

HC20

HeO
"8p

CA
43
2074

Megowan T.C.

1948

Chemistry Industry,
1948, 632-3

Содерж. м. г. г. HeO -
железо, кобальт, марганец,
двухвалентный.

$\Delta \text{Co (KCl)} \text{HeO} = +10,1.$

Константа диссоциации выражена
в форме свободной энергии в
л ккал. $\Delta G_0 = -RT \log_e K$ при 25°C
Работа относится к растворам.

Helo

James Noel-Davies

1949

Brit., 631,796 Nov 10.

HELD - 243

CA44

3222C

Дана меморандум по поводу НСО в
гос. совет. ~~пункт~~ ~~список~~ из аэрозолей
цитохрома.

НОСЕ

расчет
 D_0 связи
O-Cl
на основе
т.-г.
данных

Gelles E.

Trans. Far. Soc.,

44, 1158

$D_0 = 60 \pm 3$ ккал/моль
при 298°K.



I-2093

Bφ-5611-I

HOCl, DOCl (V_i) (LHOCl)

I95I

Hedberg K., Badger R.M.

J.Chem.Phys., I95I, I9, 508-9.

Infrared spectra of hydrogen hypochlorite and deuterium hypochlorite.

Ch.A., I95I, 743Ig

вер. 9.к. 1

HOER

Pauling L.

1953

School Sci and Math.

53, 429-35

~~Confidential~~

ссылка на H_2BO_3 ,

H_2CO_3 , $HClO$, $HClO_3$, H_3PO_4 .

CA, 47
719067

Обусловленные структура
наземных кислых содержа-
щих кислот (H_3BO_3 , H_2CO_3 ,
 $HClO$, HNO_3 , H_3PO_4), ^{образуются} ~~образуются~~
~~на~~ величину и зависимость
между их концентрациями
гидроксидами.

Held

CA
H948

~~Walsh~~

1953

2089

34681

^{A.D.}
Walsh, J., Chem Soc, 2260-6
1953

Snulken C.A., 36, 37⁷.

Исследования описаны,
форма и содержания
показаны. Ссылка

Трактат теоретический обзор.

1100 CA 68278 118 Анвар М. Достковская Т.
Richard H. Goodwin 1954

11000: Arch. Biochem. Biophys. 49 2-6
J. Chem. Soc 1954 1105-8
Известия Академии наук
Секция биологических наук
некоторые из них. и др.
и др.

46031 Есть замеч. о секции
и др. и др.

Отличие спектров ионов ClO^- и BrO^-
в растворах от спектров регидрати-
зованных катионов позволило
определить константы гидратации
по зависимости от pH. Для HCl $pK = 7,38$.

HCO

Hiff Luft m. w. | 1954

J. Phys. Chem. 58, 928

Trapsammel

x - von H₂O u. H₂O

von 200 zu 1500° K. u. m.

Luft m. w.

CA 49

1418 g

H₂O 1,9

HClO

Zimmermann G. Z.

1957

Stroug F. C.

J. A. C. S., 79, 2063 (J. Am. Chem. Soc.)

Равновесие и спектры
возникшие р-нов воды
термодинамические констан-
ты равновесия реакций
$$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$$

$$+ \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \text{и} \quad \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}_2^-(\text{aq})$$

НК

Определены спектры поглощения,
включающие в себя полное
определение спектров погло-
щения Cl_2 , HClO и Cl_3^- (а.а.)
в обл. от 2000 до 3500 Å.

Приводятся кривые для
потенциальной энергии
для Cl_2 .

I-2107

8m. 141

HOCl ($\angle$ HOCl)

1959

Гурвич Л.В., Новиков М.М.

Оптика и спектроскопия, 1959, 7, № 1,
116-117.

О валентном угле кислорода в молекуле
HOCl,

РЖХ, 1959, № 24,
84885.

50706.3797

Ch, Ph

HD0: HD3; HD2e, ONF; ON'10035
S0'160'18: H00, 2000
ON'15 CO'35; ON'1001
1965
XI 2415

Venkateswarlu K., Mariam S. Molecular force fields: bent XYZ type of molecules. "Indian J. Pure and Appl. Phys.", 1965, 3, N4, 117-119

В арх. ест.

/англ./

ВИНИТИ

843

Вф-6094-4

НОСЕ

Venkaṭeswarlu K.,
Mariam S.

1965

Proc. Indian Acad. Sci.,
Sect. A, 61, N4, 260

Средние амплитуды ко-
лебаний. Нелинейное
молекулярное типа XYZ.

● (см. НДО) III

NOCE, DOCE, NOF (cur. no. 5.) 1966

XI 1040

Fadini A.,

Z. Naturforsch., a 1966, 21(12), 2055-7.

Analytical sign determination and
evaluation of reciprocal force
constants for trigonometric functions of the

10

E	q. H.
---	-------

НОСЕ

Nagatajan G.

1966

Ind. J. Pure Appl. Phys.,
4, N6, 244

сферические

Электронные континуумы,
поперечности, средние
амплитуды колебаний и
термодинамические ф-ции
некоторых элементарных асим-
метрич. ных трехатомных
молекул.

(См. НОСЕ III)

CO ; Cl_2O ; $HOCl$ (свойства) 1966

Rockkind M.M., XI 1392
Dissent. Abstracts, 1966, B24,
(3), 785-6

10.

(CP)

CA 1968

9CL

much 871. 1964

new

7.

ysya

68922r The infrared spectrum of HOCl. R. A. Ashby (New South Wales Inst. Technol., Sydney). *J. Mol. Spectrosc.* 23(4), 439-47 (1967) (Eng). The ν_1 bands of HOCl and DOCl have been examd. under high resolution by using a vacuum, grating ir spectrometer. The following rotational consts. were detd. For HO^{35}Cl $A'' = 20.46 \pm 0.02 \text{ cm.}^{-1}$, $B'' = 0.5058 \pm 0.0012 \text{ cm.}^{-1}$, and $C'' = 0.4922 \pm 0.0012 \text{ cm.}^{-1}$; for HO^{37}Cl $A'' = 20.46 \pm 0.02 \text{ cm.}^{-1}$, and $B'' = 0.4902 \pm 0.0015 \text{ cm.}^{-1}$; for DOCl $A'' = 11.07 \pm 0.04 \text{ cm.}^{-1}$. The geometry of the HOCl mol. is $r(\text{OH}) = 0.974 \pm 0.02 \text{ \AA.}$, $r(\text{OCl}) = 1.689 \pm 0.006 \text{ \AA.}$ and $\angle \text{HOCl} = 104^\circ 47' \pm 5'$.
RCKP

A. 1964. 07. 14

НОС

ВР-Х-1552

оттиск 87

1967

10 Б185. Инфракрасный спектр HOCl . Ashby R. A.
The infrared spectrum of HOCl . «J. Molec. Spectrosc.»,
1967, 23, № 4, 439—447 (англ.)

Исследована область полосы ν_1 в ИК-спектре высоко-
го разрешения газообразных HOCl и DOCl (соответс-
венно, при 3609 и 2666 см^{-1}). Табулированы частоты P -
и R -ветвей полосы в спектре HOCl . Измерены враща-
тельные постоянные: для молекулы HOCl^{35} $A'' = 20,46 \pm$
 $\pm 0,02$, $B'' = 0,5058 \pm 0,0012$ и $C'' = 0,4922 \pm 0,0012$ см^{-1} ; для
молекулы HOCl^{37} $A'' = 20,46 \pm 0,02$, $B'' = 0,4902 \pm$
 $\pm 0,0015$ см^{-1} ; для DOCl $A'' = 11,07 \pm 0,04$ см^{-1} . Геомет-
рия молекулы HOCl : $r(\text{OH}) = 0,974 \pm 0,02$ А, $r(\text{OCl}) =$
 $= 1,689 \pm 0,006$ А, $\angle \text{HOCl} = 104^\circ 47' \pm 5^\circ$. Ю. В. К.

м. и.
структура

Х. 1968. 10

мосе

ВР-ХТ-1552

1967

7 Д319. ИК-спектр HOCl . Ashby, R. A. The infrared spectrum of HOCl . «J. Molec. Spectrosc.», 1967, 23, № 4, 439—447 (англ.)

При высоком разрешении с помощью вакуумного ИК-спектрометра с решеткой получены ν_1 -полосы HOCl и DOCl . Определены молекулярные постоянные. Геометрич. параметры молекулы следующие: $r(\text{OH}) = 0,974 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $r(\text{OC}) = 1,689 \pm 0,006 \text{ \AA}$ и $\angle \text{HOCl} = 104^\circ 47' \pm 5'$.
Библ. 5. Э. К.

871
отмеч

90. 1968. 72

H₂O, NOCl (cuvette no. 1) " 1967

Ažman A., Bohde Z., X1948

Croat. Chem. Acta, 1967, 39, 297-8.

A method for the solution of the
inverse eigenvalue problem.

6

E O

CA, 1968, 68, 526, 117200K

KOBr, KOCl (γ) IT 1362 1967
Schwager I, Arnell S.,
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89(24), 6006-8
Matrix infrared spectra of KOBr
and KOCl.

