных l -удвоения $q_4=29,49265$, $r_4=3,013$ мГц и постоянных центробежного искажения $D_{qJ}=0,0001589$, $D_{qh}=-0,0002853$, $\eta_J=-0,00000407$, $\eta_R=0,00000342$ мГц.

М. Р. Алиев

PF₃

1971

М. П.

22 Б279. Влияние поправок третьего порядка на частоты переходов между компонентами l -удвоения состояния $\nu_4=1$ молекулы PF₃. Hirota Eizi. Effects of the third-order constants on the l -type doubling transitions of PF₃ in the $\nu_4=1$ state. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 195—196 (англ.)

Изучен МВ-спектр переходов между компонентами l -удвоения уровня $\nu_4=1$ молекулы PF₃. С учетом центробежных поправок 3-го порядка к энергии кориолисова взаимодействия 1-го порядка и центробежных поправок 4-го порядка к постоянным колебательно-вращательно-го l -удвоения, методом наименьших квадратов из частот переходов определены новые значения вращательной постоянной $\bar{C}=4784,1$ Мгц, кориолисовой постоянной $\zeta_4=0,6297$, постоянных l -удвоения $q_4=29,49265$, $r_4=3,013$ Мгц и постоянных центробежного искажения $D_{q1}=0,0301589$, $D_{qh}=-0,002853$, $\eta_1=-0,00000407$, $\eta_h=0,00000342$ Мгц.

М. Р. Алиев

677-444
B99-XIII-111
1971

X. 1971. 22

PF₃

1941

BP-XIII-744

u.n. (17785d) Effects of the third-order constants on the l-type doubling transitions of phosphorus trifluoride in the $\nu_4 = 1$ state. Hirota, Eizi (Fac. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 38(1), 195-6 (Eng). The l-type doubling transitions of PF₃ in the ν_4 state are reanalyzed by taking into account the 3rd-order terms, while keeping the centrifugal distortion consts. the same as those in the ground state. An equally good fitting is obtained, and other parameters are not influenced very much, except for the C const. (av. of the C const.).

RCKP

C.A. 1941. 74. 22

М. И., хим. структ. (AsF₃, PF₃, 1971
13. PCl₃) NF₃

Аномаев Ю. И., Ховрин Т. В.,
оптика и спектроскопия, 1971, 30,

№ 2, 230-233

Определение структуры пирамидаль-
ных молекул типа ХУЗ при решении
каждого из
задачи с исполь-
зованием метода нах центрического
Рихта, 1971, 115-70



10

РФЗ

1974

ссыл.
пост.

9 Д135. Внутримолекулярные силовые поля трехгалогенидов элементов группы VB. Rai S. N., Thakur S. N. Intramolecular force fields in group VB trihalides. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1971, 9, № 1, 61—62 (англ.)

Эмпирическое соотношение $Y = k\omega + c$ (Y — силовая постоянная связи (f_r), обратная среднеквадратичная амплитуда колебания (σ_r^{-1}) или энергия диссоциации (D) связи; k и c — постоянные, ω — степень ионности связи) применено к молекулам PX_3 , AsX_3 , SbX_3 и BiX_3 ($X = F, Cl, Br, J$). Найдены некоторые отклонения зависимостей $\sigma_r^{-1}(\omega)$ и $D(\omega)$ от линейной. М. Р. Алиев

1974.9.10



РН₃

ВР-ХIII-2003

1971

Б84. Постоянные кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы. Гимошинин В. С., Годнев И. Н. «Оптика и спектроскопия», 1971, 31, № 6, 1027—1029

Методом прогрессирующей жесткости из частот колебаний и структурных параметров вычислены формы колебаний и постоянные кориолисова взаимодействия молекул XY_3 с $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ и $\text{Y}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Полученные значения кориолисовых постоянных молекулы PF_3 согласуются с эксперим. данными. М. Р. Алиев

И. Н.

+15

Х. 1972.8



XU_3

PF_3

V-группа

1971

ВР-ХIII-2003
Сек. 2003

№ 4 Д225. Постоянные кориолисова взаимодействия галогенидов элементов V группы. Тимошин В. С., Годнев И. Н. «Оптика и спектроскопия», 1971, 31, № 6, 1027—1029

На основе метода прогрессирующей жесткости проведено систематич. изучение постоянных кориолисова взаимодействия галогенидов V группы вида XU_3 , имеющих пирамидальную структуру (симметрия C_{3v}).

(+14)

Ф. 1972. 42.

PF_3

PCl_3

PI_3

AsF_3

AsCl_3

AsBr_3

AsI_3

SbF_3

SbCl_3

SbBr_3

SbI_3

BiF_3

BiCl_3

BiBr_3

BiI_3

PF₃

Absar Ilyas, Van Wazer
& John R.

1972

(M.N.D.) „J. Amer. Chem. Soc“, 1972,
94, n18, 6294-6297.

(см. PF₂H, III)

PF₃

XIII - 2293

1972

1 Д166. Вычисление единственных силовых постоянных. Ananthakrishnan T. R., Aruldas G. The calculation of unique force constants. «J. Mol. Struct.», 1972, 13, № 2, 163—169 (англ.)

Матрица форм колебаний представлена в виде $L = TA$; треугольная матрица T определяется из ур-ния $G = TT$, G — матрица кинематич. коэф.

$$A = \begin{vmatrix} \cos \Phi & \sin \Phi \\ \sin \Phi & -\cos \Phi \end{vmatrix}$$

Матрица постоянных Кориолиса $\zeta = \tilde{A}JA$, $J = T^{-1}CT^{-1}$; C — матрица Мила и Поло в ур-нии $\zeta = L^{-1}\tilde{C}L^{-1}$. При известной матрице J и при использовании опытных зна-

(+4) ☒

Р. н. о. 1973 I

чений ζ для $\operatorname{tg}\Phi$ получается квадратное уравнение, из которого следуют два значения Φ в интервале $0, \pi$. Этим двум значениям Φ соответствуют два набора матриц A , L и матриц силовых постоянных $F = \tilde{L}^{-1} \Lambda L^{-1}$. Поэтому для однозначного определения силовых постоянных необходимо привлечение дополнительных данных, в частности, матриц средних квадратичных амплитуд Σ , связанных с матрицей L и определяемых по опытным значениям амплитуд колебаний расстояний между связанными и между несвязанными атомами. Численные расчеты углов Φ , всех элементов матриц G, A, T, J и однозначное определение силовых постоянных F_{33}, F_{34}, F_{44} выполнено для молекул $\text{PF}_3, \text{NF}_3, \text{NH}_3, \text{BF}_3, \text{RuO}_4$.

— — — М. А. Ковнер

PF₃

1972

Bassett P. J.,
Lloyd D. R.

(Ei; 7)

"J. Chem. Soc. Dalton. Trans"
1972, N3, 248-54.

(ex. VF₃; III)

PF_3

фотозм.
спектр

Cradock S; et al.

1972

"J. Chem. Soc. Far. Trans"

1972, Part 2, 68, 940-6.

● (см. PF_2H ; III)

19 Б71. Расчеты полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей. Псевдовращение в пентафториде фосфора. Florey James B., Cusachs Louis C. n. Semiempirical molecular orbital calculations. Pseudorotation in phosphorus pentafluoride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 9, 3040—3047 (англ.)

Полуэмпирическим методом МО ЛКАО в приближении псевдопотенциала (РЖХим, 1967, 19Б9) в валентном приближении, с учетом и без учета 3d-АО атомов Р исследовано электронное строение PF_3 , PF_5 (I), PH_3 и PH_5 . Для исследовано большое число конформаций. Табулированы орбитальные энергии и проведен анализ заселенностей. На основании результатов расчетов подробно обсуждена природа хим. связи в рассматриваемых соединениях, механизм внутримолек. обмена лигандами и природа барьера псевдовращения в I.

В. Л. Лебедев

электр.
строение

X. 1982. 19

1982

2046
XIII

PF₃

XIII - 2096

1972.

D 9 Д165. Расчеты полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей. Псевдовращение в пентафториде фосфора. Florey James Bruce, Cusachs Louis Chopin. Semiempirical molecular orbital calculations. Pseudorotation in phosphorus pentafluoride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 9, 3040—3047 (англ.)

(Эм. Сираси)

Полуэмпирическим методом МО ЛКАО в приближении псевдопотенциала (РЖФиз, 1971, 7Д135), учитывающем потенциалы соседних атомов и все валентные электроны (с учетом и без учета *d*-орбиталей атомов Р) исследовано электронное строение PF₃, PF₅ (I), PH₃ и РН₅. Для I рассмотрено большее число конфигураций. Приведены орбитальные энергии и проведен анализ заселенностей. На основании полученных результатов подробно обсуждена природа химич. связи в указанных соединениях и механизм внутримолекулярного обмена лигандами в I.

В. Л. Л.

Ф. 1972. 92.

+3



PF₃

PF₅

1972

Норд Н.Г.

Журнал "ЗУС", 1972, 95, 1-22, 666-675.

структура;
ф. эл. спектр.

(см. P₂F₄; III)

BF_3 , PF_3 , AsF_3 , NF_3 (cur. nocu.) 1972

Hoy A.R., Stone J.M.R., Watson J.K.G.

J. Mol. Spectrosc, 1972, $\overline{\text{XIII}}$ 2234, N2, 393-
- 9 (ann.)

Ambiguities in the harmonic
force fields of XY_3 molecules.

10  

CA, 1972, 77, N2, 11547x

BP-XII-2061

1972

 PF_3^+

3

 PH_3^+

147086k Photoelectron spectroscopy and the geometry of the phosphine and phosphorus trifluoride molecular ions. Maier, J. P.; Turner, D. W. (Phys. Chem. Lab., Univ. Oxford, Oxford, Engl.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1972, 68(4), 711-19 (Eng). Fine structure in the first band of the He(I) photoelectron spectra of PH_3 and PF_3 suggest that the ground ionic state of PF_3 is probably planar, but that PH_3 is pyramidal with a small inversion barrier. The bonding character of electrons in the $2e$ MO of PH_3 is discussed in terms of the second band in the photoelectron spectrum, its vibrational fine structure, and the Jahn-Teller splitting. A He(II) photoelectron spectrum of PF_3 showed a further ionization potential and gave a different intensity distribution.

C.A. Tarone PH_3^+ , III

C.A. 1972. 76.24

XIII - 2051

1972

PM_2 , PF_2 , PCl_2 , PF_3 , PCl_3 , PF_4 (kb. cell.)
 PCl_4 , PO_2 , PO_3^{2-} , PO_3 , HPO_2 , FPO_2 (pale cell)

Kilcois & D., Thomson C.,

J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2,
 1972, 68 (Pt. 3), 435-43 (Chem. i)

Complete neglect of differential
 overlap (or π o) calculations on small
 radicals containing phosphorus
 C.H., 1972, 76, 216, 902 775

KD

PF₃

1972

XIII-2381

no em.
isentrop.
paeuline

102228h Centrifugal expansion constants of XY₂ molecules of D_{3h} and C_{3v} symmetry. Timoshinin, V. S.; Godnev, I. N. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Fiz.* 1972, 15(12), 141-3 (Russ). The progressive rigidity method (Timoshinin, V. S. and Godnev, I. N., 1971) for calcg. the centrifugal-expansion coeffs. of XY_n mols. with comparatively heavy terminal atoms was applied to XY₂ mols. (X = P, As, Sb, Bi, or B and Y = F, Cl, Br, or I) having D_{3h} and C_{3v} symmetry. The results were in a good agreement with calcns. based on force const. data (Kredentser, E. I.; Sverdlov, L. M., 1969). M. Hubik

C.A. 1973, 78 N16

(+19) X

PH_3 ; PF_3 ; PH_3^+ ; PF_3^+ (м.н., ϵ_i , $\rho_{\text{вн}}^{\text{вн}}$) 1973

Averons L. Y., Guest M. F., Hall M. B.

Hillier I. H.,

XIII 243; 4-984

J. Chem. Soc. Faraday Trans.
1973, Part 2, 69, N5, 643-647

Theoretical study of the (amu.)
geometry of PH_3 , PF_3 and their
ground ionic D states.

Proc Phys, 1973, 10D 130

140

5 May

PF₃

1973

Baybutt P, Guost M.F.

Hellier I.H.

"Mol. Phys." 1973, 25, 1025-1036.

(see HCN; III)

PF₃

1973

2 Д148. Сравнительное исследование методом МО инверсионного барьера в молекулах PF₂CN и PF₃. Hall William Roy, Hamerka Hendrik F. Molecular orbital study of PF₂CN and its inversion barrier as compared with PF₃. «Inorg. Chem.», 1973, 12, № 8, 1878—1880 (англ.)

140

По методу МО в приближении ППДП/2 проведен расчет инверсионного барьера в молекулах PF₂CN и PF₃. Показано, что молекула PF₂CN имеет две стабильные конфигурации: *цис* и *транс*, разделенные энергетич. барьером 35 ккал/моль. *Транс*-конфигурация стабильнее, чем *цис*, примерно на 1 ккал/моль. Имеет место существенное взаимодействие между 3d-орбиталями атома Р и 2p-орбиталями атома F, взаимодействие 3d-орбиталей атома Р с 2p-орбиталями атомов С и N существенно меньше. В хорошем согласии с эксперим. данными вычислены дипольные моменты для обеих конфигураций.

Э. Р. А.

ф 1974 N 2

(+1) 

PF₃

1973

Hargittai Istvan Mijkhoff Frans C.

"J.Mol.Struct."

1973, I6, NI, 69-77.

Vi: ream.

● (cu.SOF₂; III)

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

Hargittai I., Mijlthoff F.C.,

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

Prediction of molecular structure.

9

10



CA, 1973, 79, N22, 129450g

40102.4262

Tk, Ch, Ph

PF₃

XII-1244

29864

1973

1512

Hyde Robert G., Peel J. Barrie, Terauds
Karl. Non-empirical valence-electron cal-
culations on small molecules containing
phosphorus or sulphur. "J. Chem. Soc.
Faraday Trans.", 1973, Part 2, 69,
N 11, 1563-1568 (англ.)