10



CA, 1968, 68, 16, 2523g

ClOH^-

14 Б231. Радикал ClOH^- . Доказательство его образования в γ -облученном гидрате хлорида бария методом ЭПР. Catton R. C., Symons M. C. R. ClOH^- radical: electron spin resonance evidence from γ -irradiated barium chloride hydrate. «Chem. Commun», 1968, № 23, 1472 (англ.)

В γ -облученном $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом ЭПР обнаружено 2 радикала. Один из них, термически менее стабильный, является ионом Cl_2^- . Др. радикал по данным ЭПР имеет состав ClH^- (I). Установлено, что наблюдаемый изотропный дублет является следствием сверхтонкого взаимодействия с протоном в I. Сделано заключение, что ClOH^- является σ -радикалом того же типа, что и V_k -центры, и что спинозная плотность у атома Cl составляет 0,4. Радикал I должен обладать такими же хим. св-вами, что и радикалы OH. Ю. Б. Шекк

X. 1969. 14

1968

ClOH-

существование
радикала
Селунов по
св-Бару OH-

(42718r) ClOH⁻ radical: electron spin resonance evidence from γ -irradiated barium chloride hydrate. Catton, R. C.; Symons, Martyn C. R. (Univ. Leicester, Leicester, Engl.). *Chem. Commun.* 1968, (23), 1472 (Eng). E.S.R. spectra of γ -irradiated BaCl₂·2H₂O and BaCl₂·2D₂O indicate the presence of Cl₂⁻ (least thermally stable) and ClOH⁻, and suggest that ClOH⁻ is a σ -radical of the same type as the V_k centers with 0.4 of the spin d. on the Cl atom. ClOH⁻ should have chem. properties similar to OH⁻. ³⁵Cl hyperfine tensors and g-values are tabulated. FBJN

C.A. 1969. 70. 10

HOCl

DOCl

 τ o ce τ o-H $\angle$ HOCl

BP-XI-218

1969

(07313x) Microwave spectrum and structure of hypochlorous acid. Lindsey, D. C.; Lister, D. G.; Millen, D. J. (Univ. Coll., London, Engl.). *J. Chem. Soc. D* 1969, (17), 950-1 (Eng). The $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ transitions were observed of HO^{35}Cl , HO^{37}Cl , DO^{35}Cl , and DO^{37}Cl by using a conventional Stark modulation spectrometer operating with samples at $\sim -20^\circ$. Hypochlorous acid was prepd. directly in the wave guide through the equil. between the H_2O (or D_2O) and Cl_2O . Measured line frequencies, line centers, and quadrupole coupling consts. are tabulated. The structure of hypochlorous acid was calcd.: $r_{\text{O-Cl}} = 1.693 \text{ \AA.}$, $r_{\text{O-H}} = 0.97 \text{ \AA.}$, and $\angle \text{HOCl} = 103^\circ$.

FBJN

C.A. 1969.

71.22

+1

18

НОСЕ
ДОСЕ

ВФ-ХІ-318

1969

8 Б325. Микроволновый спектр и структура хлорноватистой кислоты. Lindsey D. C., Lister D. G., Millen D. J. The microwave spectrum and structure of hypochlorous acid. «Chem. Commun», 1969, № 17, 950—951 (англ.)

Измерены МВ-переходы $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ четырех изотопич. разновидностей молекулы хлорноватистой к-ты HOCl^{35} (I), HOCl^{37} (II), DOCl^{35} (III) и DOCl^{37} (IV), лежащие в области 27450—29900 Мгц. Определена сумма вращательных постоянных $B+C$: для I 29842,42 для II 29323,17, для III — 27973,70, для IV 27473,14 Мгц. Приведены значения константы квадрупольного взаимодействия X_{aa} : $-X_{aa}$ I = -121,7, X_{aa} II = -96,5, X_{aa} III = -121,4, X_{aa} IV = -96,3 Мгц. Различные оценки геометрич. параметров дали следующие величины: $1,693 \leq r_{\text{O-Cl}} \leq 1,696$; $0,960 \leq r_{\text{O-H}} \leq 1,03$ А; $100^\circ \leq (\angle \text{HOCl}) \leq 103,5^\circ$.

А. Александров

м.в. спектр,
структура

Х. 1970. 8

(+1)

✗

parent E, J (H_2 , HCl , $HClO$, LiF , ¹¹⁸⁷1970
X 5023 $LiCl$, NaF , $NaCl$) " w

Drossbach P., Schmittinger P.;

Z. Naturforsch., 1970, 25a, 18-9, 1269-
1273/1970

Untersuchungen über das Verhalten
der chemischen Bindung im elektrischen Feld. IV.



14

Auker, 1971, 7572

w

HOCl

ν_2, ν_3

$\nu_3 \sim 725$,
and 739 cm^{-1}

C.A. 1972. 46. V

journey

1971

19764 Infrared spectrum of hypochlorous acid. Ashby, Richard A. (Sch. Phys. Sci., New South Wales Inst. Technol., Broadway, Aust.). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 40(8), 639-40 (Eng). The ν_2 band in the high-resolution ir spectrum of HOCl was analyzed in both *P* and *R* branches to $J \sim 40$. Mol. consts. describing the J dependence of the rotational energy could not be evaluated with high accuracy. Fundamental parameters given are: ν_2 (HO^{35}Cl) = 1239.9, (HO^{37}Cl) = 1237.7; ΔA = 1.56 for both mols. The parallel ν_2 band of HOCl was obscured by Cl_2O , but a band anal. indicates that this band is centered at ~ 725 rather than 739 cm^{-1} as previously reported.

HOCl

1971

15 B236. Об инфракрасном спектре HOCl. Ashby Richard A. On the infrared spectrum of HOCl. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 40, № 3, 639—640 (англ.)

Исследован ИК-спектр высокого разрешения HOCl в газовой фазе. Определено положение полосы $\nu_2(^oQ_1, ^oQ_2$ и oQ_3 — ветви при 1241,4, 1245,4 и 1250,1 см^{-1}) и вычислены вращательные постоянные, причем учтено присутствие в образце двух изотопозамещенных с ^{35}Cl и ^{37}Cl . Положение полосы ν_3 трудно определить точно из-за ее перекрывания с поглощением Cl_2O , а также вследствие отмеченного изотопного эффекта. Показано, что центр этой полосы должен лежать вблизи 725 см^{-1} .

Е. Разумова

X. 1972. 15

HOCl

1971

subscript,

green.

eleven

118034v Molecular dipole moments of hypochlorous acid and monochloramine from microwave spectroscopy. Lister, D. G.; Millen, Douglas L. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll. London, London, Engl.). *Trans. Faraday Soc.* 1971, 67(Pt. 3), 601-4 (Eng). Stark effect measurements have been made on the $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ transitions of HO^{35}Cl , DO^{35}Cl and $^{14}\text{NH}_2^{35}\text{Cl}$ giving mol. dipole moment (μ_a component) values 0.367 ± 0.008 , 0.412 ± 0.015 , and 1.22 ± 0.03 D, resp. RCTD

72

C.A. 1971. 74. 22



HOCl

ВФ-ХТ-838

1971

11 Д469. Микроволновый спектр, структура и постоянные электрического квадрупольного взаимодействия HOCl. Mirri A. M., Scappini F., Cazzoli G. Microwave spectrum, structure and electric quadrupole coupling constants of HOCl. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 2, 218—227 (англ.)

М. Н.

Измерены вращательные спектры пяти изотопич. образцов молекулы HOCl. Идентифицированы переходы α -типа. Определены вращательные постоянные A и B , постоянные квадрупольного взаимодействия χ_{aa} и χ_{bb} и параметры центробежного искажения D_f и D_{fk} . Приведены структурные параметры. Г. П.

Ф. 1971. 11Д

HOCl

BP-17-838

1971

148798q Microwave spectrum, structure, and electric quadrupole coupling constants of hypochlorous acid. Mirri, Anna M.; Scappini, F.; Cazzoli, G. (Lab. Spettrosc. Mol., Cons. Naz. Ric., Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 38(2), 218-27 (Eng). The rotational "a" type spectra of $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$, $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$, $\text{D}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$, $\text{D}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$, and $\text{D}^{18}\text{O}^{35}\text{Cl}$ were measured. The rotational consts. B and C and the quadrupole coupling consts. χ_{aa} and χ_{bb} were obtained for each isotopic species. The values of D_J and D_{JK} for $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ were also detd. from centrifugal distortion anal. of the spectrum. The following values of the structural parameters were obtained: $r_{\text{OH}} = 0.959 \pm 0.005 \text{ \AA}$ from I_a and I_b , $r_{\text{OH}} = 0.975 \pm 0.003 \text{ \AA}$ from I_b and I_c , $r_{\text{OCl}} = 1.689_5 \pm 0.003_5 \text{ \AA}$, and $\angle \text{HOCl} = 102^\circ 29' \pm 27'$. The double-bond character of the O—Cl bond was evaluated to be $1.6 \pm 0.5\%$. RCKP

+1



C.A. 1971. 74. 26.

ClO_m^{n-} ; BrO_m^{n-} ; IO_m^{n-} ; SO_m^{n-} ; SeO_m^{n-} ; TeO_m^{n-}
 NO_m^{n-} ; PO_m^{n-} ; AsO_m^{n-} ; CO_m^{n-} ; SiO_m^{n-} ; BO_m^{n-} ;
 HClO ; ClOH ; HClO_2 ; ClO_2H ; HClO_3 ; ClO_3H ;
 HBrO ; BrOH (I, Ae) XI 3037

Besch. p. 8., "Jon" (Esp),
 1972, 32, N368, 153, 154, 157

1972 32 153 154 157

20

НОС

1971

24 Б326. Микроволновый спектр, структура и постоянные электрического квадрупольного взаимодействия молекулы HOCl . Mirri A. M., Scappini F., Cazzoli G. Microwave spectrum, structure and electric quadrupole coupling constants of HOCl . «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 2, 218—227 (англ.)

Исследованы МВ-спектры 5 изотопич. разновидностей молекулы HOCl в основном колебательном состоянии. Идентифицирована квадрупольная СТС переходов $1_{11}-2_{12}$ и $1_{10}-2_{11}$ всех молекул. Анализ спектров выполнен в приближении симм. волчка с учетом центробежного искажения 2-го порядка. Определены вращательные постоянные B , C , постоянные квадрупольного взаимодействия χ_{aa} , χ_{bb} ядра Cl и постоянные центробежного искажения D_I и D_{IK} . Для $\text{HO}^{16}\text{Cl}^{35}$ получено: $B=15117,50$, $C=14725,04$, $\chi_{aa}=121,91$, $\chi_{bb}=59,61$, $D_I=0,0267$, $D_{IK}=1,251$ Мгц. Из значений B и C методом Крейчмана вычислены структурные параметры HOCl : $\text{OH}=0,975$, $\text{OCl}=1,689\text{A}$, $\text{HOCl}=102^\circ 29'$. М. Р. Алиев

838

11-1

29-11

М.В.-
спектр
гем.
сп-ра

X. 1971. 24

1972

Носе

м.п.

Отчет по научно-иссл. работе
ИВТАН СССР, 1972 г.

Средственно мол. ност. и термо-
динамические свойства веществ.

Uo, M. n. (FCl, HOCl, NH₂Cl,
CH₃Cl)

1973

XI-3752

Bendazzoli G. L., Lister D. G., Palmi-
eri P.,

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, Part 2,
69, n6, 791-797 (aur.).

SCF-MO calculations of some molecular
properties of the isoelectronic series FCl,
HOCl, NH₂Cl and CH₃Cl.

Pr. 973, 1973, 120227

10

(9)

НОС

Nakatsuyi Hiroshi

1973

геометр.
структ.

"J. Amer. Chem. Soc"

1973, 95, N2, 354-61.

"форма молекул в основе
и возб. состояниях.

(ср Bell₂; III)

31101.7244
Ch, TE

ClOH⁻
енект 29862

1973

1327

Jayson C.G., Parsons B.J., Swallow A.J.
Some simple, highly reactive, inorganic
chlorine derivatives in aqueous solution.
Their formation using pulses of radiation
and their role in the mechanism of the
Fricke dosimeter.

"J.Chem.Soc.Faraday Trans.", 1973, Part
I, 69, N 9, 1597-1607 (англ.)

968 969

988

0995

ДИКВИНИТИ

Chem. Soc. (HO₂, HOF, HOCl, HOBr, HOI, 1974
HCN, HCP, HNC, HNSi, HNGe, HBD, HCO,
HNO) Ogilvie J.F., 814387^{11,13,14,15}.

Can. J. Spectrosc., 1974, 19 | 16, 171-177 (cont.)

Force constants of triatomic molecules
and Radicals.

Pr. Kh., 1975, 16584

10

(P) 10

CL-OH

ST. 4824

1975

Kerr J. A., et al.

Handbook Chem. Phys.,
55th Ed., 1974-75.

(Do)

60531.4393

Ch, Ph, TC

и.к., раман спект 1976
31603
HClO₄; DClO₄ # 4573196

Karelin A.I., Grigorovich Z.I.

Vibrational spectra of perchloric acid.

II. Modifications and phase transitions
of solid HClO₄ and DClO₄. "Spectrochim.
acta", 1976, A32, N 4, 851-857 (англ.)

598:603 6 2 1

0635 лнк ВИНТИ

1976

HOCL

Zemlyanikhina I. Ya.

см. посм.
м.п.

Texty Dokl. - Simp. Mol.
Spektrusk. Vys. Sverkhvys.
Razresheniya, 3rd 1976,
35-7 (Rus)

см. HOF-III

HDCe

Adams A.B.

1977

"J. Electron Spectrosc. and
Relat. Phenom.", 1977,
10, N3, 247-258.

Кб. мех.
парелл.

(м. Hce) III

HOCl

1977

88: 67326w AB initio CI study of the stability and electronic spectrum of the HOCl molecule. Hirsch, Gerhard; Bruna, Pablo J.; Peyerimhoff, Sigrid D.; Buenker, Robert J. (Inst. Phys. Chem., Univ. Bonn, Bonn, Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1977, 52(3), 442-8 (Eng). The characteristics of the HOCl mol. and its various disson. products were investigated with the help of the ab initio multi-ref. double excitation CI method; the HOCl dipole moment as well as the structural data for the isomeric HClO species were also calcd. The results obtained for the vertical spectrum of HOCl suggest that a feature obsd. exptl. at 3.87 eV does not correspond to a bona fide HOCl transition; the calens. indicate further that all low-lying excited states of this mol. are unstable relative to disson. into $\text{OH}(^2\Pi) + \text{Cl}(^2P)$. The enthalpy of reaction for the process $\text{O}(^3P) + \text{HCl}(^1\Sigma^+) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi) + \text{Cl}(^2P)$ is +3.6 kcal/mol (exptl. +1.0 kcal/mol) and the heat of formation of HOCl is estd. to be -19.2 ± 3.9 kcal/mol.

KB. Mex.
factor

Li. N;

C.A. 1978, 88, 110

⑦ HOCl (pH)

НОСЕ

1977

12 В27. Неэмпирическое исследование стабильности и электронного спектра молекулы HOCl методом конфигурационного взаимодействия. Mitsch G., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. Ab initio CI study of the stability and electronic spectrum of the HOCl molecule. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 52, № 3, 422—448 (англ.)

Проведено неэмпирич. исследование основного и ряда низлежащих возбужденных состояний молекулы HOCl . Расчет выполнен методом конфигурац. взаимодействия с учетом 2500—3000 двукратно возбужденных конфигураций, отбираемых по величине их вкладов в основные две — пять конфигураций. Полученные результаты используются далее для экстраполяции значений энергии на предельное значение, отвечающее нескольким сотням тысяч конфигураций. Для всех атомов использован базис сгруппированных декартовых гауссовых орбиталей s - и p -типов; кроме того, в ряде расчетов этот базис был дополнен орбиталями d -типа на атомах O и Cl , либо набором s , p - и d -орбиталей на центре связи OCl , включавшем диффузные орбита-

Электронный
спектр.

ж, 1978, № 12

ли для описания ридберговских состояний, либо всем указанным набором дополнительно орбиталей. Расчет выполнен при фиксированной равновесной геометрии основного состояния молекулы. Рассчитаны также молекулы OH , OCl , HCl при соответствующих равновесных расстояниях и атомы H , O , Cl . Определены энергии диссоциации HOCl на фрагменты, теплота ее образования и энтальпия процесса $\text{O}(^3P) + \text{HCl}(^1\Sigma^+) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi) + \text{Cl}(^2P)$. Отмечено, что все низколежащие возбужденные состояния молекулы HOCl нестабильны в отношении диссоциации системы на $\text{OH}(^2\Pi)$ и $\text{Cl}(^2P)$.



Носе

1977

расчет E_i ,
полюсности
э. спектра

6 Д227. Исследование стабильности и электронного спектра молекулы HOCl неэмпирическим методом с учетом конфигурационного взаимодействия. Hirsch Gerhard, Bruna Pablo J., Peyerimhoff Sigrud D., Buenker Robert J. Ab initio CI study of the stability and electronic spectrum of the HOCl molecule. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 52; № 3, 442—448 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в 4 базисах сгруппированных гауссовских ф-ций, содержащих поляризационные ф-ции, центрированные на связях, и ридберговские ф-ции, с учетом взаимодействия большого числа конфигураций исследовано электронное строение HOCl (1). Приведены полные и орбитальные энергии, энергии вертикальных переходов. Дипольный момент найден равным 1,633 ед. Дебая (эксперим. значение $1,3 \pm 0,3$). Равновесная геометрия для

Ф: 1943, №

основного состояния отвечает электронной конфигурации $1A (10a')^2(3a'')^2$, причем при переходе в возбужденные состояния валентный угол должен возрасти. На основании полученных результатов сделан вывод, что наблюдаемая в эксперим. спектре полоса при 3,87 эв не отвечает переходу в I, т. к. все низлежащие возбужденные состояния I не стабильны по отношению к диссоциации на $OH(^2\Pi) + Cl(^2P)$. Энтальпия реакции $O(^3P) + HCl(^1\Sigma^+) \rightarrow OH(^2\Pi) + Cl(^2P)$ оценена в 3,6 ккал/моль (эксперим. значение 1,0) и энтальпия образования I найдена равной $-19,2 \pm 3,9$ ккал/моль (эксперим. оценка -22 ± 3).

В. Л. Лебедев



Ное

сммссс 5792

1974

модусы
и

Shimanoeki T.