0013

1019 1021

006

(сч. SO₂; III) ВИНТИ

PF₃

XIII - 2100

1973

103989u Vacuum ultraviolet spectra of fluorine and chlorine substituted trivalent phosphorus. McAdams, Mary Jane; Russell, B. R. (Dep. Chem., North Texas State Univ., Denton, Tex.). *Chem. Phys. Lett.* 1973, 18(3), 402-4 (Eng). The vapor-phase absorption spectra of PF₃, PF₂Cl, PFCl₂, and PCl₃ are reported in the vacuum uv spectral region, 2400-1200 Å. These results are compared with information obtained from photoelectron spectra. A brief discussion of the spectra in terms of analogous absorption regions and results from CNDO (complete neglect of differential overlap)/2 calcns. are given.

M.N.

C.A. 1973, 78 N16

(+3)

18

40313.1981

Ch, TE, Ex-C

P₄⁺(PF₃⁺)

1974

29864

PF₃

45-4057

Aarons Leon J., Hillier Ian H., Guest
 Martyn F. Theoretical study of the struc-
 ture of some trigonal radicals. XIII-2434
 "J. Chem. Soc. Faraday Trans.", 1974,
 Part 2, 70, N 1, 167-170 (англ.)

(сч. CH₃; III) 0002

047 049

055

ВИНИТИ

41112.7841
Ch■, TC

40534

1974

PF₃

интер
(сметр)

45-7210

Alton E.R., Montemayor R.G., Parry R.W.

Preparation and structure of trifluorophosphine-trichloroalane and a study of related acid-base systems.

"Inorg. Chem.", 1974, 13, N 9
2267-2270

0231 ПИК

(англ.)

212 217-223

ВИНИТИ

PF₃

XIII-2442

1974

Д-
сиз. пост.
Т.г.ор

2 Д381. Спектры комбинационного рассеяния паров, анализ контуров полос, кориолисовы постоянные, силовые константы и термодинамические функции тригалогидов V группы. Clark Robin J. H., Rippon David M. The vapor phase Raman spectra, Raman band contour analyses, coriolis constants, force constants, and values for thermodynamic functions of the trihalides of group V. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 52, № 1, 58—71 (англ.)

Получены спектры комб. рас. паров соединений типа XY_3 ($X = P, As, Sb, Y = F, Cl, Br, J$) при t -рах 22—365°С за исключением PF_3 и SbF_3 . Изучены контуры полос. На основании строения контура и факторов деполяризации произведено переотнесение полос ν_1 и ν_3 $AsCl_3$. Сравнением рассчитанных контуров с огибающей неразрешенной на опыте полосы найдены колебательные частоты и кон-

Ф. 1475. №2

(+30)

IX

станты кориолисова взаимодействия ζ_i . Вращательные постоянные вычислены из геометрии молекул. Значения ζ_i удовлетворяют правилу сумм и согласуются с данными ИК-спектроскопии. Величины ζ_i использованы для определения силовых постоянных вырожденных колебаний F_{33} , F_{34} , F_{44} . В приближении жесткого ротатора и гармонич. осциллятора вычислены теплоемкость, энталь-

пия и энтропия для т-р 100—1000° К. Библ. 39.

М. В. Тонков

PF₃

1974

м.и; Д.

т.г.р.

4 Б218. Спектры комбинационного рассеяния в газовой фазе, анализ контуров полос, кориолисовые постоянные, силовые постоянные и значения термодинамических функций тригалогенидов элементов V группы. Clark Robin J. H., Rippon David M. The vapor phase Raman spectra, Raman band contour analyses, coriolis constants, force constants, and values for thermodynamic

(Cl, F, Br)

PX₃; AsX₃; SbX₃; BiX₃

(+20)

см. опит:

☑

ж. 1975. N 4

X = Cl; F; Br; I.

functions of the trihalides of group V. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 52, № 1, 58—71 (англ.)

Исследованы спектры КР молекул тригалогенидов Р, As и Sb в газовой фазе. Выполнен анализ неразрешенной вращательной структуры полос и по контуру полос дважды вырожденных колебаний оценены значения постоянных, кориолисова взаимодействия. По значениям частот и кориолисовых постоянных вычислены гармонич. силовые постоянные, а также термодинамич. функции рассматриваемых молекул. М. Р. Алнев

40403.3690

TE, Ch

PF₃

(Vi)

48536 02

797.4

*4-4245

Cyvin S.J. Vibrational frequency shifts
of free to complexed PF₃: tetrakis(tri-
fluorophosphine)-nickel. "Z. anorg.
und allg. Chem.", 1974, 403, N 2, 193-199
(англ., рез. нем.)

0077 ЕММ

061 062

ВИНИТИ

50105.7329
Ch, Ph, TC

29862 02
PF₃ (Do) (Y) (AP)

1974
*4-8018

Dean Christopher R.S., Finch Arthur,
Gardner Peter J., Payling David W.
Appearance and ionization potentials
of ions produced by electron-impact on
some phosphorus-fluorine compounds: the
phosphorus-phosphorus bond dissociation
energy in diphosphorus tetrafluoride.
"J.Chem.Soc.Faraday Trans.", 1974, Part I,
70, N. 11, 1921-1925 (англ.)

XIII-2897

(суд. Р. 2 Fy, III)

254 255 0 2 5 7 0 2 7 5 ЦИК ВИНТИ

PF_3

PF_2CN
(до)

образование
ионов,
(до)

XI-4216

1974

ис. 41 Д236. Ионизация электронным ударом трехфтористого фосфора и дифторцианфосфина. Hargland P. W., Rankin D. W. H., Thynne J. C. J. Ionisation by electron impact of phosphorus trifluoride and difluorocyanophosphine. «Int. J. Mass spectrom. and Ion Phys.», 1974, 13, № 4, 395—410 (англ.)

Масс-спектрометрич. способом изучено образование положит. и отрицат. ионов при ионизации PF_3 и PF_2CN электронами. Приводятся масс-спектры положит. и отрицат. ионов при энергии электронов 70 эв. Измерены потенциалы появления (в эв) для PF_3 : PF^+ (21,0); PF_2^+ (15,4); PF_3^+ (11,4); F^- (9,0 и 12,4); F_2^- (10,9); PF^- (11,3); PF_2^- (10,2); для PF_2CN : CN^+ (19,8); PF^+ (19,1); PF_2^+ (13,4); $PFCN^+$ (15,7); PF_2CN^+ (11,7); F^- (4,7 и 9,1); CN^- (0,0, 4,5; 5,9 и ~9); FCN^- (4,5; 4,6 и 5,8). Оцениваются энергии диссоциации нескольких нейтральных и ионных компонент, среди прочих $D(PF_2-CN) \leq 3,4 \pm 0,5$ эв. Г. А.

99.1974. N 11

☒ (+) м.с.; (+11) ☒

X1-4246

1974

 PF_3 PF_2CN

(A.P.)

23 B116. Ионизация трифторфосфина и дифторцианфосфина электронным ударом. Harland P. W., Rankin D. W. H., Thynne J. C. J. Ionisation by electron impact of phosphorus trifluoride and difluorocyanophosphine. «Int. J. Mass spectrom. and Ion Phys.», 1974, 13, № 4, 395—410 (англ.)

Изучены масс-спектры положит. ионов (МСПИ) и отриц. ионов (МСОИ) PF_3 (I) и PF_2CN (II). Молек. ионы M^+ I и II последовательно теряют атомы F с образованием ионов PF_n^+ и PF_nCN^+ , соотв. ($n=2-0$). В МСОИ I присутствуют ионы PF_2^- , PF^- , F_2^- , P^- и F^- (максим. в МСОИ). В МСОИ II кроме этих наблюдаются также ионы PF_2CN^- , PF_2C^- , $PFCN^-$, FCN^- , CN^- (максим.) и C^- . Измерены потенциалы появления нек-рых ионов в МСПИ и МСОИ I, II и определена энергия диссоциации связи $P-CN$, $D(PF_2-CN) \leq 3,4 \pm \pm 0,5$ эв.

Ю. С. Некрасов

x. 1974. N 23

(+1) 20

PF₃

1974

PF₄H

кв. мех.
расчет

68851f Electronic structures of phosphorus pentafluoride and tetrafluorophosphorane. Howell, James M.; Van Wazer, John R.; Rossi, Angelo R. (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.). *Inorg. Chem.* 1974, 13(7), 1747-52 (Eng). Ab initio LCAO-MO-SCF calcns. were done on the PF₃ and PF₄H mols. by using moderately small Gaussian basis sets. By using the resulting wave functions, the MO's of these 2 mols. were interrelated with respect to their detailed electron d. distributions. An interrelation of this type was also obtained between the MO's of PF₅ and those of the PF₃ and OPF₃ mols.



(+1)



C.A. 1974 81 N12

PF₃

XIII - 3113

1974

(u.n.)

9437y Centrifugal distortion constants of phosphorus tri-fluoride. Rao, C. G. Rama; Murty, A. A. N. (Spectrosc. Res. Lab., Andhra Univ., Waltair, India). *Sci. Cult.* 1974, 40(7), 315-16 (Eng). The 3 centrifugal distortion consts. of PF₃ were calcd. by the method of D. Kivelson and E. B. Wilson (1952, 1953) and J. M. Cowling et al. (1957), giving $D_J = 7.3$, $D_{JK} = -7.67$, and $D_K = 3.97$ kHz. The moments of inertia were also calcd. giving $I_{20} = 64.42$ and $I_{22} = 104.05$ amu Å².

C.A. 1975. 82 N2

XIII-3963

1974

PF₃

7 Д454. Постоянные центробежного искажения трифторида фосфата. Rama Rao C. G., Murty A. A. N. Centrifugal distortion constants of phosphorous trifluoride. «Sci. and Cult.», 1974, 40, № 7, 315—316 (англ.)

По литературным данным для значений силовых постоянных вычислены значения постоянных центробежного искажения молекулы PF₃: $D_J = 7,3$, $D_{JK} = -7,67$, $D_K = 3,97$ кгц (эксперим. значения D_J и D_{JK} равны 7,84 и -11,9 кгц соответственно). М. Р. Алиев

(м.п.)

Ф 1975 N 7

PF₃

XIII - 2463

1974

15 Б284. Постоянные центробежного искажения трифторида фосфора. Rama Rao C. G., Murty A. A. N. Centrifugal distortion constants of phosphorous trifluoride. «Sci. and Cult.», 1974, 40, № 7, 315—316 (англ.)

С помощью известных данных об ат. массах, межъядерных расстояниях, углах связей и потенциальных постоянных выполнена на ЭВМ теор. оценка постоянных центробежного искажения молекулы PF₃. Получены значения постоянных в кгц: $D_J = 7,3$, $D_{JK} = -7,67$, $D_K = 3,97$. Первые две постоянные довольно хорошо согласуются с полученными на основе анализа миллиметрового вращательного спектра PF₃. Вычислены моменты инерции PF₃ в ат. ед. массы $\cdot \text{Å}^2$: $I_{20} = 64.42$, $I_{22} = 104.05$.

С. Н. Мурзин

x 1975 N15

40619.416

PF₃

1974

TC, Ph, Ch, MGU

41125

02

эмиссионный спектр

*45516

Skolnik Edward G., Goodfriend P.L.

New emission bands from microwave discharges in argon containing phosphorus-fluorine compounds. "J. Mol. Spectrosc." 1974, 50, N 1-3, 202-204

(англ.)

0131

105 · 109

0123

ВИНИТИ

50120.18413

TC

PF₃

41125 02

1974

* 4-7955

Straten. A.J.van, Smit W.M.A.

Notes on the dipole-moment

derivatives of PF₃.

"J.Mol.Spectrosc.", 1974, 53, N 2, 315-316

(англ.)

0282 БИК

258 260

0 274

ВИНИТИ

PF₃

XIII - 2594

1974

(кб. м. паер)

112921j Self-consistent charge and configuration molecular orbital calculations on phosphorus trifluoride. Wensky, D. A. (Inst. Experimentalphys. IV, Ruhr-Univ. Bochum, Bochum, Ger.). *J. Chem. Phys.*, 1974, 60(1), 1-11 (Eng). A semiempirical self-consistent charge and configuration (SCCC-MO) calcul. was performed on the PF₃ by using the same procedure as N.A. Beach and H.B. Gray (1968) used for CO. Various types of improvements over the std. Wolfsberg-Helmholtz approxn. were tested. The overlap integrals were calcd. by using variety of at. wave functions. The best results of SCCC-MO calcul. were compared with 2 ab initio calculs. and were found to be in better agreement with the available exptl. data.

C.A. 1974. 80. N20

PF₃

XIII - 2594

1974

14 Б29. Расчеты молекулярных орбиталей PF₃ с самосогласованием по зарядам и конфигурациям. Wen s - k y D. A. Self-consistent charge and configuration molecular orbital calculations of PF₃. «J. Chem. Phys.», 1974, 60, № 1, 1—11 (англ.)

(и.п.)

Представлены результаты полуэмпирич. расчета МО молекулы PF₃ методом Вольфсберга—Гельмгольца с самосогласованием по зарядам и конфигурациям в базисе 3s, 3p, 3d-АО Р; 2s-, 2p-АО F. Вычисленные энергии занятых МО хорошо согласуются с эксперим. вертикальными потенциалами ионизации. Предсказанное распределение зарядов и дипольный момент также хорошо совпадают с экспериментом. Показано, что найденная схема орбитальных энергий приводит к правдоподобному объяснению наблюдаемого спектра поглощения. Кроме того, рассчитанные виртуальные орбитали хорошо согласуются с другими имеющимися хим. и спектроскопич. данными для PF₃.

Резюме

Х.1974. №14.



PF₃

XIII-2594

1974.

расчет

7 Д124. Расчеты PF₃ методом молекулярных орбиталей с самосогласованием по зарядам и конфигурациям. Wensky D. A. Self-consistent charge and configuration molecular orbital calculations on PF₃. «J. Chem. Phys.», 1974, 60, № 1, 1—11 (англ.)

ф. 1974 № 7

50515.1205

Ph, Ch, TC

равнов. распада
40771
PF₃ и см. н.д.

1975

*4-8839

Coffey Patrick, Ewig Carl S., van Wazer John R. A pseudopotential S CF method for valence-only molecular calculations. "J. Amer. Chem. Soc.", 1975, 97, N7, 1656-1662 (англ.)

(сер. С₂ III)
0364 пик

346 347 356

ВИНИТИ

50919.2003

Ph, TC, MGU, Ch

PF_3

41197

1975

* 4-10022

Colussi A.J., Morton J.R., Preston K.F.
Electron spin resonance spectra of certain
fluorohydride radicals of phosphorus, ar-
senic, and antimony.

"J. Phys. Chem.", 1975, 79, N 17, 1855-
1858 (англ.)

0451 пик

425 428

ВИНИТИ

PF_3

PCl_3

PBr_3

PI_3

геометрия
сил. раст.

X 1976 N3

XIII-3236

3 Д119. Использование теории псевдопотенциала для изучения молекулярной структуры. Галогениды фосфора. Ewig Carl S., Coffey Patrick, Van Wazer John R. Use of pseudopotential theory to study molecular structure. The phosphorus halides. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 8, 1848—1851 (англ.)

Методом ССП с аппроксимацией внутренних электронных оболочек псевдопотенциалом Филлипса—Клеймана рассчитаны равновесная геометрия, силовые постоянные, заряды на атомах по Малликену и вертикальные потенциалы ионизации галогенидов фосфора: PF_3 , PCl_3 , PBr_3 и PI_3 . Базис состоял из минимального набора слэтеровских ф-ций, аппроксимированных сгруппированными по три гауссовыми ф-циями с включением и без включения d -орбиталей на атоме фосфора. Псевдопотенциал строился на основе приближенных атомных хартри-фоковских АО. Для молекулы PF_3 проведено сравнение характеристик, полученных в приближении псевдопотенциала с их эксперим. значениями и с теоретич. значениями, рассчитанными методом ССП с учетом всех электронов.

А. Дементьев

(+1) Ewig! (+3) ☒

1975

X-10361

PF₃

PCl₃

PBr₃

PI₃

X-10361

1975

(computer, cur. no. 7.)

85219q Use of pseudopotential theory to study molecular structure. Phosphorus halides. Ewig, Carl S.; Coffey, Patrick; Van Wazer, John R. (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.). *Inorg. Chem.* 1975, 14(8), 1848-51 (Eng). The theory of ab initio pseudopotential SCF methods is applied to the 4 PX₃ phosphorus halides. The geometries, force consts., orbital energies, Mulliken populations, and dipole moments are calcd. using a min. Slater basis set. Detailed comparisons are made with expt. where possible and, in the case of PF₃, with a conventional SCF calcn.

XIII - 3236

C.A. 1975, 23 N10

(43)



*3-10361

1975

 PF_3 PCl_3 PBr_3 PJ_3

5 Б47. Применение теории псевдопотенциала для изучения молекулярной структуры. Галогениды фосфора. Ewig Carl S., Coffey Patrick, Van Wazer John R. Use of pseudopotential theory to study molecular structure. The phosphorus halides. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 8, 1848—1851 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП в валентном приближении с использованием псевдопотенциалов для учета эффектов остовных электронов проведен расчет электронного строения галогенидов фосфора PF_3 , PCl_3 , PBr_3 , PJ_3 в миним. базисе сгруппированных гауссовых ф-ций, а также в базисе, расширенном за счет d -ф-ций, центрированных на атоме Р. Псевдопотенциал представлен в виде суммы электростатич. потенциала, аппроксими-

-3236

XIII

электр.
строение

X

1976 N5

(43)

рованного аналитич. ф-цией простого вида и потенциала, включающего в себя проектор на основные ф-ции. Полученные данные по геометрии, силовые постоянные, энергии МО, дипольные моменты и данные анализа заселенностей по Майликену сопоставлены с эксперим. данными и (в случае PF_3) с результатами неэмпирич. МО ЛКАО ССП расчета в миним. и расширенном базисах. Согласие найдено удовлетворительным. Приведена карта полной электронной плотности псевдоволновой ф-ции системы PF_3 в сравнении с полной электронной плотностью валентных орбиталей, полученной неэмпирич. методом.

О. Гриценко

60309.7547

Ch, Ph, TC

PF₃ 40534

1975

Д. Н. Амелин * 4-11811

Cavell Ronald G. Core photoelectron
spectroscopy of some volatile phosphorus
halides. "Inorg. Chem.", 1975, 14, № 11,
2828-2831 (англ.)

(см. PF₅ ; III)

552 552

558 0566 ПНН ВИНТИ

P73

00000 4468

1975

P74

Kulkarni K.S., et al

Indian J Pure and
Appl. Phys. 1975, 13,
N 11, 780-2.

(parent
in. cl. 2)

(see C73) 11

50905.1303

Ph, TC, MGU

34469

PF₃ XIII-3480 * 4-10011

1975

Ramaswamy K., Sridharan T. Unique force fields of some XY₃-type molecules.
"Indian J. Pure and Appl. Phys.", 1975,
13, N2, 98-100. (англ.)

0444 1975

(ср. NH₃; III)

414 414

ВИНИТИ

1975

 PF_3 PF_2 PF

(Y)

mass enepf

20501f Energetics of the ionization and fragmentation of phosphorus trifluoride by electron impact. Torgerson, David F.; Westmore, John B. (Cyclotron Inst., Texas A and M Univ., College Station, Tex.). *Can. J. Chem.* 1975, 53(6), 933-8 (Eng). Relative intensities and appearance potentials of several pos. ions in the mass spectrum of PF_3 are reported as well as an ionization efficiency curve for F^- , the only neg. ion of significant intensity. Probable ion fragmentation pathways are proposed, together with heats of formation of some pos. ions, and ionization potentials for PF_3 , PF_2 , and PF . The results are compared with available data for other Group V halides.


 (+2) ☒

C. H. 1975. 83 N 2

1976

PF₃

3 Д176. Применение правила сумм для интенсивности полос к молекуле PF₃. Bassi A. B. M. S., Bruns Roy E. A *G*-intensity sum rule application: PF₃. «Ciência e cultura», 1976, 28, № 6, 664—666. (англ.; рез. порт.)

Правило сумм для интенсивности ИК-полос, полученное из свойств матрицы *G* кинематич. коэф. применено к эксперим. значениям интенсивности ИК-полос молекулы PF₃. Исправлены ошибки вычисления матрицы *L* форм колебаний и найдены новые значения производных дипольного момента для PF₃. Показано, что правило сумм для интенсивности дает лучший критерий правильности матрицы *L*, чем соотношение $LL=G$.
М. Р. Алиев

правило
сумм для
интенс.
полос

Ф. 1977 №3

PF₃

nummer 4941 1976

Böhlig Mainz

(coll. 1976)

Z. Chem. 1976 16,
N 11, 430-5.



(coll. H₂O; III)

60812.8779
Ch, Ph, TC, MGU

PF_3 41125
(и.н.)

1976

OST. 4396

Duncan J. Lindsay.

The centrifugal distortion constant D_K
of symmetric top molecules.

"J. Mol. Spectrosc.", 1976, 60, N 1-3,
225-238 (англ.)

646-658¹.

0678 ннн
ВИНИТИ

1976

PF₃PCl₃PBr₃PI₃

87: 92750s An overlooked parameter in molecular vibrations
 Mohan, S.; Thirugnansambandam, P. (Dep. Phys., Pres. Coll.
 Madras, India). *Acta Cienc. Indica* 1976, 2(4), 359-63 (Engl.)
 By extending the previously reported theory (T. and M., 1974-5,
 to include every internal coordinate (esp. the mutual reflex
 angles in the mol. plane) in the anal., all of the independent
 force consts. (stretching, bending, interaction) were calcd. for
 AX₃ [A = P or As; X = F, Cl, Br, or I].

(Cust. no. 87)

AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsI₃

C.A. 1977. 87 v12


 (+7) 

PF₃, PCl₃, PBr₃, PI₃ #4-13546 1976

11 Д131. Расчеты три- и пентагалогенидов элементов 5-й группы неэмпирическим методом ССП МО в валентном приближении. Murrell John N., Scollary Carole E. Non-empirical valence-shell self-consistent field molecular-orbital calculations on group 5 tri- and penta-halides. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1976, № 9, 818—822 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении исследовано электронное строение три- и пентагалогенидов N, P, As и Sb. Использован миним. базис орбиталей слэтеровского типа, каждая из которых представлена группой из трех гауссовских ф-ций. Проведены также расчеты с включением в базис d-АО элементов 5-й группы. Для PF₃ (I) и PCl₃ (II) сопоставление полученных результатов с данными точных неэмпирич. расчетов в том же базисе показало удовлетворительность использованного метода: энергии большинства занятых МО отличаются от точных на ~0,5 эв, хотя для близких к остоу и обладающих большими энергиями орбиталей различия больше. Также близкими друг к другу оказались энергии диссоциации:

Do, I;
геометр.

4.1976
N11

+15

0,4207 ат. ед. точная и 0,3945 приближенная (эксперим. значение 0,5777) в *spd*-базисе для I и 0,1150 и 0,0769 для II. В то же время использование плохого базиса сильно ухудшает энергии диссоциации (0,0314 для I в *sp*-базисе). Рассчитанная равновесная геометрия перечисленных соединений хорошо согласуется с эксперим. данными. Для энергий диссоциации в большинстве случаев получены заниженные значения, однако для нестабильных соединений NF_3 , NCl_5 и AsCl_5 эти энергии отрицательны. Потенциалы ионизации занижены, однако воспроизводят качественные закономерности для трифторидов и трихлоридов. Также исследовано электронное строение различных тригонально-бипирамидальных изомеров $\text{PCl}_{5-n}\text{F}_n$, где $n=1\div 4$, и показано, что для всех соединений предпочтительно экваториальное положение атомов F.

В. Л. Лебедев

PF₃

Оттиски 5604

1976

~~Оттиски у Лазарузова~~

23 Б247. Полоса $2\nu_4$ молекулы PF₃. Reichman Sandor, Smith D. Foss, Jr. The $2\nu_4$ spectrum of PF₃. «J. Mol. Spectrosc.», 1976, 59, № 3, 502—504 (англ.)

Измерена вращательная структура ИК-полосы $2\nu_4$ молекулы PF₃ при разрешении 0,05 см⁻¹. Анализ спектра выполнен с учетом l-резонанса и определены значения «невозмущенных» резонансом вращательных, корiolисовых и центробежных постоянных. М. Р. Алиев

х. 1976, № 23

PF₃

~~Summary of X-ray data~~ 1976

(2.14)

5604

184: 128306f The $2\nu_1$ spectrum of phosphorus trifluoride. Reichman, Sandor; Smith, Donald Foss, Jr. (Dep. Chem., California State Univ., Northridge, Calif.). J. Mol. Spectrosc. 1976, 59(3), 502-4 (Eng). The $2\nu_1$ spectrum of PF₃ was analyzed and compared with that of NF₃; the following differences are noted: (1) the NF₃ spectrum had both a parallel and perpendicular component but the intensity of the perpendicular component of the PF₃ spectrum is negligible; (2) in the case of the NF₃ spectrum hot bands could be deflected in the anal. but this was not possible in the case of PF₃. To compute the $3\nu_1 - \nu_1$ spectrum it was necessary to include l-type resonance for both lower and upper states. The hot band $3\nu_1 - \nu_1$ consist of 2 sets of parallel transitions, one connecting the state ψ_+ and the other connecting the state ψ_- . Some band const. of the $2\nu_1$ band of PF₃ were detd.; the value ν_0 of the main band, the sepn. of the main and hot band, $4X_{11}$, the value of g_{11} , and value of the C'-C".

C.A. 1976

84 N18

PF₃

ДТ 5604

1976

11 Д455. Спектр PF₃ в области полосы 2v₄. Reichman S and or, Smith D. Foss, Jr. The 2v₄ spectrum of PF₃. «J. Mol. Spectrosc.», 1976, 59, № 3, 502—504 (англ.)

(м.н.)

Получен спектр ИК-поглощения газообразного PF₃ при давлении 60 мм рт. ст. с разрешением 0,05 см⁻¹ в области 670—720 см⁻¹. Наблюдаемые линии отнесены к колебательно-вращательным переходам обертона 2v₄ и соответствующего ему горячего перехода 3v₄ ← v₄. Описан метод учета l-резонанса в верхнем и нижнем колебательных состояниях горячего перехода и определены соответствующие ему матричные элементы дипольного момента. Анализ полосы обертона аналогичен описанному ранее анализу полосы 2v₄ NF₃. С использованием литературных значений вращательных постоянных рассчитан спектр и путем сравнения его с полученным в опыте определены частоты колебательных переходов, ангармоничность X₄₄, параметр l-резонанса g₄₄ и изменение вращательной постоянной C при колебательном возбуждении. Библ. 6.

М. Тонков

Ф. 1976

№ 11

$\text{BF}_3, \text{PF}_3, \text{SiF}_4, \text{SiClF}_3, \text{SiF}_2\text{Cl}_2$

1976

SiFCl_3 ($V_{\text{кр}}$, обзор)

XIII-3474

Сладков Ч.Б.

Редколлегия "Ж. физ. химии АН СССР.

М., 1976, 11 с. Рукопись деп в ВИНТИ 13 апр.

1976, N1209-76 Деп. Состоявшиеся между пара-
метрами состояний координационных соединений в
критической точке и точке кипения

РЖ Хим., 1976

166818 Деп

Мх (Ф)

10

61227.2137.

Ch. MGU. Ph. TC

PF₃ 41125

1976

X 43-15924

van Straten A.J., Smit W.M.A. Bond
charge parameters from integrated infrared
intensities. "J. Mol. Spectrosc.", 1976,
62, №3, 297-312 (англ.)