J. Phys. Chem. and Ref. Data,
1977, C, 995-1102.

HClO

1977

Wallmeir H, et al.

paper E "17. Hauptversammlung. Ges.
Dtsch. Chem., München 1977"
Frankfurt/M., s. a.

ca. $H_3PO-III$

1978

Dmucca 6010

HOCl

FOCl

Cl₂O

("Y")

kb. accx.
factor

88: 126644y Prediction of large corrections to Koopmans' theorem and the ab initio vertical ionization potentials of HOCl, FOCl and chlorine oxide (Cl₂O). Chong, Delano P.; Herring, F. G.; Takahata, Yuuzi (Dep. Chem., Univ. British Columbia, Vancouver, B. C.). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1978, 13(1), 39-47 (Eng). A low-lying σ virtual orbital (together with an occupied σ orbital with not too low an energy) is predicted to lead to large corrections to Koopmans' vertical ionization potentials for π -ionizations, and vice versa. The basis for such a "rule of thumb" is clarified. The prediction is consistent with earlier calcs. on F₂O and HOF and with present results on Cl₂O, HOCl, and FOCl.

+2

☒



C.A., 1978, 88 N18

Носе

14 Б44. Большие поправки к теореме Купменса и эмпирический расчет потенциалов ионизации для HOCl , FOCl и Cl_2O . Chong D. P., Herring F. G., Takahata Y. Prediction of large corrections to Koopmans' theorem and the ab initio vertical ionization potentials of HOCl , FOCl and Cl_2O . «J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1978; 13, № 1, 39—47 (англ.)

Показано, что наличие в молекулах HOCl , FOCl и Cl_2O (также как и в изученных ранее F_2O и HOF) низлежащих виртуальных σ -орбиталей приводит к большим поправкам к теореме Купменса для потенциалов ионизации (ПИ) с π -уровней. Такая же ситуация справедлива и для ПИ с σ -уровней. Вычисленные в рамках теории возмущений 2-го и 3-го порядков поправки к теореме Купменса улучшают значения вертикальных ПИ для молекулы Cl_2O в среднем на 1,0—1,5 эв. Для остальных систем вычисленные т. обр. значения ПИ

имеют предсказательный характер. Приведены полученные недавно данные по фотоэлектронному спектру молекулы HOCl , к-рые находятся в полном согласии с предсказаниями теории.

С. П. Долин

У. (кв. мех. расчет)



Х. 1948, N 14

симметрия σ σ σ

1978

HOCl

FOCl

Cl_2O

(y)

(+2) $\square$

7 Д193. Предсказание больших поправок к теореме Купманса и неэмпирические вертикальные потенциалы ионизации HOCl, FOCl и Cl_2O . Chong Delano P., Herring F. G., Takahata Yuuzi. Prediction of large corrections to Koopmans' theorem and the ab initio vertical ionization potentials of HOCl, FOCl and Cl_2O . «J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1978, 13, № 1, 39—47 (англ.)

Для молекул HClO, FOCl и Cl_2O в 3-м порядке теории возмущений Рэлея—Шрёдингера вычислены поправки к вертикальным потенциалам ионизации (ВПИ), полученным с помощью теоремы Купманса. Показано, что так же, как и в случае рассмотренных ранее трехатомных молекул F_2O и HOF (Chong D. P. «J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.», 1975, 7, 445), наличие низлежащих виртуальных орбиталей σ -симметрии приводит к появлению больших поправок к рассчитанным по теореме Купманса ВПИ π -дублетных состояний и наоборот. Вычисленные ВПИ хорошо согласуются со значениями, полученными из фотоэлектронных спектров.

О. С.

Ф, 1978, № 4

HOCl

NH₂Cl

omni 6518a)

1948

photoelectron
spectra,
comp. pt.

89: 33828s The photoelectron spectra of the isoelectronic molecules hypochlorous acid HOCl and chloramine NH₂Cl. Colbourne, D.; Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Westwood, N. P. C. (Dep. Chem., Univ. British Columbia, Vancouver, B. C.). J. Chem. Phys. 1978, 68(8), 3574-80 (Eng). The He I photoelectron spectra of HOCl NH₂Cl were measured and interpreted. HOCl exists in the presence of a large excess of H₂O, but 4 ionization potentials are obtained, in good agreement with recent calcs. involving perturbation corrections to Koopmans' theorem. NH₂Cl obtained in quant. yield has 3 ionization potentials. The ground ionic state is probably planar as is the case of the NH₃⁺ ion.

(+1) A



C. A., 1948, 89, NY

оттиски 6518a)

1978

HOCl
NH₂Cl

γ; ν_i

фотозл.
спектр

(+1) ☒

2.1078, N21

21. 109. Фотоэлектронные спектры изоэлектронных молекул хлорной кислоты HOCl и хлорамина NH₂Cl. Corbourn D., Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C. The photoelectron spectra of the isoelectronic molecules hypochlorous acid HOCl and chloramine NH₂Cl. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 8, 3574—3580 (англ.).

Измерены фотоэлектронные спектры (ФС), возбужденные излучением He-I HOCl (I) и NH₂Cl (II). Анализ ФС паров I обнаружил значит. кол-ва H₂O, однако авторам удалось выделить 4 ионизац. полосы (ИП), к-рые на основании проведенных ранее неэмпирич. расчетов отнесены ионизации I. Две первых ИП I обнаруживают развитую колебательную структуру с интервалами: 1-й ИП 830 см⁻¹; 2-й 700 см⁻¹ и 1250 см⁻¹. Даны след. отнесения электронных состояний катион-радикала I (1-я цифра—потенциал иониза-

ции .ПН) в эв): 11,22 $^2A''$, 12,27 $^2A'$, 14,6 $^2A''$, 15,6 $^2A'$. Развитая колебательная структура наблюдаемая для всех ИП I свидетельствует, что молекула I изогнута во всех наблюдаемых ионных состояниях. Получены след. значения орбитальных ПН II (в скобках приведены колебательные частоты в см^{-1}): 10,52 (760), 11,92 (580, 970, 3040), 13,50 (450), 15,72 и 17,50). Анализ формы первой ИП II свидетельствует о том, что в основном состоянии катион-радикал, по-видимому, является плоским. В. Фаустов



1978

HOCl
NH₂Cl

фотоэлектр.
спектр

(71) X

ар. 1979, № 1

1 Д310. Фотоэлектронные спектры изоэлектронных молекул HOCl и NH₂Cl. Colbourne D., Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C. The photoelectron spectra of the isoelectronic molecules hypochlorous acid HOCl and chloramine NH₂Cl. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 8, 3574—3580 (англ.)

Получены HeI- и NeI-фотоэлектронные спектры HOCl (I) и NH₂Cl (II). Вертикальные потенциалы ионизации I, II равны (в эв): I — 11,22; 12,27; 14,6; 15,6; II — 10,52; 11,92; 13,50; 15,72; 17,20; 20,4. Обнаружена колебательная структура: в первой фотоэлектронной полосе I и II — 830 и 760 см⁻¹; во второй полосе I и II — 700, 1250 и 580, 970, 3040 см⁻¹ соответственно; в третьей полосе II — 450 см⁻¹. Фотоэлектронные спектры I, II интерпретированы путем анализа колебательной структуры полос и сравнения с фотоэлектронными спектрами родственных соединений. Установлено, что молекулярный ион I во всех состояниях имеет изогнутую форму, а ион II имеет плоскую конфигурацию в основном состоянии. Библ. 66. Ю. В. Чижов

HOCl

1978

фотодис-
социация

8 Д222. Теоретическое изучение фотодиссоциации HOCl. Jaffe R. L., Langhoff S. R. Theoretical study of the photodissociation of HOCl. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 4, 1638—1648 (англ.)

С целью приложения в химии стратосферы проведен расчет молекулы HOCl методом ССП КВ. Применялся пакет программ ГАУССИАН-70 с двумя наборами ба-



ф. 1978, № 8

зисных ф-ций: двойной экспоненц. базис (I) и I+поляризованные ф-ции. Точность вычислений подтверждается хорошим воспроизведением эксперим. геометрии молекулы в основном состоянии. Были рассчитаны некоторые разрезы потенциальных поверхностей основного, 2-х возбужденных синглетных и 2-х триплетных состояний, а также дипольные моменты разрешенных переходов и спектр поглощения молекулы в области от 200 до 400 нм. Для вертикальных энергий возбуждения нижних синглетных (1)¹A'' и (2)¹A' состояний получены значения 4,50 и 5,66 эв. Теоретич. спектр поглощения HOCl имеет один пик в области 220 нм, соответствующий диссоциации молекулы на Cl и OH. Последний факт установлен на основании анализа топографии потенциальных поверхностей возбужденных синглетных состояний. В области 300—500 нм молекула не имеет значительного поглощения и поэтому должна быть стабильна относительно фотодиссоциации в стратосфере. Обсуждается роль HOCl как резервуара стратосферного хлора. Библ. 41.

Е. П. Смирнов

Носсе

1978

18 Б1282. Теоретическое изучение фотодиссоциации HOCl . Jaffe R. L., Langhoff S. R. Theoretical study of the photodissociation of HOCl . «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 4, 1638—1648 (англ.)

Проведено теоретич. исследование фотодиссоциации (ФД) паров HOCl , целью к-рого является определение сечений поглощения света в зависимости от длины волны в области 200—481 нм и нахождение продуктов ФД. На основе волновых ф-ций, вычисленных с учетом конфигурационного взаимодействия, определены структуры и энергии основного и низших электронно-возбужденных состояний. Вычисленная равновесная геометрия основного электронного состояния HOCl $[(1)^1A']$ хорошо согласуется с эксперим. данными. Вертикальные энергии возбуждения в два низшие возбужденные синглетные состояния $(1)^1A''$ и $(2)^1A'$ найдены равными 4,50 и 5,66 эв соотв. Дипольный момент электронного перехода в состояние $(2)^1A'$ более чем в 10 раз выше момента перехода в состояние $(1)^1A''$. Спектр поглощения паров HOCl , полученный расчетом на основе вычисленных неэмпирич. методом МО потенциальных энер.

сущий
поиск
фото-/
диссоц.

2-1978, № 18

гий и моментов перехода, обнаружил один максимум при 220 нм с коэф. экстинкции 123 л/моль·см. На основе анализа топографии поверхностей потенциальной энергии для состояний (1) $^1A''$ и (2) $^1A'$ сделан вывод, что из всех энергетически возможных процессов ФД: $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{O}(^3P_g) + \text{HCl}(X^1\Sigma^+)$ ($\lambda < 481$ нм); $\rightarrow \text{Cl}(^2P_u) + \text{OH}(X^2\Pi)$ ($\lambda < 473$ нм); $\rightarrow \text{H}(^2S_g) + \text{ClO}(X^2\Pi)$ ($\lambda < 291$ нм); $\rightarrow \text{O}(^1D_g) + \text{HCl}(X^1\Sigma^+)$ ($\lambda < 272$ нм) может происходить только ФД на $\text{Cl} + \text{OH}$. Поскольку HOCl не поглощает света в области 300—500 нм, сделан вывод, что HOCl должен быть стабильным по отношению к ФД в условиях земной стратосферы, т. к. на высотах ниже 50 км солнечное излучение $\lambda < 300$ нм сильно ослаблено из-за поглощения в озоновом слое. Это показывает, что HOCl , возникающая в процессах $\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$ или $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$, может служить резервуаром хлора, присутствующего в стратосфере.

В. Е. Скурат

1978

СНД

Lovas F. J.

М.И.

J. Phys. and Chem. Ref.

Data, 1978, 7 (4), 1445-
-1750.

Таблицы и. в. энергий.

II Термодинамические свойства.

НОСС

Оттиски 7282

1978

5 Д382. УФ-спектр молекул HOCl . Molina Luisa T., Molina Mario J. Ultraviolet spectrum of HOCl . «J. Phys. Chem.», 1978, 82, № 22, 2410—2414 (англ.)

В области 200—450 нм. получены спектры поглощения смеси паров Cl_2O и H_2O при полном давл. ~15 мм.

рт. ст. и различных парциальных давлениях компонентов. Найден режим предварительной обработки стеклянной кюветы, позволяющий добиться равновесных условий в смеси в течение нескольких часов. По результатам измерений вычислено значение константы равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O} - \text{HOCl}$ ($K \sim 0,25$) и определены сечения фотопоглощения молекул HOCl в исследованной спектральной области. Обсуждено влияние примесей на эксперим. результаты. Рассчитана спектральная зависимость скорости фотодиссоциации молекул HOCl в стратосфере. Показано, что молекулы HOCl не оказывают существенного влияния на конц-ию хлора в атмосфере Земли. Библ. 23. М. Т.

У.Ф.

Спектр

137-11-6371

9.107915

HOCl

спектр
89-11-6211

9 Б137. УФ-спектр HOCl. Molina Luisa T., Molina Mario J. Ultraviolet spectrum of HOCl. «J. Phys. Chem.» 1963, 82, № 22, 2410—2414 (англ.)

Изучены спектры поглощения газовых смесей Cl_2O — H_2O —HOCl в области 200—450 нм при различных соотношениях H_2O и Cl_2O . Рассмотрены вероятные механизмы образования и разложения HOCl и сделан вы-

вод, что основное его кол-во образуется при реакции $\text{HO}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$. Рассчитана константа равновесия K_{eq} системы $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} = 2\text{HOCl}$ и константа фотодиссоциации HOCl. Найдено, что при комн. темп. $K_{eq} \approx 0,25$, чему соответствует $\Delta H_f^0(\text{HOCl}) \approx -18,0$ ккал/моль. Проведен ряд спец. измерений, включающих влияние примесей на полученные результаты. Основываясь на измеренных сечениях поглощения HOCl рассчитана скорость ее фотодиссоциации в стратосфере. Время жизни HOCl составляет около 30 мин. и отношение HOCl/ClO меньше 0,5, что указывает на незначительность роли HOCl как резерва инертного хлора в атмосфере.

Л. В. Серебrenников

1963
7282
omms

2.1049,19

HOCl

omnuck 7282

1948

89: 207096u Ultraviolet spectrum of hypochlorous acid. Molina, Luisa T.; Molina, Mario J. (Dep. Chem., Univ. California, Irvine, Calif.). *J. Phys. Chem.* 1978, 82(22), 2410-14 (Eng). Gas-phase spectra of equil. $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}-\text{HOCl}$ mixts. were measured between 200 and 450 nm. The absorbances of mixts. prepd. with different amts. of Cl_2O and H_2O yield a value of ~ 0.25 for the equil. const. K_{eq} . Measurements of the spectra of aq. HOCl solns. give results similar to those in the gas phase. The HOCl lifetime against photodissoen. in the stratosphere is estd. to be ~ 30 min. This no. is quite insensitive to the value of K_{eq} due to the near isosbestic behavior of $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}-\text{HOCl}$ mixts. in the 320-390-nm wavelength region. HOCl will not play a significant role as an inert Cl reservoir in the stratosphere.

y. y.
enckip

BP-XI-6317

C.A. 1948, 89, N24

НОС

ommuch 8146

1979

Botshurina P.

новизн.
номеру.
Экз. кат.
и.т.д.

Chem. Phys., 1979, 40
(1-2), 33-44.

(см. H₂O; III)

HOCl
HClO

(У) молек.
геометр.
кв. иск.
расчет.

(+) HOCl⁺ (24)
□
х. 1980 № 1

1 B20. Неэмпирические расчеты методами ССП и КВ основного и низколежащих валентных и ридберговых возбужденных состояний HOCl и HClO при линейных и изогнутых ядерных конформациях. Grupo Pablo J., Hirsch Gerhard, Peyerimhoff Sigrid D., Buenker Robert J. Ab initio SCF and CI calculations for ground and low-lying valence and Rydberg excited states of HOCl and HClO in linear and bent nuclear conformations. «Can. J. Chem.», 1979, 57, № 14, 1839—1851 (англ.; рез. франц.)

Рассчитаны поверхности потенциальной энергии основного, а также возбужденных валентных и ридберговых состояний молекулы HOCl, а также иона HOCl⁺. Основная часть результатов получена в приближении самосогласованного поля (ССП), однако, важные точки поверхностей рассчитывались также в приближении конфигурац. взаимодействия (КВ) с тщательным отбором конфигурацией и с экстраполяцией по энергии. Использован базис двухэкспонентных гауссовых ф-ций, дополненный поляризац. и связевыми орбиталями. Рассчитанные равновесные геометрич. параметры более устойчивой формы HOCl для основного состояния хо-

1979

8375

изм. и

рошо согласуются с эксперим. данными. Найдено, что переход $\text{HClO} \rightarrow \text{HOCl}$ в основном, состоянии осуществляется без заметного активац. барьера. Однако, для нек-рых возбужденных состояний барьер является значительным. Энергии антисвязывающих МО π^* - и σ^* -типа ниже в HClO , чем в HOCl , в то время как для связывающих МО характерно обратное. Вследствие этого, энергии вертикальных переходов в HClO меньше, чем в HOCl . Исследованы сечения поверхностей, соотв-щих возможным фрагментациям системы на OH , Cl , H , ClO , HCl , $\text{O}(^3P, ^1D)$. Для основного и четырех низших возбужденных состояний (с занятыми МО σ^* -типа) прослежены однозначные соотношения между энергиями всей системы и ее частей. Возбужденные состояния $^3, ^1A'$ и $^3, ^1A''$ характеризуются отталкивательными поверхностями по отношению к $\text{OH}(^2P) + \text{Cl}(^2P)$. Отмечено, что диссоциация на $\text{OH} + \text{Cl}$ должна превалировать над диссоциацией на $\text{OCl} + \text{H}$ или $\text{O} + \text{HCl}$. Рассчитаны вертикальные потенциалы ионизации HOCl^+ в HClO , а также теплота образования иона HOCl^+ в

А. В. Немухин

ommu 8375

1949

HOCl

HOClO
HOCl⁺Kb. alk.
fact:

(71) X

P.A. 1949 2/18

91: 146237h Ab initio SCF and CI calculations for ground and low-lying valence and Rydberg excited states of hydrogen-oxygen-chlorine and hydrogen-chlorine-oxygen in linear and bent nuclear conformations. Bruna, Pablo J.; Hirsch, Gerhard; Peyerimhoff, Sigrid D.; Buenker, Robert J. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, Fed. Rep. Ger.). *Can. J. Chem.* 1979, 57(14), 1839-51 (Eng). Potential curves are reported for the ground and various valence and Rydberg excited states of HOCl and HClO using ab initio SCF and CI methods. The states of HOCl are generally favored over their counterparts in HClO, but the calcns. indicate that small barriers nevertheless exist for angular interconversion between at least some pairs of such states; they also show that dissocn. processes involving ClO bond breaking are universally favored for both HOCl and HClO. Addn. calcns. for the ions were also carried out, from which the heat of formation of HOCl⁺ is calcd. (237. kcal/mol) and it is pointed out that a previous est. for the corresponding HOCl quantity has subsequently been substantiated by expt.; the relative energies of the first 4 states of HOCl⁺ are in good agreement with expt. as well.