077.8 физ

734 739 170

ВИНИТИ

PF₃

XIII - 5678

1977

Alain J.P. Alix et
Nageswaran M.,

C.R. Acad. Sc. Paris, 1977,
285, 141-144.

Optique Moléculaire. Étude

des dérivées du moment
dipolaire dans la théorie
des intensités infrarouges.
Valeurs maximales des
 $(dg/ds_i)^2$. Note.

1977

PF₃

88: 28112d Use of D_J , D_{JK} constants for the unique fixing of intramolecular forces in XY_3 pyramidal molecules. Ananthakrishnan, T. R.; Paul, C. M.; Girijavallabhan, C. P. (Dep. Phys., Univ. Cochin, Cochin, India). *Pramana* 1977, 9(4), 329-37 (Eng). A math. formalism was developed to evaluate all the possible sets of intramol. force fields fitting fundamental vibrational frequencies and centrifugal distortion consts. in the case of XY_3 pyramidal type mols. The method is applied to PF_3 mol. The results showed as many as 4 sets of force fields fitting the exptl. data.

M. 17;
Cud. no. 5.

C.A., 1978, LLN4

PF₃

оттиск 5290

1977

24 Б267. Микроволновые резонансные переходы l -типа в $\nu_4=1$ состоянии PF_3 . Детальный анализ взаимодействий и молекулярная структура. Kawashima Yoshiyuki, Cox A. Peter. Microwave l -type resonance transitions of the $\nu_4=1$ state in PF_3 . Detailed interactions and molecular structure. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 65, № 2, 319—329 (англ.)

М. П.

На штарковском спектрометре с частотой модуляции 100 кГц исследованы резонансные переходы l -типа в $\nu_4=1$ состоянии PF_3 ($T=298^\circ\text{K}$, $L=6$ м). Расщепления, вызванные взаимодействием l -типа ($\Delta l=2$, $\Delta K=-4$), наблюдаются вплоть до переходов $l=36$. Обнаружены «запрещенные» штарковские переходы для $K=3$ и $l=24-28$. Частоты «запрещенных» штарковских переходов, экстраполированные к нулевому штарковскому полю, отличаются от расчетных частот. Это различие объясняют взаимодействием ω -типа ($\Delta l=0$, $\Delta K=6$).

2. 1977 N24

Установлено, что в результате случайного вырождения уровней с $I=30$, $K=0$ и $K=3$ состояния ($I=30$, $K=1$, $l_4=1$, —) и ($I=30$, $K=2$, $l_4=-1$, —) возмущены взаимодействием r -типа, при этом в спектре проявляются два новых «запрещенных» перехода ($\Delta I=2$, $\Delta K=-1$). Из анализа спектра получены след. значения молек. постоянных (в Мгц): $C_4=4785,965$, $(C\xi)_4=-3010,86$, $q_4=-29,49308$, $|r_4|=2,9452$, $D_{qI}=0,16009 \cdot 10^{-3}$, $D_{qK}=-0,293 \cdot 10^{-3}$, $n_j=-0,00653 \cdot 10^{-3}$, $n_k=0,587 \cdot 10^{-5}$, $\tau_4=-0,64807 \cdot 10^{-4}$, $\omega_4=1,6 \cdot 10^{-9}$. Определены параметры равновесной ядерной конфигурации, к-рые равны: $r(P-F)=1,561 \pm 0,001$ А и $\angle FPF=97,7 \pm 0,2^\circ$.

А. М. Шаповалов



PF₃

10 Д539. Микроволновые переходы l -резонансного типа в состоянии $\nu_4=1$ молекулы PF₃. Детальный анализ взаимодействий и молекулярная структура. Kawashima Yoshiyuki, Cox A. Peter. Microwave l -type resonance transitions of the $\nu_4=1$ state in PF₃. Detailed interactions and molecular structure. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 65, № 2, 319—329 (англ.)

В диапазоне 8—40 ГГц исследован микроволн. спектр молекулы PF₃. Идентифицированы новые линии переходов между компонентами l -удвоения вращательных уровней с $J=17-36$ первого возбужденного состояния колебания ν_4 . Анализ спектра выполнен с учетом кориолисова взаимодействия, включая его зависимость от вращательных квантовых чисел, квартичного центробежного искажения и недиагональных l -резонансных элементов матрицы колебательно-вращательной энергии с $\Delta K=2$ и $\Delta l=1$ и 2. Обнаружены запрещенные переходы, разрешаемые за счет l -резонансных матричных элементов. Определены значения 9 констант взаимодействий. Обнаружены аномалии в штарковском расщеплении линий с $K=3$, обусловленные недиагональными матричными элементами с $\Delta K=6$. Вычислены структурные r_0 -, r_z - и r_e -параметры. Для равновесной r_e -структуры получено: P—F=1,561 Å, FPF=97,7°. М. Р. Алиев

М. П.

260хххххххх

Ф. 1978

W 10

1977

5290

отмечен

PF₃

common 5290

1977

см. п. 1.
на 1-м.

88-179989e Microwave l-type resonance transitions of the $v_4 = 1$ state in phosphorus trifluoride. Detailed interactions and molecular structure. Kawashima, Yoshiyuki; Cox, A. Peter (Dep. Phys. Chem., Univ. Bristol, Bristol, Engl.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 65(2), 319-29 (Eng). Observation of the direct l-type resonance transitions in the microwave spectrum of the $v_4 = 1$ state of PF₃ was extended to $J = 36$. The w-type interaction, ($\Delta l = 0$, $\Delta K = 6$), was found from measurements on the forbidden Stark transitions in the $K = 3$ series. Also in this series, a close accidental degeneracy was found between $J = 30$, $K = 3$ and 0, leading to new zero-field forbidden transitions through the r-type interaction ($\Delta l = 2$, $\Delta K = -1$) and to the detn. of the C rotational const. Nine spectroscopic parameters were detd. by using 140 obsd. frequencies including 2 forbidden transitions. After suitable correction, the B and C consts. were used to det. the r_0 , r_2 , and r_c structures for PF₃. The equil. structure is estd. to be P-F = 1.561 ± 0.001 Å and $\angle FPF = 97.7 \pm 0.2^\circ$.

C. N. 1977. 86 W 24

PF₃

XIII - 4263

1977

7 Д250. Средние амплитуды, постоянные кориолисова взаимодействия и центробежного возмущения некоторых пирамидальных XY₃ галоидов. Mohan S. Mean amplitudes, Coriolis coupling constants and centrifugal distortion constants of some pyramidal XY₃ halides. «Acta phys. pol.», 1977, A52, № 5, 747—751 (англ.)

м. н;
сил. пост.

Приведены результаты вычислений по известным из литературы данным о ~~структурных и силовых постоянных молекул~~ PF₃, PCl₃, PBr₃, PI₃, AsF₃, AsCl₃,

AsBr₃, AsJ₃, среднеквадратичных и средних амплитуд колебаний, кориолисовых постоянных и постоянных центробежного возмущения для этих молекул.

Р. Мухтаров

(77) ☒

ср. 1978, № 7

XIII - 4263

1977

PF₃

10 Б72. Средние амплитуды, постоянные кориолисова взаимодействия и постоянные центробежного искажения некоторых пирамидальных галогенидов типа XY₃. Mohan S. Mean amplitudes, coriolis coupling constants and centrifugal distortion constants of some pyramidal XY₃ halides. «Acta phys. pol.», 1977, A 52, № 5, 747—751 (англ.)

Рассчитаны средние амплитуды колебаний, постоянные кориолисова взаимодействия и постоянные центробежного искажения D_I , D_{IK} и D_K для молекул PF₃.

PCl₃, PBr₃, PJ₃, AsF₃, AsCl₃, AsBr₃ и AsJ₃ из наборов силовых постоянных, найденных ранее с помощью метода кинетич. постоянных. Отмечено хорошее согласие вычисленных молек. постоянных с результатами ранее проведенных расчетов и с эксперим. данными. Для исследованного ряда молекул найдена корреляция средних амплитуд колебаний с силовыми постоянными и электроотрицательностями. Сделан вывод о фундаментальной роли кинетич. постоянных в молек. динамике, позволяющих получить приемлемые наборы ряда молек. характеристик.

Ю. Н. Панченко

М. Н.

Сил. пост.

(12)

(+6) 

X. 1978, N10

PF₃

[A 45 - 18930]

1977

Schmiedekamp A. et al.

"J. Chem. Phys.", 1977, 66
N12, 5769-5776 (corr.)

редукт.
и.п.

● (corr. NH₃; III)

PF_3

PCl_3

PBr_3

of 300 p,

4.11

Raman spectra

Lamson 8416 | 1978

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

PF_3

1978

Burns, Roy E., et al
J. Chem. Phys. 1978,
68(12), 5448-50

интенсив.
в спектре

см. NF_3 - III

PF₃

оттиск 6572

1978

ТБ132. Исследование свойств и реакций трифторида фосфора в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса. Энергетика образования PF_2^+ , PF_4^+ , HPF_3^+ и $CH_3PF_3^+$. Cordeman Reed R., Beauchamp J. L. Properties and reactions of phosphorus trifluoride in the gas phase by ion cyclotron resonance spectroscopy. Energetics of formation of PF_2^+ , PF_4^+ , HPF_3^+ , and $CH_3PF_3^+$. «Inorg. Chem.», 1978, 17, № 6, 1585—1588 (англ.)

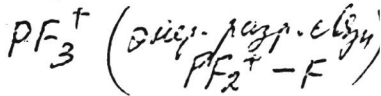
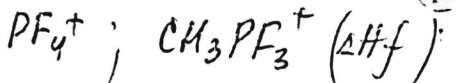
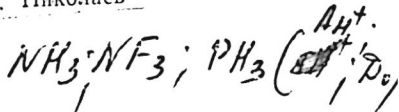
Методом двойного ионного циклотронного резонанса исследованы ионно-молек. р-ции с участием PF_3 . Для сродства к протону (СП) PF_3 получено значение 160 ± 5 ккал/моль, из к-рого энергии гомолитич. диссоциации связи $D(PF_3^+ - H)$ оценена в 113,2 ккал/моль. Интерпретированы относит. величины СП энергий диссоциации NH_3 , NF_3 , PH_3 и PF_3 , а также энергий разрыва связей $D(B-H)$ изоэлектронных нейтр. аналогов BH с учетом вкладов индуктивного взаимодействия и

PH^+ , PH_2^+
OHf

(+6) ☒ см. не абриве

2:1978,N1

сверхзаряжения, включающих $p\pi-d\pi$ -связывание
 HPF_3^+ . Исследованы ионно-молек. PF_3 в смеси с SiF_4 ,
 BF_3 , SF_6 , NF_3 , CH_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Установлено, что в
 смеси PF_3 с CH_3F образуются ионы CH_3PF_3^+ , теплота
 образования к-рых $\Delta H(\text{CH}_3\text{PF}_3^+) = -8,5 \pm 5$ ккал/моль.
 Р-ция PF_3^+ с NF_3 приводит в основном к образованию
 PF_4^+ . Добавление следовых кол-в ацетона к смеси
 PF_3 с NF_3 приводит к образованию ионов $(\text{CH}_3)_2\text{CF}^+$
 в 4-центрковой р-ции, в к-рой кислород карбонильной
 группы обменивается на F^+ из PF_3^+ и PF_4^+ . Получена
 оценка теплоты образования PF_4^+ . Из данных по
 ионно-молек. р-циям в смесях PF_3 с SiF_4 , BF_3 , SF_6 и
 NF_3 получено значение энергии разрыва связи $\text{PF}_2^+ - \text{F}$
 $281,4 \pm 6,1$ ккал/моль. Е. Николаев



PF₃

1948

Kollman Peter A.

J. Amer. Chem. Soc., 1948,
100, N 10, 2974-84

метод
описания
распредел.
зарядов

св. H₂O - III

PF₃

См. вст.

М.И.

Оттиск 7204

10 Б235. Ангармоническое силовое поле трифторида фосфора из миллиметровых спектров колебательно возбужденных состояний. Small Colin E., Smith John G. The anharmonic force field of phosphorus trifluoride from the millimeter wave spectra of vibrationally excited states. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 2, 215—233 (англ.)

Измерен в области частот от 15 до 250 ГГц вращательный спектр трифторида фосфора. PF₃, в основном и во всех четырех возбужденных колебательных состояниях. Вращательные параметры в основном колебательном состоянии равны $B=7819,996$ (1) Мгц, $D_J=7,8466$ (35) кгц, $D_{JK}=-11,758$ (14) кгц и уточняют полученные ранее данные. Анализ спектров в возбужденных колебательных состояниях выполнен с учетом кориолисова резонанса между состояниями ν_1 и ν_3 и эффектов

XIII - 4026

2.1989, No

ангармонизма. Для всех состояний определены вращательные постоянные, постоянные центробежного искажения и константы резонансных взаимодействий. На основе известных ИК-колебательных частот, постоянных центробежного искажения и учетом эффектов ангармонизма кориолисова взаимодействия определены постоянные силового поля PF_3 . Полученные данные согласуются с известными результатами и показывают важность учета ангармонизма при расчете силового поля PF_3 . Результаты расчетов сопоставлены с данными для AsF_3 .

С. Н. Мурзин

РФз

вращат
спектр

6 Д255. Определение ангармонического силового поля трифторида фосфора из миллиметровых спектров колебательных возбужденных состояний. Small Colin E., Smith John G. The anharmonic force field of phosphorus trifluoride from the millimeter wave spectra of vibrationally excited states. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 2, 215—233 (англ.)