Носсе

(2i)

19-43

23 Б893. Константа равновесия газофазной реакции $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$ и ультрафиолетовый спектр HOCl . Knauth H.-D., Alberti H., Clausen H. Equilibrium constant of the gas reaction $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HOCl}$ and the ultraviolet spectrum of HOCl . «J. Phys. Chem.», 1979, 83, № 12, 1604—1612 (англ.)

Методом УФ-спектрофотометрии исследовано равновесие в газофазной системе Cl_2O (I) + H_2O (II) = 2HOCl (III). Измерения проводились при 333°K в спектральном интервале 200—500 нм. Начальные концентрации I составляли $(0,4-10) \cdot 10^{-4}$ М/л; концентрации всегда находящихся в избытке паров II варьировались от 8 до $59 \cdot 10^{-4}$ М, общее давл. смеси доводилось до 600 мм при добавлении инертного газа (N_2). Установлено, что смесь особоочистых компонентов I, II и III термически весьма стабильна; основной р-цией разложения является распад I с образованием промежут. соединения ClO_2 (IV) и конечного продукта Cl_2 , причем $(d[\text{IV}]/dt)/[\text{I}] \simeq 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ и $(d[\text{Cl}_2]/dt)/[\text{I}] \simeq 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$. В УФ-спектре поглощения смеси определены изобестич. точки при длинах волны 214, 233, 335 и 380 нм. По методу наименьших квадратов опре-

2-1643/123

делены молярные коэф. экстинкции III при различных длинах волн и константа равновесия, составляющая $0,132 \pm 0,008$. Полученный спектр поглощения III, заметно отличающийся от более ранних эксперим. результатов, имеет полосы поглощения с максим. при 240

и около 310 нм (величины молярных коэф. поглощения 58,4 и 16,3 л/моль·см соотв.). Поскольку известно, что равновесие в исследованной системе зависит от состояния стенки сосуда, то полученная константа скорости прямой р-ции $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек рассматривается как верхняя граница константы скорости гомог. процесса.

А. Б. Мазалецкий



omnick 8758

1979

HOCl

HO₂

Кб. леек,
факет

и, сфуктура

① 17

C.A. 1979, 9, 122

91:184296j An ab initio investigation of the structure, vibrational frequencies, and intensities of perhydroxyl radical and hypochlorous acid. Komornicki, Andrew; Jaffe, Richard L. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(5), 2150-5 (Eng). The IR spectral intensities for HOCl and HO₂ were calcd. using a new ab initio technique. Theor. results for the geometries, vibrational frequencies, and the dipole moments of these species are also reported. All of the calcs. were performed at the SCF level using near Hartree-Fock quality basis sets. The results for the mol. geometries and the vibrational frequencies are in good agreement with available exptl. data. The computed intensities are accurate to at least 50%. The results should be helpful in attempts to det. the stratospheric abundance of HOCl and HO₂ by in situ IR spectroscopic measurements.

HOSe
HOBr
HOJ

5128 и 8215

расчет E_i
равновесн.
структ.

(+2) X

9.10.79, 11.10

10 D227. Аналитические потенциалы для трехатомных молекул, полученные на основе спектроскопических данных. V. Применение к HOX ($X=F, Cl, Br, J$). Murrell J. N., Carter S., Mills I. M., Cu-est M. F. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. V. Application to HOX ($X=F, Cl, Br, J$). «Mol. Phys.», 1979, 37, № 4, 1199—1222 (англ.)

Методом, описанным ранее (Sorbie K. S., et al., «Molec. Phys.», 1975, 29, 1387), получены аналитич. ф-ции потенц. энергии для трехатомных молекул HOX ($X=F, Cl, Br, J$). Для системы HOF на поверхности потенц. энергии (ППЭ) обнаружены три минимума, соответствующие изогнутой HOF (равновесная конфигурация), изогнутой HFO и линейной OHF-структурам. Рассчитаны энергии первых 25 колебательных уровней систем с водородными связями $O \dots HF$ и $O \dots DF$. Обсуждаются относит. энергии различных конформаций и продукты диссоциации молекулы OHF. Система HOF изучена также путем проведения неэмпирич. расчетов в приближении ССП и методом КВ в двух вариантах. Рассмотрены: молекула HOF вблизи равновесной геометрии, изомер с водородной связью $O \dots HF$ и изомер $HF \dots O$. Сопоставлены энергетические и геометрич.

характеристики метастабильных изомеров — изогнутого HFO и линейного OHF , полученные с помощью аналитич. потенциала и в неэмпирич. расчетах. Аналитич. потенциал позволил правильно предсказать наличие и оценить форму и энергии обоих «метастабильных» минимумов на ППЭ HOF . ППЭ системы HOCI характеризуется седловой точкой, соответствующей структуре $\text{O} \dots \text{HCl}$, и минимумом, соответствующим метастабильному изомеру HClO . ППЭ HOBr и HOI , кроме относящихся к равновесным геометриям, дополнительных минимумов не имеют. Ч. IV см. Murrell J. N., Carter S., Varandas A. I. C., «Molec. Phys.», 1978, 35, 1325.

О. В. Сизова

HOC

1949

Namasivayam R. et al.

Am. nov.

Z. Naturforsch., 1949, A34,
N 6, 716-20.

Am. NSF-III

Носе

1979

8 Б202. Определение константы равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$ методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Niki H., Maker P. D., Savage C. M., Breitenbach L. P. Fourier transform IR spectroscopic determination of the equilibrium constant for $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 66, № 2, 325—328 (англ.)

Система
№ 7.11.113.

С помощью ИК-системы с фурье-преобразованием на базе быстросканирующего интерферометра высокого разрешения с низкотемпературным Ge—Si детектором измерены спектры ($450\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) поглощения в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$. Из равновесных концентраций компонент смеси ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 10\text{ мм}$, $p_{\text{Cl}_2\text{O}} \leq 140\text{ мм}$, $p_{\text{HOCl}} < 4\text{ мм}$), определенных по интенсивности соотв-щих по-

Х. 1980 № 8

лос в спектрах, определена величина константы равновесия $K = (6,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$ ($T = 295 \pm 3$ К). Интегральные интенсивности полос ν_2 (~ 1240 см $^{-1}$) и ν_3 (~ 740 см $^{-1}$) НОСІ составляют соотв. 265 и 45 см $^{-2}$ /атм (ошибка $\pm 5\%$). Оценены термодинамич. параметры образования НОСІ ΔH° и ΔG° ($-17,9$ и $-14,9$ ккал/моль). При более высоких парц. давл. паров воды (> 10 мм) в спектрах наблюдались еще две полосы — 785 и 3450 см $^{-1}$, к-рые, как предполагают, принадлежат аддукту НОСІ · Н $_2$ О.

В. М. Ковба

HOCL [number 8094] 1979

Su Fu, Calvert J. G.
etal.

U.K.

chemists.

ii

J. Phys. Chem., 1979,
83 (8), 912-20.

A Fourier Transform Infrared
Kinetic Study...

HClO

Wallmeier H., et al 1979

J. Am. Chem. Soc., 1979,
101(11), 2804-14.

(Кв. мех.
распредел.)

● (с H_3NO ; III)

Нос

(5 Б226) Инфракрасный спектр высокого разрешения
 олосы ν_1 HOCl. Wells J. S., Sams R. L., Laffer-
 ty W. J. The High resolution infrared spectrum of the
 ν_1 band of HOCl. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 77, № 3,
 349—364 (англ.)

Измерена вращательная структура полос ν_1 молекул
 HO^{35}Cl и HO^{37}Cl с высоким разрешением ($0,03 \text{ см}^{-1}$).
 Около 650 линий отнесено к HO^{35}Cl , из них 100 линий
 отнесено к переходам А-типа гибридной полосы ν_1 . К
 HO^{37}Cl отнесено около 400 линий, из них 70 — к пере-
 дам А-типа. Полученные данные аппроксимированы с ис-
 пользованием гамильтониана Уотсона. Определены спек-
 троскопич. постоянные HO^{35}Cl и HO^{37}Cl в основном и воз-
 бужденном состояниях. Для HO^{35}Cl получено (в см^{-1}):
 $A''=20,463547(62)$, $B''=0,504296(12)$, $C''=0,491146(12)$,
 $\Delta_K''=0,43486(40) \times 10^{-2}$, $\Delta_{IK}''=0,41791(77) \times 10^{-4}$,
 $\Delta_I''=0,9066(18) \times 10^{-6}$, $\delta_K''=0,250(60) \times 10^{-4}$, $\delta_I''=$
 $=0,2271(53) \times 10^{-7}$, $H_K''=0,445(11) \times 10^{-5}$, $H_{KI}''=$
 $=0,234(13) \times 10^{-7}$, $H_{IK}''=0,151(76) \times 10^{-9}$, $L_K''=$
 $=0,853(90) \times 10^{-8}$. Рассчитано отношение пр-ных элект-
 рич. дипольного момента для компонент А-типа и В-ти-
 па полосы ν_1 : $(d\mu_a/dQ_1)/(d\mu_b/dQ_1)=0,985 \pm 0,05$.

С. Б. Осин

и.к. спектр

и.и. ν_1

BP-XI-6305

2.1980.15

1949

575

Осн

НСС

исследов.
вращат.
структ.

М. П. / М.

9/980. N2

оттиск 8575-1949

2 Д4... красн... ктс... разрешения
полосы ν_1 молекулы HOCl ... resolution infrared
spectrum of the ν_1 band of HOCl . Wells J. S.,
Sams R. L., Lafferty W. J. «J. Mol. Spectrosc.»,
1979, 77, № 3, 349—364 (англ.)

На дифракционном спектрометре с разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$ исследована вращательная структура ИК-полосы поглощения ν_1 молекулы HOCl в области $3260—3870 \text{ см}^{-1}$. Определены значения вращательных постоянных и постоянных квартичного и секстичного центробежного искажения. По относит. интенсивности линий переходов a - и b -типа найдено отношение производных a - и b -компонентов дипольного момента по норм. координате $(d\mu_a/dQ_1)/(d\mu_b/dQ_1)$, равное 0,985.

М. Р. Алиев

ВР-Х1-6205

НОСЕ

Омтиск 11052

1980

НОСЕ·Н₂О

8 Д534. Об относительных интенсивностях УФ-переходов в HOCl и $\text{HOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. On the relative intensities of the U. V. transitions in HOCl and $\text{HOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kress J. W., Norbeck J. M. «Mol. Phys.», 1980, 41, № 1, 235—238 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия относит. интенсивностей оптических УФ-переходов $1A' \rightarrow 2A'$ (240 нм) и $1A' \rightarrow 1A''$ (320 нм) для HOCl (I) и комплекса $\text{HOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Установлено, что отношение вероятностей переходов (240 нм к 320 нм) для I лежит в диапазоне 25—53, а для II — от 30 до 46, в зависимости от выбранной для расчетов геометрии I и II. Сделан вывод, что гидратированный комплекс II не может быть ответственным за наблюдаемое экспериментально поглощение в области 320 нм, т. к. эксперим. значение отношения относит. интенсивностей переходов близко к I. Высказано предположение, что в области 320 нм может сильно поглощать комплекс с $\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ю. В. Чижов

кв. лех,
факт
отнесены
интенсивн.

(41) $\boxtimes$

ф. 198/18

Носл

[номер 9577]

1980

(у.р.сннр)

Molino M. J. et al.

J. Phys. Chem., 1980,
84, 821-26

HOCl

1980

Montabonel M.-C.
et al.

кв. см.
рас.

Mol. Phys., 1980, 40,
№6, 1503-7.

см. CH₃ Cl - II

HOCE

[ommuch 10064] 1980

Morse M.D.; et al.

gromo-
gussey.

Chem. Phys. Lett;
1980, 74 (1), 49-55.

HOC

1980

Michael D, et al.

Chem. Phys. Lett. 1980,
74, 49-55.

homogeneous.

see HCN, III

Носсе

1980

8 Д507. Исследование высокоразрешенного ИК-спектра полосы деформационных колебаний HOCl в области 1238 cm^{-1} . Analysis of the high-resolution infrared spectrum of the ν_2 bending mode of HOCl at 1238 cm^{-1} . Sams R. L., Olson W. B. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 1, 113—123. (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения HOCl в области колебательно-вращательной полосы ν_2 HOCl . Спектр получен с разрешением $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Приведена табл. частот зарегистрированных линий, проведено их отнесение по типам переходов. Определены константы колебательно-вращательного движения для основного и колебательно возбужденного (ν_2) колебательных состояний молекул HO^{35}Cl и HO^{37}Cl . Отмечено, что указанная полоса расположена в области окна прозрачности атмосферы. Полученные данные можно использовать для обнаружения атмосферного HOCl . Н. Ф.

М. М. Г. В.

Ф. 1981 № 8

HOCl

HOCl

1980

14 Б235. Анализ инфракрасного спектра высокого разрешения полосы деформационного колебания ν_2 HOCl при 1238 см^{-1} . Sams R. L., Olson W. B. Analysis of the high-resolution infrared spectrum of the ν_2 bending mode of HOCl at $1238 \text{ см}.$ «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 1, 113—123 (англ.)

Измерен ИК-спектр хлорноватистой к-ты HOCl в газ. фазе в области деф. кол. ν_2 при помощи специально сконструированного спектрометра Эберта с фокусным расстоянием 3,81 м (приведена схема прибора и его

М.П.



27.10.81. 12/74

описание). Из анализа колебательно-вращательной структуры ν_2 найдены спектроскопич. постоянные изотопных молекул HO^{35}Cl и HO^{37}Cl (для последней данные в скобках): $G''=20,463546$ (20,462654); $B''=0,5042956$ (0,4954070); $C''=0,4911463$ (0,4827145); $\Delta_K''=0,43486 \times 10^{-2}$ ($0,43463 \times 10^{-2}$); $\Delta_{JK}''=0,41791 \times 10^{-4}$ ($0,40471 \times 10^{-4}$); $\Delta_J''=0,90658 \times 10^{-5}$ ($0,87131 \times 10^{-5}$); $\delta_K''=0,250 \times 10^{-4}$ ($0,251 \times 10^{-4}$); $\delta_J''=0,2271 \times 10^{-7}$ ($0,2015 \times 10^{-7}$); $H_K''=0,445 \times 10^{-5}$ ($0,450 \times 10^{-5}$); $H_{JK}''=0,2342 \times 10^{-7}$ ($0,198 \times 10^{-7}$); $H_{JK}''=0,151 \times 10^{-9}$ ($0,151 \times 10^{-9}$); $L_K''=0,853 \times 10^{-8}$ ($0,913 \times 10^{-8}$); $G'-G''=0,763099$ (0,763266); $B'-B''=-0,8069 \times 10^{-3}$ ($-0,8148 \times 10^{-3}$); $C'-C''=-2,1308 \times 10^{-3}$ ($-2,0786 \times 10^{-3}$); $\Delta_K'-\Delta_K''=1,364 \times 10^{-3}$ ($1,530 \times 10^{-3}$); $\Delta_{JK}'-\Delta_{JK}''=0,4835 \times 10^{-5}$ ($0,4788 \times 10^{-5}$); $\Delta_J'-\Delta_J''=1,213 \times 10^{-8}$ ($1,207 \times 10^{-8}$); $\delta_K'-\delta_K''=1,42 \times 10^{-5}$ ($0,89 \times 10^{-5}$); $\delta_J'-\delta_J''=0,32 \times 10^{-9}$ ($0,61 \times 10^{-9}$); $H_K'-H_K''=0,242 \times 10^{-5}$ ($0,428 \times 10^{-5}$); $\nu_0=1238,62422$ (1238,12080) (везде в см^{-1}).

Б. В. Рассадин

HOCl

ommu 10957 1980

94: 9530w Analysis of the high-resolution infrared spectrum of the ν_2 bending mode of hypochlorous acid at 1238 cm^{-1} . Sams, R. L.; Olson, W. B. (Mol. Spectrosc. Div., Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(1); 113-23 (Eng). The IR spectrum of HOCl was investigated in the $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) region with a recently completed 3.81-m Ebert Spectrometer. A description of this instrument is included. Spectroscopic consts. for ν_2 are obtained.

U. K. Chakraborty

R. A. 1981. 94, 112

HOCC

[number 11705]

1980

Thyagarajan R., Subhedar
M. K.

can. no. 1, Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1980, 18,
392-395.

НОС

Омник 14479

1981

сид. пост,
среднее
артериальное
давление
короткое,
врач ат.
постоянные

Namasivayam R., Sak-
karapani S.,

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1981, 19,

● 626-628.

HOC

1983

Basilevsky M.V., Rybo-
v V.M.

Кб. мех.
расчёты

Chem. Phys. Lett.,
1983, 98, N 3, 221-225.

● (Ces. HOF; III)

HOCl

Om. 15721

1983

98: 62436d Q branches in the rotational spectrum of hydrochlorous acid. Chance, K. V.; Traub, W. A. (Cent. Astrophys., Harvard Coll. Obs., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1983, 29(1), 81-4 (Eng). The far-IR rotational spectrum of HOCl was obtained at 70-263 cm⁻¹. The most prominent features of the rotational spectrum are the Q branches, for which positions were measured. Statistical strengths for the Q branches were calcd. and μ_b , the component of the dipole moment that allows Q branch transitions, was detd. from P and R branch line intensities, $\mu_b = 1.4 \pm 0.2$ D. The Q branch strengths and shifts were calcd. at stratospheric temp.