Получены миллиметровые вращательные спектры тетрафторида фосфора. Измерены частоты 75 переходов в основном колебательном состоянии, 45 переходов в состоянии $\nu_2=1$, 100 переходов в состоянии $\nu_4=1$ и 85 переходов в комбинированном состоянии $\nu_1=1$, $\nu_3=1$. Все частоты отнесены к определенным комбинациям квантовых чисел J и K . Они использованы для вычисления вращательных постоянных B_v , D_J , D_{JK} в основном состоянии и в состояниях $\nu_1=1$, $\nu_D=1$ типа A_1 и многих вращательных постоянных в состояниях E с $\nu_3=1$ и $\nu_4=1$. Рассчитаны постоянные центробежного искажения и Кориолиса. По значениям частот колебательных переходов, постоянных центробежного искажения и Кориолиса вычислены гармонические силовые постоянные и нулевые колебательные частоты. Все эти данные использованы для определения постоянных ангармоничности и кубических силовых постоянных. В расчете

1978
См. также 4204
XIII - 40226

Ф.1679, N6

учтены резонанс Кориолиса между состояниями ν_1 и ν_3
и отклонение от правила сумм для постоянных Ко-
риолиса, обусловленное ангармонич. резонансом.

М. А. Ковнер

ожер
ещер

PF₃

omnuea 6541

1978

Sullivan S.A. et al.

(Do)

Inorg. Chem., 1978, 17 (6)

1589-95

PF₃

osmucci 7207 1978.

Weller Th; et al.

basrep
university

Acta chim. Acad.
Sci. hungar., 1978,
98 (3), 297-302.

PF₃

[номер 8912]

1979

Arnold J. H., et al.

J. Mol. Spectrosc.

1979, 78(2), 267-76.

см. прим.
кб. мик. раз.

см. SO₂ - III

PF₃

6 Б118. Фотоэлектронная спектроскопия комплексов переходных металлов. Hillier Ian H. Photoelectron spectroscopy of transition metal complexes. «Pure and Appl. Chem.», 1979, 51, № 11, 2183—2195 (англ.)

Обсуждены проблемы интерпретации фотоэлектронных спектров (ФЭС) с помощью неэмпирич. расчетов методом МО ЛКАО, возможность использования теоремы Купменса, учет релаксации и многоэлектронных эффектов. Основное внимание уделено обсуждению ФЭС комплексов переходных металлов. Для больших комплексов, недоступных неэмпирич. расчетам, рассмотрена возможность интерпретации ФЭС на основе предв. сопоставления теории и эксперимента для свободных лигандов и их простых соединений, моделирующих связь с центральным атомом; в кач-ве примера рассмотрены ЭФС PF₃, OPF₃, Ni(PF₃)₄ и Pt(PF₃)₄. На примере ферроцена, Ni(CO)₄ и Fe(CO)₂(NO)₂ обсуждены нарушения теоремы Купменса и необходимость учета релаксации орбиталей при ионизации. Показана необходимость применения метода КВ для учета многоэлектронных эффектов — на примере комплексов с кратными связями Mo₂(O₂CMe)₄ и Cr₂(O₂CMe)₄. М. Г.

фотоэл.
спектр.

(+3) A

2.1980. N 6

46/19
Om. 21.439

PF₃

Commeu 9315

1979

менемос.
взаимог.
JMP

Jameson C. J.; et al.

J. Phys. Chem., 1979,
83 (26), 3372-78.

PF_3

1979
Крушев А.Ф., и др.

(4Vc)

изб. Всесоюз. конф. забег,
1979, 20 (7), 901-2.

(coll. AsF_3 ; III)

PF₃

XIII - 5541

1979

AsF₃

4 Д213. Определение геометрии молекул по значениям постоянных центробежного искажения. Molecular geometry using centrifugal distortion constants. Paul C. M., Girijavallabhan C. P. «Nat. Acad. Sci. Lett.», 1979, 2, № 6, 237—239 (англ.)

По эксперим. данным для постоянных центробежного искажения D_J и D_{JK} с использованием известных значений силовых постоянных вычислены структурные параметры молекул PF₃ и AsF₃: определяются два

м. п;
молекуляр.
геометр.

набора значений длины связи R из D_J и D_{JK} , соответственно, при различных значениях валентного угла α , строятся две кривые зависимости R от α , точка пересечения которых дает значения R_e и α_e .

М. Р. Алиев

(+1) ☒

ф. 1980 N 4

PF_3

AsF_3

XIII - 5541

1979

92: 47588n Molecular geometry using centrifugal distortion constants. Paul, C. M.; Girjavallabhan, C. P. (Dep. Phys., Univ. Cochin, Cochin, India). *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* 1979, 2(6), 237-9 (Eng). A method is suggested to evaluate the bond length and bond angles of pyramidal XY_3 type mols. from centrifugal distortion consts., rotational consts., and fundamental vibrational frequencies. It is used to evaluate the geometry of PF_3 and AsF_3 mols., for which microwave data on isotopic substituents are not available.

monocyclic.

20.10.1980-3

(+1) ☒

C.A. 1980. 92 N6

PF₃

omnium 8287 | 1979

Schmiedeknecht A.
etal.

кв. мет.

факет

ваксер

J. Amer. Chem. Soc.

1979, 101 (8), 2002-2010

от. н2 6 нанке

Hargittai

(евр. NH₃; III)

1979

PF₃

Sivaramakrishnan T.R.

PCl₃

PBr₃

Acta Lienc. Indica, [Ser.]
Phys., 1979, 5(1), 37-40

(in a noet). A force field study of
phosphorus trichalides.

C.A. 1979. 51 n20 165693v.

РФ

1980.

Рассетов Л.Т.

Докл. АН СССР, 1980,
254, №4, 934-8

близость
геометрии
и топологии
конструкций



см. NF₃-II

PF₃

Lammuck 9689 1980

Lee T. H., et al.

Y; Au⁺
mercury
cyan.

J. Amer. Chem. Soc.
1980, 102 (8), 2631-36.

PF₃

ЛОМНИК 10888 1980
Marynick Dennis S.

J. Chem. Phys., 1980, 73,
N8, 3939 - 3943.

м.п.; До

● (см. NF₃) III

PF₃

1980

Marynick D.S.

179th ACS Nat. Meet.

Уо,
расчет.

Houston, Tex., 1980. Abstr.

Pap. Washington, D.C.,
S.A., 85.

(see NF₃; III)

PF_3^+

1980

Zuev M. B., et al.

Dokl. Akad. Nauk SSSR
1980, 254(2), 396-400.

сфруктура
монитор.

св. PH_3^{+-} III

PFH PF_2H PF_3

OTT. 12856

1981

95: 157015c The inversion barriers of phosphine, fluoro-phosphine, difluorophosphine, and trifluorophosphine. Boggs, James E.; Seida, David (Dep. Chem., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(7), 3645 (Eng). A polemic. The inversion barriers in the title mols. were reinvestigated. In spite of D. S. Marynicks (*ibid*, 1980, 73, 3939) argument to the contrary the authors still question the significance of a single determinant calcn. for the planar state of PF_3 lying so far above the pyramidal ground state and having an excited electronic state known to be close above it. Hence precise value for the magnitude of the inversion barrier cannot be calcd.

V_0

C. A. 1981, 95, N18.

PF₃

Omnuck 12957

1981

У, жерини
св. ерн,
структура
св. ерн,
св. ерн. посб.

Ciullo B., et al.,

J. phys. Chem. (BRD),
1981, 127, N1, 1-12.



(св. N1F₃; III)

PF₃

[Ommuck 13124]

1981

Кв. мех.
расчет

Figge H.P., Berckmans D.,
et al;

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1981, Part 2,
77, N11, 2091-2103 -

PF₃

1981

Marcoert R.D.

Структура Speculations Sci.

Technol. 1981, 4 (4),

● 367-374.

(see. N₄, P₄; III)

PF₃

[Ommick 15253]

1982

Downs A. F., Faskill
G. P., et al.

ИК
спектр
полюсизет,
волнов.
числа,
интенсивн.

Inorg. Chem., 1982, 21,
N 9, 3385-3393.

PF₃

1982

2 Д70. Электрооптические параметры и полярные тензоры некоторых молекул типа XY₃. Electrooptical parameters and polar tensors of some XY₃ type molecules. Ramaswamy K., Balasubramanian R. «J. Mol. Struct.», 1982, 90, № 1—2, Suppl.: «Theochem», 7, № 1—2, 89—97 (англ.)

*V_i, дипольн.
моменты*

Для типов симметрии a_1 и e пирамидальных молекул с симметрией C_{3v} получены ф-лы, связывающие производные дипольного момента по норм. координатам $\partial \mu / \partial Q$ с дипольными моментами связей, их производными по длинам связей и с формами колебаний. Для типа e введена вращательная поправка. Для молекул XY₃ ($X=P, N, Y=F, H$) приводятся численные значения частот колебаний, интегральных ИК-интенсивностей, длин связей, валентных углов и вычисленных с помощью теоремы вирнала форм колебаний в коор-

(73) 

9. 1983, 18, N2

динах симметрии. По этим данным вычислены $\partial\mu/\partial r$ и μ отдельных связей при всех возможных наборах знаков величин $\partial\mu/\partial Q$, найденных из интенсивностей. При наборах $+-+-$ и $++-+$ для двух частот α_1 , двух частот e молекул PF_3 , PH_3 , NF_3 и NH_3 достигнуто наилучшее согласие вычисленных и экспериментальных полных дипольных моментов, а также наиболее точно соблюдается правило сумм для интенсивностей. При сделанном выборе знаков рассчитаны полярные тензоры атомов X и Y.

М. А. Ковнер

PF₃

[Cm. 16584]

1983

Marynick D., Rosen D.,
et al.,

Барьер
интерум

J. Mol. Struct., 1983,
94, N1-2, Suppl.
"Theo ● chem", 11, N1-2,
47-50.

PF_3^+

10m. 18055

1983

Neskovic O., Miletic M.,
et al.

(A.P.)

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1983, Pt 2, 79, N9,
● 1341-1346.

PF₃

1983

Xiao Shen-Xiu, Trog-
ler William C., et al.

Г, сирое-
нее

J. Amer. Chem. Soc., 1983,
105, N 24, c. 7033-7037.

(сир. P(CH₃)₃ ; III)

PF₃

(On. 20331) 1984

Grodzicki M., Walther H.,
Elbel Susanne.

Фотонэлектр.
спектры,
структ.,
У, дипольн.
момент.

Z. Naturforsch., 1984,
B39, N 10, 1319-1330.

● (сер. NH₃; III)

PF₃

1984

14 Б1130. Колебательная автоионизация в PF₃.
Нарушение правила преимущественности. Vibrational
autoionization in PF₃: Doing violence to the propensity
rule. Berkowitz J., Greene J. P. «J. Chem. Phys.»,
1984, 81, № 10, 4328—4332 (англ.)

Измерен спектр фотоионизации молекул PF₃ в поро-
говой области (955—1090 Å). Источником излучения
служил многолинейчатый псевдоконтинуум водорода,
образующиеся ионы PF₃⁺ регистрировались квадруполь-
ным масс-спектрометром. Наблюдались две прогрессии
полос колебат. структуры, отличающиеся интенсивно-
стью. Анализ результатов проведен совместно с данны-
ми по колебат. структуре первой полосы в фотоэлект-
ронном спектре PF₃ и спектра фотопоглощения. Сделан
вывод, что обе прогрессии связаны с автоионизацией Рид-
берговских состояний, сходящихся к 1-му Пт ионизации
молекулы (адиабатич. ПИ 11,57 эВ). Значения кванто-
вых дефектов, n^* , и средних колебат. интервалов, $\bar{\nu}$, со-

спектр
фотоионизации

Х. 1985, 19, № 14

ставляют: более интенсивная прогрессия — 4,223 и 474,7 см⁻¹, менее интенсивная прогрессия — 5,260 и 478,4 см⁻¹. В отличие от предсказываемого теорией правила отбора по ν для таких процессов ($\Delta\nu = -1$), автоионизация протекает с гораздо бóльшей затратой колебательной энергии и наблюдаемые пики соответствуют $\Delta\nu \leq -13$ (до -22).

В. М. Ковба

PF₃

1984

Berkowitz J., Greene J.P.,
et al.

Do, J. Chem. Phys., 1984, 81,
N12, Pt2, 6166-6175.

(cell,  NF₃⁺; III)

PF₃

1984

Magnusson Eric.

geomorp.,
poczem.

J. Comput. Chem.,
1984, 5, N6, 612-628.

( $\text{C}_{\text{cll}} \cdot \text{PH}_3$; III)

PF₃

1984

Marsden Colin J.

расчёт
связ. полей,
У₀, волн.,
структ.,
VI;

J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 1984, N7,
401-402.

(ср. PF₅; III)

PF₃

1984

Panina N.S., Yakovlev

V.N., Kukushkin Yu.N.

Ар, меор.
раерім.

Zh. Strukt. Khim.

1984, 25(5), 21-6.

(сш. PR₃ ; III)

PF₃

Oct. 18842

1984

Xin M., Chow Chiu L.,
et al.

фотоелектр. J. Electron Spectrosc.
спектр,
расчет. and Relat. Phenom.,
1984, 33, N2, 93-105.

PF₃

[Om. 21413]

1985

Magnusson E.,

recompue,
ab initio
pacem

Austral. J. Chem.,
1985, 38, N1, 23-46.

PF₃

1986

Dixon D. A., Arduengo
A. J., et al.

сверхкрит.

жидкостях,

теор.

расчет.

J. Am. Chem. Soc.

1986, 108(9), 2461-2.

(ср. PH₃; III)

PF₃

1986

15 Б1032. Уточненное исследование энергий ионизации тригалогенидов фосфора и азота. A refined study of the ionization energies of phosphorus and nitrogen trihalides. El-Issa Basheer D., Zanati Huda M. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1986, Pt 2, № 1, 93—99 (англ.)

Методом ССП-Х α рассеянных волн в приближении перекрывающихся сфер рассчитано электронное строение и потенциалы ионизации (ПИ) валентных МО молекул тригалогенидов PX_3 и NX_3 (группа симметрии C_{3v}), $X = F, Cl, Br$. Расчеты проведены как без учета, так и с учетом d -гармоник на атомах Р и N в разложении волновых ф-ций по парц. волнам. Установлено, что учет d -ф-ций на атомах Р и N приводит к существенному уточнению ПИ и их разностей по сравнению с эксперим. ПИ.

И. А. Тополь

расчет
М.А.

15

17

X. 1986, 19, N 15.

$PCl_3, PBr_3,$
 NF_3, NCl_3, NBr_3

PF₃

1987

Berckmans D.,
Figeys H.P., et al.

et al. J. Mol. Struct. Theo-
chem, 1987, 149, N 3-4;
243 - 257.

( NH₃; III)

PF₃

(om. 25 419)

1987

Davies P. B., Morton -

UK

Jones A. J.

лазерн.

Appl. Phys., 1987,

спектроек.

B 42, N 1, 35-40.

(см. CO ; III)

PF₃

1987

Discon David A., Ardu-
engo Anthony J. III.

V_o; J. Am. Chem. Soc. 1987,
109 (2), 338-41.

(cur.  PH₃; III)

PF₃

1987

Fleming G. Diaz, Cyvin
S.J., et al.

Spectrosc. Lett., 1987, 20,

u.n.

N 11, 881-897.

(see.  AsH₃; III)

PF₃

(DM-28756)

1987

Marsden C.J.,

J. Chem. Phys., 1987, 87,

Vol. 87, 6626-6634.

сущ-
ности.

PF₃

[om. 28927]

1988

Clotet A, Rubio F, Illas F,

университ.
Барсел,
ab initio
расчет.

J. Mol. Struct. (Theochem),
1988, 164, 351-361.



$F_3 P^+$
(PF_3^+)

Com. 30490

1988

Jacox M.E.,

Ti;
Vi;

J. Phys. and Chem. Ref.

Data, 1988, 17, N2, 408.

PF₃

(DM. 29864)

1988

Lascola R., Withnall R.
et al.,

UK 8
manuscript

J. Phys. Chem., 1988, 92,
N 8, 2145-2149.

PF₃

(DM 33746)

1990

реакт.
суб.
показат.,
д.р.,
теор.
расчет.

Breidung J., Schneider W.,
et al.,

J. Mol. Spectrosc., 1990,
140, N 2, 226-236.

The Anharmonic Force
Fields of ● PH₃, PHF₂, PF₃,

PH_3 and H_3PO .

PF₃

1990

Russ Stefanie,
Grodzicki Michael.

u.n. Phys. Scr. 1990, 42,
N1. C. 58-64.

(corr.  GeF₄; iii)

PF₃

1991

11 Б1145. Электронная структура трифторфосфина, исследованная методом фотоэлектронной спектроскопии с варьируемой энергией фотонов. The electronic structure of trifluorophosphine studied by photoelectron spectroscopy with variable photon energy / Green Jennifer C., Kaltsoyannis Nikolas, Hung Kong, MacDonald Michael A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans.— 1991.— № 9.— С. 2371—2375.— Англ.

М.Л.

Измерен фотоэлектронный спектр (ФЭС) PF₃, возбуждаемый синхротронным источником излучения с энергией фотонов от 30 до 95 эВ. Положение (в эВ) и отнесение (конечное состояние иона) полос в ФЭС PF₃ (симметрия молекулы C_{3v}, электронная конфигурация... (6a₁)²(4e)⁴(7a₁)²(5e)⁴(1a₂)²(6e)⁴(8a₁)², X¹A₁): 12,3 (²A₁) 15,9 (²E, ²A₂), 17,4 (²E), 18,5, (²A₁), 19,4 (²E₂), 22,6 (²A₁). Получены данные по относит. парциальным сечениям фотоионизации и коэф. ветвления для указанных полос в зависимости от энергии фотонов, а так-

Х.1992, №11

же сечений как ф-ции кинетич. энергии фотоэлектронов. На основании анализа этих результатов сделан вывод, что в случае нек-рых МО ($4e, 5e, 6e, 1a_2$), считавшихся ранее образованными исключительно $2p$ -АО фтора, значителен вклад $3p$ -АО фосфора. Это означает более высокую степень взаимодействия $3p$ -АО Р и $2p$ -АО F, чем следовало из результатов теор. расчетов. Спектр PF_3 сравнивается с ФЭС $Ni(PF_3)_4$, измеренном при энергии фотонов 45 эВ. В частности, группа полос в ФЭС $Ni(PF_3)_4$, лежащих выше 15 эВ (15,97; 17,48; 19,42; 22,40 эВ), является аналогом соотв. группы полос в ФЭС PF_3 , связанных с ионизацией МО $6e+1a_2, 5e, 4e+7a_1, 6a_1$. Для орбиталей $Ni(PR_3)_4$, базирующихся на МО $5e$ PF_3 , отмечен вклад $3d$ -АО Ni. Отнесение остальных полос в ФЭС $(PF_3)_4$: 9,69 эВ, $2t_2(Ni\ 3d)$, 10,74 эВ, $1e(Ni\ 3d)$, 13,17 эВ, $1t_2(Ni-P)$, 14,65 эВ, $a_1(Ni-P)$.

В. М. Ковба



PF₃

1991

115:193057y The electronic structure of trifluorophosphine studied by photoelectron spectroscopy with variable photon energy. Green, Jennifer C.; Kaltsoyannis, Nikolas; Sze, Kong Hung; MacDonald, Michael A. (Inorg. Chem. Lab., Oxford, UK OX1 3QR). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, (9), 2371-5 (Eng). The photoelectron spectrum of PF₃ was measured using synchrotron radiation. Relative partial photoionization cross-section and branching ratio data are reported for the valence bands (8-24 eV) over the photon-energy range 30-95 eV. MOs regarded previously as purely F lone pair in compn. have significant P 3p character. Comparison of the results obtained on PF₃ with those obtained previously on [Ni(PF₃)₄] shows that the complex MOs of the latter derived from the 5e orbitals of PF₃ have some Ni 3d character. Metal-to-P back donation, proposed to occur through the 7e PF₃ MOs, is thus shown also to involve the 5e.

M.N.

C.A. 1991, 115, N18

$PF_3 \cdot H_2O$

DM 36113

1991

24 Б1350. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент комплекса трифторид фосфора — вода. Microwave spectrum, structure, and dipole moment of the phosphorus trifluoride-water complex / La barge M. S., Andrews A. M., TalebBendiab A., Hilfig (II) K. W., Kuczkowski R. L., Bohn R. K. // J. Phys. Chem.— 1991. — 95, № 9.— С. 3523—3527.— Англ.

На штарковском микроволновом (МВ) фурье-спектрометре с импульсным соплом в области частот 7,5—17,5 ГГц с точностью 4 кГц измерены вращат. спектры трех изотопомеров молек. комплекса трифторидфосфора — вода, $PF_3 \cdot H_2O$ (I), $PF_3 \cdot D_2O$ и $PF_3 \cdot H_2DO$, в основном колебат. состоянии. Анализ МВ-спектров выполнен с использованием гамильтониана Уотсона в S-редукции с учетом квартичного центробежного искажения, туннельного движения Н(Д) ядер и эффекта Штарка. Полный дипольный момент I равен μ -, 2,325(7)D. Из полученных МВ-данных определена возможная структура комплекса, к-рая во многом подобна строению комплексов $PF_3 \cdot Ag$ и $SO_2 \cdot H_2O$. Расстояние от атома кислорода до центра масс PF_3 для I равно 3,25 А.

С. Н. Мурзин

12.1.

X. / 991, № 24

PF_3^+

1991

15 B1136. Энергетика и динамика диссоциативной фотоионизации PF_3 при 21,2 эВ. Energetics and dynamics in the dissociative photoionization of PF_3 at 21.2 eV /Reynolds David J., van Kleef Eddy H., Powis Ivan //J. Chem. Phys. —1991. —95, № 12. —С. 8895—8900. —Англ.

Импульсивным методом фотоэлектрон-фотоионных совпадений исследован диссоциативный распад первых пяти возбужденных электронных состояний ионов PF_3^+ , получающихся при фотоионизации (He 1, 21,2 эВ) нейтр. молекул. Время-пролетные масс-спектры регистрировались с относит. запаздыванием при энергиях фотоэлектронов, соотв-щих различным областям фотоэлектронного спектра. В области полосы X наблюдались только ионы PF_3^+ , что указывает на стабильность иона в основном электронном состоянии к диссоциации. В остальных случаях (перекрывающиеся полосы A/B, D/E, полоса C) ионы PF_3^+ распадаются с образованием PF_2^+ , однако механизмы распада состояний динамически различны. Асимметрия

М.А.

X. 1993, N 15

полосы $A/\tilde{B}$ свидетельствует о том, что как испускание фотоэлектрона с образованием отталкиват. состояния A иона, так и послед. внутримолек. диссоциация иона сильно анизотропные и скоррелированные процессы. Фрагментация в области полосы C протекает также быстро, но с более высоким порогом диссоциации. Состояния $\tilde{D}$ и $\tilde{E}$ характеризуются большими временами жизни.

В. М. Ковба



PF₃

OM 36909

1992

геометрия,
колебат.
частоты,
ИК и НМР,
св. спек;
ab initio
расчет.

Breidung J., Thiel W.,

J. Comput. Chem.,
1992, 13, N2, 165-176.

PF₃

Дм. 36871

1992

8 Б1051. Силловые постоянные, константы кориолисова взаимодействия и особенности строения тригалогенидов фосфора, мышьяка и сурьмы /Ежов В. Ю. С. //Ж. физ. химии.—1992.—66, № 12.—С. 3258—3263.—Рус.

Рассчитаны полные наборы постоянных гармонич. валентного силового поля молекул XG_3 ($X=P, As, Sb$; $G=F, Cl, Br, I$). Обсуждены зависимости силовой постоянной ζ и средней энергии разрыва связи от межъядерного расстояния R (XG), а также зависимость постоянной кориолисова ζ_3 от масс центр. и концевых атомов. Показано, что модель эффективных ядерных зарядов лишь качественно описывает силовое поле указанных молекул.

М.П.



Х. 1993, №8

PF₃

1992.

7 Б1016. Множественность маршрутов реакции инверсии PF₃. Multiplicity of the inversion reaction paths for PF₃ /Minyaev Ruslan M. //J. Mol. Struct. Theochem. — 1992. — 262. — С. 79—85. — Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием базисного набора 6-31* ГФ исследована р-ция инверсии PF₃. Показано, что р-ция протекает через плоское Т-образное переходное состояние (ПС) с энергией активации 66,7 ккаль/моль по трем эквивалентным маршрутам, что согласуется с принципом микроскопич. обратимости. Плоская структура симметрии D_{3h} лежит на 52,5 ккал/моль выше по энергии, чем ПС. Различие в маршрутах инверсии NH₃ и PF₃ объяснено сильным отталкиванием между атомом F и неподеленной парой электронов атома P.

М. В. Фраш

М.А.

Х. 1994, № 7

PF₃

1993

№ 1 Б1041. Множественность путей инверсии молекулы PF₃ /Миняев Р. М. //Ж. структур. химии .—1993 .—34 ,№ 4 .—С. 24—28 .—Рус.

✓ При помощи неэмпирич. метода в базисе ОСТ 3—21 ГФ рассчитаны пути инверсии молекулы трифторфосфина PF₃. Показано, что р-ция инверсии молекулы трифторфосфина, проходящая через Т-образное переходное состояние, имеет три идентичных канала р-ции в отличие от р-ции инверсии молекулы аммиака, к-рая имеет только один канал.

М.П.



Х. 1994, №1

PF₃

1993

120: 144701y Three equivalent gradient lines for the inversion path of PF₃ molecule. Minyaev, R. M. (Nauchno-Issled. Inst. Fiz. Org. Khim., Rostov-on Don, Russia). Zh. Fiz. Khim. 1993, 67(11), 2205-9 (Russ). All crit. points with rank ≤ 3 on the potential energy surface in the region between the two min. corresponding to the pyramidal (C_{3v}) structure of the PF₃ mol. were calcd. were calcd. using the Hartree-Fock method with the STO-31G* basis. The reaction path for the pyramidal inversion in PF₃ consists of three equiv. (phys. indistinguishable) gradient lines, passing through three topomeric T-shaped transition structures, i. e. the inversion reaction proceeds simultaneously along three lines (channels that connect the two min.). This appears to be the first example of a chem. reaction that proceeds simultaneously along three reaction channels that start in one min. and end in another neighboring min.

(no memy-
p-ue)

C. A. 1994, 120, N12

PF₃

1993

6 Б1009. Три эквивалентные градиентные линии пути инверсии молекулы PF₃ /Миняев Р. М. //Ж. физ. химии —1993.—67, № 11 :—С. 2205—2209.—Рус.

При помощи неэмпирич. метода в базисе ОСТ 6-31 ГФ^{*} рассчитаны все крит. точки с рангом ≤ 3 , находящиеся на поверхности потенциальной энергии в области между двумя минимумами, соотв-щие пирамидальной (C_{3v}) структуре молекулы PF₃. Показано, что реакц. путь пирамидальной инверсии в PF₃ состоит из трех эквивалентных (физически неразличимых) градиентных линий, проходящих через три топомерных Т-образных переходных структур, т. е. р-ция инверсии одновременно проходит по трем линиям (каналам), соединяющим два минимума. Предположено, что это первый пример хим. р-ции, проходящей одновременно по трем реакц. каналам, выходящим из одного минимума и входящим в один и тот же соседний минимум.

М.П.

Х. 1994, № 6

PF₃

1993

118: 222262f High-resolution FTIR investigation of phosphorus trifluoride in the 300-550 cm⁻¹ region: the ground, $v_2 = 1$, and, $v_4 = 1$ states. Najib, H.; Ben Sari-Zizi, N.; Buerger, H.; Rahner, A.; Halonen, L. (Fac. Sci., Univ. Mohammed V, Rabat, Morocco). *J. Mol. Spectrosc.* 1993, 159(1), 249-58 (Eng). The IR spectrum of PF₃ was studied at a resoln. of 3×10^{-3} cm⁻¹ in the 300-550 cm⁻¹ region. The v_2 (ν 487.71577(3) cm⁻¹) and v_4 bands (ν 347.08616(2) cm⁻¹) were analyzed, and improved J-dependent ground state parameters up to sextic terms were detd. A merge of the reported pure rotational data within the $v_4 = 1$ state and the rovibrational transitions yielded an accurate C_0 value, 0.159 9636(15) cm⁻¹, which was used to det. an improved r_0 structure, $d(\text{PF})$ 1.563230(10) Å and bond angle (FPF) 97.759(2)°. Parameters of the $v_2 = 1$ and $v_4 = 1$ excited states have been obtained by least squares fits, $\sigma \approx 3 \times 10^{-4}$ cm⁻¹, of ca. 2500 rovibrational lines for each band. The sign of the strong $q_4^{(+)}$ resonance could be detd. unambiguously from the severe intensity perturbations governing the v_4 bandshape.

UK chemist,

M.N.

C. A. 1993, 118, N22

PF_3^+

1993

Ruede R., Trozler H.,
et al.

Chem. Phys. Lett. 1993,
203 (5-6), 477-81.

(Do)

( NH_3^+ ; III)

1993

PF₃

Singh Prem,
Dublisk A. K.

Indian J. Pure and
u.n. Appl. Phys. 1993. 31, N 3.
C. 193-194.

(cer. BF₃; III)

PF₃

1994

Mastryukov V. S.,
Alcolea P. M. et al.

ab initio
pacrēm
2e/4

THEOCHEM 1994, 110
(3), 261-7.

( C_H₂ F₂; III)

PF₃

1994

121: 144274g Study of IR spectrum of pure trifluorophosphine. Nabiev, Sh. Sh.; Khodzhiyev, B. S. (Rossiisk. Nauchn. Tsentr. "Kurchatov. Inst.", Russia). *Vysokochist. Veshchestva* 1994, (2), 33-7 (Russ). The IR spectra of PF₃ in the gas phase and in the liquefied Kr soln. (the frequency range 4000-200 cm⁻¹) were studied. The soly. of PF₃ in liq. Kr at the temp. T_{sol} = 130 K was measured. The vibrational frequencies are identified, the integral absorption coeffs. are defined.

(UK, Vi)

C.A. 1994, 121, ~12

PF₃

1994

* 6 Б1197. Инфракрасная криоспектроскопия и анализ молекулярного состава трифторида и оксотрифторида фосфора /Набиев Ш. Ш., Хаджиев Б. С. //Ж. неорган. химии .— 1994 .— 39 ,№ 10 .— С. 1702—1709 .— Рус.

Исследованы ИК-спектры PF₃ и POF₃ в газ. фазе и р-рах сжиженных криптона и ксенона в диапазоне 4000—200 см⁻¹. Измерена р-римость PF₃ и POF₃ в жидк. крипто-не и ксеноне при т-ре криорастворов 130 и 180 К соотв. Проведено отнесение колебат. частот, определены интегральные коэф. поглощения и константы ангармоничности. Исследована возможность количеств. анализа молек. примесей в трифториде и оксотрифториде фосфора с использованием метода ИК-криоспектроскопии.

И.А.

Ⓜ ⓧ

X.1995, N 6

PF₃

1995

123: 353385x Millimeter- and submillimeter-wave spectrum of PF₃: observation of $K = 3$ line splitting. Cotti, G.; Cludi, L.; Dore, L.; Cazzoli, G.; Drean, P. (Dip. Chimica "G. Ciamician", Univ. Bologna, 40126 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1995, 174(1), 78-84 (Eng). The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of the ground and $v_2 = 1$ vibrational excited state of PF₃ has been obsd. and analyzed. A centrifugal distortion anal. of the spectra extended up to the octic terms allowed an accurate detn. of the spectroscopic consts. of both the ground and the v_2 excited states. The h_3 splitting const. has been also detd. for the first time as $0.24982(73) \times 10^{-2}$ Hz for the ground state and $0.26289(76) \times 10^{-2}$ Hz for the $v_2 = 1$ excited state.

MM Cazzoli,

M.N.

C-A 1995, 123, 1426

1996

F: PF3

P: 3

14Б1286. Исследование ИК-фурье-спектров высокого разрешения PF[3] в области 800-950 cm^{-1} . Фундаментальные 'ню'[1] и 'ню'[3] и комбинационная 'ню'[2]+'ню'[4] полосы. High resolution FTIR study of PF[3] in the 800-950 cm^{-1} region. The 'ню'[1] and 'ню'[3] fundamental and 'ню'[2]+'ню'[4] combination bands / Ben Sari-Zizi N., Burger H., Litz M., Najib H., Radtke J. [Journal of Molecular Spectroscopy] // J. Mol. Spectrosc. - 1996. - 177, N 1. - С. 46-57. - Англ.



РМХ 1997

С высоким разрешением ($\Delta\nu = 2,5 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹) измерена и проанализирована вращательная структура полос ν_1 (начало при 891,9405 см⁻¹), ν_3 (859,5441 см⁻¹), $\nu_2 + \nu_4$ (834,0557 см⁻¹), а также полос ν_2 , $2\nu_2 - \nu_2$, $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$, $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ в ИК-спектре PF₃. Рассмотрены проявления следующих резонансных взаимодействий с участием исследуемых колебательных уровней: корiolисовы x, y-резонансы в полосах ν_1 и ν_3 , ангармонический резонанс между ν_3 и $\nu_2 + \nu_4$ (результаты подтверждены данными неэмпирич. расчетов), q - резонанс. Для каждой из полос приведены значения рассчитанных спектроскопических характеристик. Равновесные геометрические параметры молекулы: $r_e(\text{P-F}) = 1,56323$ А, $\angle \text{FPF} = 97,759^\circ$.

PF₂

(Om 38962)

1996

эмиссион-
спектр

($2P_2 \rightarrow X^2P_1$)

Edmond P.F. Lee,
De-Chao Wang et al.,

J. Phys Chem., 1996,
100, 19795-19800

Роман
госпропа

1996

125: 96552e Computation of structures of phosphorus fluorides with ab initio and density functional methods. Jursic, Branko S. (Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA 70148 USA). *THEOCHEM* 1996, 365(1), 47-54 (Eng). Extensive ab initio and d. functional theory (DFT) calcns. were performed on phosphorous fluorides in order to obtain a reliable theor. model to reproduce their exptl. detd. structures and dissocn. energies. ROHF and MP2 were used as ab initio methods while from DFT calcns., a set of local, hybrid, and non-local methods were utilized. To assure a valid comparison, all calcns. were performed with 6-311G(d) as a middle-size basis set. Advantages and disadvantages of DFT methods for computation of these systems are presented.

ab initio
param

C. A. 1996, 125, 18

F: PF3

P: 3

18Б145. Изучение [распределения] электронной плотности для ВЗМО $\text{PH}[3]$, $\text{PF}[3]$ и $\text{P}(\text{CH}[3])[3]$ методами спектроскопии углового момента электрона и квантово-химического расчета в приближениях Хартри - Фока, конфигурационного взаимодействия (в варианте MRSD-CI) и функционала плотности. Studies of the electron density in the highest occupied molecular orbitals of $\text{PH}[3]$, $\text{PF}[3]$ and $\text{P}(\text{CH}[3])[3]$ by electron

momentum spectroscopy and Hartree-Fock, MRSD-CI and DFT calculations /
Rolke J., Brion C. E. // Chem. Phys. - 207, 1. - С. 173-192. - Англ.

PF₃

1996

125: 70469h High resolution FTIR study of PF₃ in the 800–950 cm⁻¹ region. The ν_1 and ν_3 fundamental and $\nu_2 + \nu_4$ combination bands. Sari-Zizi, N. Ben; Buerger, H.; Litz, M.; Najib, H.; Radtke, J. (Faculte des Sciences, Univ. Mohammed V, Rabat, Morocco). *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 177(1), 46–57 (Eng). The FTIR spectrum of PF₃ was recorded in the 750–950 cm⁻¹ range covering the fundamentals ν_1 (891.940 5 cm⁻¹) and ν_3 (859.544 1 cm⁻¹) and the combination band $\nu_2 + \nu_4$ (834.055 7 cm⁻¹) with a resoln. of -2.5×10^{-3} cm⁻¹. Also, spectra of the $2\nu_2$, $2\nu_2 - \nu_2$, $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$, and $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_2$ bands were measured and analyzed. The vibrotational anal. of the ν_1 and ν_3 bands confirmed the presence of a Coriolis x, y resonance whose interaction parameter could be detd. exptl. A transition moment ration μ_1/μ_3 close to 0.7 was deduced from a band contour simulation for a neg. sign of the intensity perturbation $\mu_1\zeta_{1,3}\mu_3$. Also, anharmonic resonance between ν_3 and $\nu_2 + \nu_4$ was established, the strength of which is in agreement with an interaction const. $W_{234} = 2.86$ cm⁻¹ as suggested by ab initio calcns. More than 5000 rovibrational transitions belonging to ν_1 , ν_3 , and $\nu_2 + \nu_4$ were fitted together with all available pure rotational data, (Fit) of the IR data being 3.93×10^{-4} cm⁻¹. Q resonance within ν_3 induces an avoided crossing of the $kl = 1$, A⁻ with the $kl = -2$, A⁻ sublevel near $J = 12$. Its effects give rise to an irregular A₁A₂ splitting of P(PQR)₃ lines and the RQ₀ branch near the crossing. The equil. rotational consts. B_e and C_e.

Pyro
(UK chem)

C. A. 1996, 125, IV 6

PF_3^+ ($\approx 109.0^\circ$)

PF_3 ($\approx 97.5^\circ$)

сверх. групп.

и абн. и т.п.

Переход из сен.

$b(a_1)^{-1}$ и $p(\nu=4,5,6)$

Рисб. сопр. кн.

Барьер и т.п.

V_2

Tuckett R.P., Knowles P.J. 1996

Chem. Phys. Lett., 1996, 261, 14/5,

p. 486-494

Симметрия X^2A_1 соч. PF_3^+

Журнал и т.п.

PF₃

1997

интермун

126: 135921s Gradient Line Reactional Rotation in H₂BNH₂ and Inversion for Hindered Internal M.; Wales, David J.; Walsh, Tiffany PF₃. Minyaev, Ruslan Organic Chemistry, Rostov State University of Physical and 344090). *J. Phys. Chem. A* 1997, 101(7), 126: 135921s, on-on-Don, Russia Chemical Society. The potential energy surfaces of the gradient line reactional rotation in the regions of the hindered internal rotation of NBH₂ and PF₃ inversion in trifluorophosphine have been studied. The gradient line (steepest-descent) reaction pathways for the aminoborane and the gradient line reaction path for the aminoborane inversion of the gradient two equiv. paths sep'd. in configuration space; that the gradient path for the PF₃ inversion consists of three equivalent paths. Hence, the aminoborane internal rotation and the AF₃ inversion consists of three equivalent paths. Hence, inversion are fundamentally multidimensional processes. (Sb, As, Bi)



④ H₂BNH₂



(интермундомес
гипермун)

C. A. 1997, 126, N 10

PF₃

(Di, UK)

C. A. 1997, 127
N 21 / 1

1997

127: 300505q Study of the $\nu_4 = 2$ and $\nu_4 = 3$ states of PF₃ by high resolution infrared spectroscopy. Badaoui, M.; Sari-Zizi, N. Ben; Najib, H.; Graner, G. (Laboratoire de Spectrométrie Physique Appliquée, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat-Agdal, Morocco 1014). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 184(2), 318-329 (Eng), Academic. To study the $\nu_4 = 2$ and $\nu_4 = 3$ states of PF₃, two high resolu. ($\approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) IR spectra were used. In the $14 \mu\text{m}$ region, $2\nu_4^0$ and the hot band $3\nu_4^{\pm 1} - \nu_4^{\pm 1}$ could be analyzed but the $2\nu_4^{\pm 2}$ and $3\nu_4^{\pm 3} - \nu_4^{\pm 1}$ bands were not obsd. Among the hot bands of ν_4 at $28 \mu\text{m}$, however, the hot bands $2\nu_4^{\pm 2} - \nu_4^{\pm 1}$ and $3\nu_4^{\pm 3} - 2\nu_4^{\pm 2}$ could be identified. Altogether 1166 transitions of $2\nu_4^0$ and 198 energy deduced $2\nu_4^{\pm 2} - \nu_4^{\pm 1}$ were fitted to a model taking into account the l(2,2) interaction between the $\nu_4 = 2^0$ and $\nu_4 = 2^{\pm 2}$ states. Five microwave transitions were also included in the fit. A std. deviation of $0.241 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ was obtained. A similar model for $\nu_4 = 3$ implying l(2,2) interaction terms between $\nu_4 = 3^{\pm 1}$ and $3^{\pm 3}$ as well as between 3^+1 was used to fit 491 energy levels of $\nu_4 = 3^{\pm 1}$ and 97 of $\nu_4 = 3^{\pm 3}$. These were deduced from hot bands; six microwave transitions were also included in the fit, which gave a std. deviation $\sigma = 1.201 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The anharmonic consts. deduced from the exptl. band centers $(2\nu_4^0)_0 = 692.84694(3) \text{ cm}^{-1}$ and $(3\nu_4^{\pm 1})_0 = 692.84694(3) \text{ cm}^{-1}$ and $(3\nu_4^{\pm 1})_0 = 1039.0697(3) \text{ cm}^{-1}$ are $x_{44} = -0.2154 \text{ cm}^{-1}$ and $g_{44} = 0.4474 \text{ cm}^{-1}$. The exptl. band centers $(2\nu_4^{\pm 2})_0 = 694.695 \text{ cm}^{-1}$ and $(3\nu_4^{\pm 1})_0 = 1042.633 \text{ cm}^{-1}$ are in fair agreement with the predictions from ν_4 and the above-mentioned anharmonic consts.

PF₃

Am 38811

1997

PF₃⁺

cmp-ra

u V₀,

racem

127: 195721g On the geometry and inversion process of PF₃⁺ ($\tilde{X}^2A_1$). Creve, Steven; Nguyen, Minh Tho (University of Leuven, Department of Chemistry, Celestijnenlaan 200F, B-3001 Louvain, Belg.). *Chem. Phys. Lett.* 1997, 273(3,4), 199-204 (Eng), Elsevier. Geometries of PF₃, PF₃⁺ and the resp. energy barriers to inversion are calcd. using both MO (MP2, QCISD(T) and CISD) and DFT (B3LYP) methods. Various points on the potential energy surfaces are explored by means of vibrational analyses. Similar to the neutral species, PF₃⁺ has, in its ground state $\tilde{X}^2A_1$, a pyramidal geometry and undergoes inversion following an edge-inversion mechanism through T-shaped C_{2v} structures. Our calcns. suggest the barrier heights are 225 kJ/mol for PF₃ and 168 kJ/mol for PF₃⁺. Although these barriers to inversion are significantly smaller than those recently reported in the literature, the barrier of PF₃⁺ is still greater than the value of the ν_2 frequency of this cation, supporting its pyramidal character.

C. A. 1997, 127, N 14

PF_3^+ , PF_3^-

1998

Legeez, C. h., et al.,

Pi
ab initio, J. Chem. Phys. 1998,
UK energy 108 (20), 8381-93

(all. PF_4^+ ,  III)

PF₃

1998

130: 58652h Inner-shell excitation of PF₃, PCl₃, PCl₂CF₃, OPF₃ and SPF₃. Part I. Spectroscopy. Neville, John J.; Jurgensen, A.; Cavell, R. G.; Kosugi, N.; Hitchcock, A. P. (Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON Can. L8S 4M1). *Chem. Phys.* 1998, 238(2), 201-220 (Eng), Elsevier Science B.V.. Total ion yield spectra of PF₃, PCl₃, PCl₂CF₃, OPF₃ and SPF₃ were recorded in the region of P 2p, P 2s, S 2p, S 2s and halogen (Cl 2p, F 1s) excitation using synchrotron radiation. The P 2p spectra are interpreted with GSCF3 ab initio CI calcs. optimized for core excitation studies. The exptl.-theor. comparison is based on both abs. intensities (oscillator strengths) and transition energies. The calcs. indicate that several of the discrete states (e.g., that in PF₃ at 136.5 eV) are best described as LS-coupled states because the core-valence electron exchange is very large and thus the singlet-

(check)

(74) 

C. A. 1999, 130, N5

triplet splitting is larger than the spin-orbit splitting. While the state at 136.5 eV in PF_3 is particularly notable, analogous P 2p excited states with large singlet-triplet splittings are calcd. in PCl_3 , PCl_2CF_3 , OPF_3 and SPF_3 . Aspects of partial ion yield measurements (particularly the PF_3^+ yield of PF_3 and the SPF_3^+ yield of SPF_3) support this interpretation by revealing isolated single states without a corresponding partner at the spin-orbit splitting. The partial ion yields help clarify spectral interpretation by removing interference from overlap with adjacent states having the normal (jj)-coupled ion core character.

PF₃

1998

129: 142025t High-resolution FTIR study of the ($\nu_3 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$) interacting system of rovibrational bands of PF₃ between 1100 and 1300 cm⁻¹. Sari-Zizi, N. Ben; Najib, H.; Sebihi, R.; Pracna, P. (Laboratoire Spectronomie Physique Appliquee, Faculte Sciences, Universite Mohammed V, Rabat, Morocco 1014). *J. Mol. Spectrosc.* 1998, 190(1), 15-27 (Eng), Academic Press. With a resolu. of 4.4×10^{-3} cm⁻¹, the authors were able to identify in this range the very weak $\nu_2 + 2\nu_4^0$ (A_1) component near 1180 cm⁻¹, the $\nu_3 - \nu_4$ band around 1205 cm⁻¹ with its ($A_1 + A_2$) and E very intermixed components, and the $\nu_1 + \nu_4$ (E) band centered at 1238 cm⁻¹. Three thousand six hundred transitions belonging to the ($\nu_3 + \nu_4$, $\nu_1 - \nu_4$) interacting system were fitted together with a model taking into account l(2, 2) interactions inside $\nu_1 + \nu_4$ ($A_1 + A_2$), and the Coriolis interactions between $\nu_1 + \nu_4$ and $\nu_3 + \nu_4$ ($A_1 + A_2$) on one hand and between $\nu_2 + \nu_4$ and $\nu_3 + \nu_4$ (E) on the other. Four available MW transitions were also included in the fit. A root-

(crekmp)

C.A. 1998, 129, N11

mean-square of $0.76 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ was obtained with 34 free parameters among 38. Normally the Fermi resonance, which links ν_3 to $\nu_2 + \nu_4$ with a coupling term $W_{234} = 2.86 \text{ cm}^{-1}$, must connect each component of $\nu_3 + \nu_4$ with each component of $\nu_2 + 2\nu_4$. But since the authors have only little exptl. information about the weak $\nu_2 + 2\nu_4^0$ component (120 assigned lines) and none about the dark $\nu_2 + 2\nu_4^{\pm 2}$ component, it was not possible to introduce this resonance in the fit. However, the band centers' shifts were calcd. since the basic coupling term W_{234} and the anharmonic const. x_{24} are known. Therefore, according to this approxn., the very sensitive anharmonic const. x_{34} and g_{34} could be deduced. Of course the x_{14} Fermi-independent const., derived directly from the $(\nu_1 + \nu_3)^0$ band center given by the fit, was certainly more accurate. (c) 1998 Academic Press.

1999

F: PF3

P: 3

132:56388 Molecular-field splitting and
vibrational structure in the phosphorus 2p
photoelectron spectrum of PF3. Borge, Knut J.;
Saethre, Leif J.; Bozek, John D.; True, Jan; Thomas,
T. Darrah Department of Chemistry, University of
Bergen Bergen N-5007, Norway J. Chem. Phys.,
111(10), 4472-4477 (English) 1999 The exptl. P 2p
spectrum of PF3 shows vibrational structure
corresponding to the sym. P-F stretching mode, with a
fundamental frequency of 121.7 meV. The spectrum

C.A. 2000, 132

shows that the $2p_{3/2}$ peak is a doublet split by 146 meV. This mol.-field splitting arises because the anisotropic mol. environment lifts the 3-fold degeneracy of the 2p orbitals. The obsd. vibrational structure is compared with that predicted by theory, either treating the core hole explicitly or using the equiv.-cores approxn. to simulate the effects of the core hole. Ab initio calcns. of the mol.-field splitting that include core- valence electron correlation predict a value in good agreement with the exptl. value.

F: PF3

P: 3

1999

132:16588

Symmetry-broken inversion structures for Group 15 EX3 halides. Schwerdtfeger, Peter; Hunt, Patricia Department of Chemistry, The University of Auckland Auckland, N. Z. Adv. Mol. Struct. Res., 5, 223-262 (English) 1999 A review with 79 refs. The inversion process of EX3 Group 15 hydrides and halides is reviewed. All Group 15 hydrides EH3 and N halides NX3 inv through the classical D3h trigonal planar transition state. For the heav halides, however, the a2 HOMO can interchange with the a1 LUMO as pointed in 1980 by Marynick. Consequently, a low lying 1E' excited state can cou with the 1A1' ground state to undergo an e' 2nd-order Jahn-Teller (SOJT) distortion to a lower lying C2v inversion transition state. Hence, for t heavier Group 15 halides the Dixon-Arduengo



C. A. 2000, 132

edge inversion process through T-shaped transition state is preferred. The potential energy surface (PE) for these compds. is analyzed. For PF_3 , AsF_3 , SbF_3 , and BiF_3 at the Hart Fock level the symmetry breaking occurs immediately upon distortion from C_{3v} min. towards the D_{3h} point of the PES. Different topologies around the sym. D_{3h} point are possible in the planar EX_3 arrangement, which connect T- and Y-shaped C_{2v} structures. If e'-SOJT symmetry breaking occurs, the topologies can be derived from either a Mexican hat or a monkey saddle. the high-energy D_{3h} point often cannot be described in a satisfactory way by single-ref. methods. CASSCF calcns. show significant mixts. between 2 configurations of $1\text{A}_1'$ symmetry, 1 which is described by $\text{a}_{22}\text{a}_1'^0$ and denoted as $\text{D}_{3h}(\text{a}_2)$ and the 2nd configuration by $\text{a}_{20}\text{a}_1'^2$ and denoted as $\text{D}_{3h}(\text{a}_1')$. Electron correlation effects are therefore important for the accurate det of the inversion barrier. For mols. with large configuration mixing (PCl_3 , PBr_3 , and PI_3) a definite decision on the symmetry of the inversion structure cannot be made without higher level calcns. For the Bi halides the e'-SO distortion is small despite the energetically more favored $\text{D}_{3h}(\text{a}_1')$ configuration. For these mols. the PES connecting the planar structures very shallow and a definite decision on the symmetry of the inversion transition state cannot be made. The question whether or not a mol. deco before it inverts is addressed. Common models for the inversion mechanism and bonding for the EX_3 compds. are critically analyzed. Structures, vibrational

F: PF3

P: 3

2000

132:172707 High-resolution FTIR study of the
.nu.1+.nu.2 combination band PF3 around 1380 cm⁻¹.

Ben Sari-Zizi, N.; Najib, H.; Sebihi, R.;
Badaoui, Faculte des Sciences, Laboratoire de
Spectronomie Physique Appliquee, Universite Mohammed V
Rabat, Agdal, Morocco J. Mol. Struct., 517-518,
79-89 (English) 2000 The .nu.1+.nu.2 (A1,
1377.75 cm⁻¹) parallel combination band of PF3 was
studied with high resolu. (4.4 .times. 10⁻³ cm⁻¹). This
band is isolated the spectrum and provided 1794 IR
transitions assigned with Jmax = 52 and Kmax = 43. A
perturbation-free model gave a std. deviation (sd) of

C.A. 2000, 132

0.96 .times. 10^{-3} cm⁻¹ for 1457 non zero-weighted lines with the J-dependent parameters slightly differing from those expected from .nu.1 and .nu.2 fundamental bands. A model including the Coriolis interaction with the u levels of the unobserved .nu.2+.nu.3 (E, 1345.44 cm⁻¹) band reduced the s 0.55 .times. 10^{-3} cm⁻¹ and improved the .nu.1+.nu.2 parameters. In this the authors had to constrain almost all .nu.2+.nu.3 parameters to the val obtained from the results of the .nu.2 and .nu.3 fundamental bands includ the coupling terms, not only those of the Coriolis but also those of the 1(2,2) and 1(2,-1) resonances connecting the 2 1 sublevels of .nu.2+.nu.3 .1. The Fermi resonance linking the upper levels of .nu.2+.nu.3 and 2.nu.2+.nu.4 (E, 1321.44 cm⁻¹) has to be taken into account to det. x23 = 2.175 cm⁻¹ while the anharmonic const. x12 = -1.9025 cm⁻¹ was directly obtained. The presently available anharmonic consts. of PF3 are compiled some of them are used to explain 2 obsd. hot band features.

PF₃

DM 40297

2000

-Thiessen E., Cosléou J.,
Drean P. et al.,

J. Mol. Struct. 2000,
577-578, 91-103-

Radiofrequency, centimeter,

millimeter- and submillimeter-
wave spectra of PF_3 in the
 $\nu_4 = 1$ vibrational state.

F: PF3

P: 3

134:372013 **Density Functional Studies on the Lone Pair Effect of the Trivalent Group (V) Elements: I. Electronic Structure, Vibronic Coupling, and Chemical Criteria for the Occurrence of Lone Pair Distortions in AX₃ Molecules (A=N to Bi; X=H, and F to I).** Atanasov, M.; Reinen, D. Fachbereich Chemie, Philipps-Universitaet und Zentrum fuer Materialwissenschaften, Marburg, Germany. J. Phys. Chem. A (2001), 105(22), 5450-5467. in English.

The energetic, steric, and bonding properties of mols. AX₃ (A = N to Bi; X = H, F to I) are analyzed using d. functional theory. It is found that the "lone pair" in the initial D_{3h} geometry is of central atom pz character for the NX₃ and AH₃ mols., whereas it possesses s symmetry in all other cases - here generally with a strong delocalization toward the ligands. The stabilization of the distorted C_{3v} geometry is due mainly to covalency effects, whereas steric interaction forces according to the Gillespie-Nyholm model do not seem to play a significant role. The application of the conventional vibronic pseudo Jahn-Teller coupling

2001



approach (PJT), here for the $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ transition [$A_1' \otimes (\alpha_2'' + \alpha_1') \otimes A_2''$ interaction], is an appropriate means for inorg. chemists to predict trends for the extent of distortion and for the corresponding energy gain. The vibronic coupling consts. and the vibronic stabilization energies, which mainly det. the total $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ energy gain, vary according to the sequences $F > H > Cl > Br > I$ (A: N to Bi), and $N > P > As > Sb > Bi$ (X: H, F), the dependence on A being only small or not present (X: Cl to I). Thus, the hardest mols. are the most susceptible to vibronic coupling, the latter energy being approx. imaged by the hardness difference $\eta(C_{3v}) - \eta(D_{3h})$. A roughly inverse trend is obsd. if the extent of the angular distortion $\tau\alpha$ from D_{3h} to C_{3v} symmetry is considered; here, the softest mols. such as $Sb(Bi)Br_3$ exhibit the largest and NH_3 the smallest deviations from D_{3h} geometry. The different sequences for $\tau\alpha$ are due to the strong influence of the force const., which represents the $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ restoring energy. It is remarkable that the vibronic coupling energy is strongly correlated with the chem. hardness η (an observable quantity), while the stabilization energy for the $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ transition is not directly reflected by η , in contrast to what is generally called the "principle of max. hardness".

PF_3

Lee, Ronald F; et al.²⁰⁰¹

cmp-pa,
meopem.
pacem

J. Am. Chem. Soc.
2001, 123 (12), 2839-48

(cml. ● NH_3 ; III)