UX cnekmp,
y

C. A. - 1983, 98, N8.

HOCl

[Om. 15721]

1983

6 Д455. Q-ветви в вращательном спектре HOCl.
Q branches in the rotational spectrum of HOCl. Chan-
se K. V., Traub W. A. «J. Quant. Spectrosc. and Ra-
diat. Transfer», 1983, 29, № 1, 81—84 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$ из-
мерен длинноволн. ИК-спектр поглощения ($70—263 \text{ см}^{-1}$)
молекулы HOCl. Идентифицированы вращательные

Q-ветви ($\Delta J=0$) с $J \leq 7$. Измерены интенсивности и ши-
рины Q-ветвей в условиях, близких к стратосферным.
М. Р. Алиев

М.А.;

ор. 1983, 18, № 6

HClO

1983

Decock R. L., Jasperse B. P.,
et al.

реферт.
отрукт.

J. Fluor. Chem., 1983,
22, N 6, 575-584.

$(\text{Cu. Cl ClF})^+; \text{III}$

HOC

1983

Morse M.D., Freed K.F.

теорет.
расчёт

J. Chem. Phys., 1983,
78, N10, 6045-6065.

●
(ср. HCN; III)

HOCL

1983

Odeurs R. L., Van der
Veken B. J., et al.

расчёт
и.т.

Comput. and Chem.,
1983; 7, 11, 31-35.

(Cl_2 , H_2 , Ge , Br ; III)

HOCl

1983

Sellers Marrell.

вопрос . J. Mol. Struct., 1983,
р-ци 92, N3-4, Suppl.: Theo-
chem., 9, N3-4, 361-
-372.

● (ex. H_2O ; II)

HOC

1984

Baldocchi M. G., Carli B.,
et al.

Тыпе-
чекмр

Int. J. Infrared Milli-
meter Waves 1984, 5(3),
381-401.

● (car. CO; III)

НОС

отмиск 18694

1984

7 Л151. Микроволновый и миллиметровый спектры гипохлорной кислоты. The microwave and millimeter-wave spectra of hypochlorous acid. Gillis Singbeil H. E., Anderson W. D., Wellington Davis R., Gerry M. C. L., Cohen E. A., Pickett H. M., Lovas F. J., Suenram R. D. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 103, № 2, 466—485 (англ.)

В диапазоне 8—650 ГГц исследован микроволн. спектр молекулы НОС. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 55$ HO^{35}Cl и с $J \leq 40$ HO^{37}Cl в основном колебательном состоянии, а также квадрупольная сверхтонкая структура линий. Определены значения вращательных постоянных, постоянных квартичного и секстичного центробежного искажения, дипольного момента ($\lambda_a = 0,3627$, $\mu_b = 1,4708$ ед. Дебая) и постоянных квадрупольной связи ядер хлора. Вычислены частоты и интенсивности около 50 линий, которые могут быть использованы при определении конц-ии примесей НОС в атмосфере.

М. Р. Алиев

м.п., ν_i

ф. 1984, 18, №

Носе

Ом. 18694

1984

14 Б1252. Микроволновый и миллиметровый спектры хлорноватистой кислоты. The microwave and millimeter-wave spectra of hypochlorous acid. Gillis Singbeil H. E., Anderson W. D., Willington Davis R., Gerry M. C. L., Cohen E. A., Pickett H. M., Lovas F. J., Suenram R. D. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 103, № 2, 466—485 (англ.)

Вращательные спектры двух изотопич. образцов хлорноватистой к-ты, $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ (I) и $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ (II) в основном колебательном состоянии измерены в области частот 8—650 ГГц с точностью 10—250 кГц. Нестабильные образцы генерировались в хим. р-ции между хлором и окисью ртути и исследовались в непрерывном газовом потоке. Идентифицировано 76 вращательных переходов для I и 49 для II. Анализ спектров выполнен в приближении модели слегка асимм. волчка с гамльтонианом Уотсона в S-представлении с пятью квартичными и пятью секстичными центробежными постоянными, а также с учетом Cl-ядерного квадрупольного и спин-вращательного взаимодействий. Для I и II

М.П.

Х. 1984, 19, N 14

соотв. определены вращательные постоянные (МГц): $A=613483,882(56)$ и $613461,473(120)$, $B=15116,7899(10)$ и $14850,4414(18)$, $C=14725,7769(12)$ и $14472,8950(19)$, постоянные квадрупольного взаимодействия в МГц $\chi_{aa}=-121,958(8)$ и $-96,233(37)$, $\chi_{bb}=59,519(10)$ и $47,002(44)$, $\chi_{cc}=62,439(10)$ и $49,231(44)$ и постоянные спин-вращательного взаимодействия в МГц $s_{bb}=-0,019(2)$ и $-0,015(6)$, при этом др. спин-вращательные постоянные для I равны $s_{aa}=-0,0038(28)$ МГц и $s_{cc}=0,0009(20)$ МГц. По эффекту Штарка 2-го порядка для трех переходов определены компоненты дипольного момента $\mu_a=0,3627(3)$ D, $\mu_b=1,4708(20)$ D. На основе полученных данных вычислены интенсивности и частоты вращательного спектра I, представляющие интерес для атмосферной оптики. С. Н. Мурзин



402

1984

100:76622h The microwave and millimeter-wave spectra of hypochlorous acid. Singbeil, H. E. Gillis; Anderson, W. D.; Davis, R. Wellington; Gerry, M. C. L.; Cohen, E. A.; Pickett, H. M.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D. (Dep. Chem., Univ. Br. Columbia, Vancouver, Can. V6T 1Y6). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 103(2), 466-85 (Eng). To permit atm. monitoring of HOCl, the microwave spectra of 2 isotopic species of HOCl, were measured at 8-650 GHz. Three b-type branches and an a-type Q branch were measured for the 1st time; improved measurements were made for the a-type R branches. The anal. included combination differences of earlier high-resoln. IR spectra to give accurate values for all rotational consts., 5 quartic and 5 higher degree centrifugal distortion consts., as well as the Cl nuclear quadrupole and spin-rotation coupling consts. From the Stark effect, accurate values were obtained for both components of the mol. dipole moment. A table of transition frequencies of potential use in atm. monitoring is presented.

46 check

C.A. 1984, 100, N10

НАО

/от. 18491/

1984

Знобича Т. е., Чаркин О. П.,

теор. расчёт
энергии
изомеризации;
Vo

ж. неорган. химии,
1984, 29, N3, 598-606.

$HClO^+$

[от. 18491]

1984

Знобича Т. С., Чаркин О. П.,

теор. расчёт
Энергии
ионизации,
 V_0

Ж. теорет. химии,
1984, 29, №, 598-606.

HOCl

(от. 23 197)

1985

14 Б1250. Колебательно-вращательные спектры и гармоническое силовое поле молекулы HOCl. Vibration-rotation spectra and the harmonic force field of HOCl. Deeley C. M., Mills I. M. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 114, № 2, 368—376. (англ.)

Измерены колебательно-вращат. спектры молекулы HOCl (I) с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$. Определены равновесные вращат. постоянные, равновесная структура, изотопные сдвиги для изотопомеров с ^{35}Cl и ^{37}Cl и D и постоянные центробежного искажения для I. Найдено силовое поле молекулы I. Показано, что полученный набор постоянных хорошо воспроизводит эксперим. частоты колебаний и колебат. вклады в дефект инерции.

Ю. Н. Панченко

Vi, M. A.,
геометр. структ.

Х. 1986, 19, N 14.

HOCl

(Am. 23197)

1985

104: 42246f. Vibration-rotation spectra and the harmonic force field of hypochlorous acid. Deeley, C. M.; Mills, I. M. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, UK RG6 2AD). *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 114(2), 368-76 (Eng). Vibration-rotation spectra of HOCl were measured at a resoln. of 0.05 cm^{-1} to det. the vibration rotation const. and $^{35}\text{-}^{37}\text{Cl}$ isotope shifts in the vibration frequencies.

The spectrum of DOCl was also recorded, and a preliminary anal. for the band origins was made. The vibrational frequency data and centrifugal distortion const. were used to det. the harmonic force field in a least-squares refinement; the force field obtained also gives a good fit to data on the vibrational contributions to the inertial defect. The equil. rotational const. of HOCl were obtained, and an equil. structure was estd.

(M.N., and
no cm.)

c.A. 1986, 104, N 6

HOCl

1988

6 Б1347. Колебательно-вращательные спектры и гармоническое силовое поле HOCl. Vibration rotation spectra and the harmonic force field of HOCl. Deeley C. M., Mills J. M. «Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.», 1985, 553, 382 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Изучены колебательно-вращат. спектры HOCl и DOCl с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$. Определены константы центробежного растяжения, изотопич. сдвиги ^{35}Cl — ^{37}Cl и колебательно-вращат. постоянные. Найденные величины вместе с точными значениями частот колебаний использованы для определения гармонич. силового поля, к-рое дает хорошее согласие с колебат. вкладами в дефект инерции.

Е. Р. Разумова

М.П.

(41) 17

Х. 1988, 19, № 6

HOCl

1985

† 12 Л132. Колебательно-вращательные спектры и гармоническое поле HOCl. Vibration rotation spectra and the harmonic force field of HOCl. Deeley Catherine M., Mills Ian M. «Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.», 1985, 553, 382 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра получены спектры ИК-поглощения газообразных HOCl и DOCl с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$. Выполнен анализ вращательной структуры, определены спектроскопич. постоянные молекул и изотопный сдвиг колебательных частот при переходе от ^{35}Cl к ^{37}Cl . Колебательные частоты и центробежные константы использованы для расчета гармонич. силового поля. Определена равновесная структура молекулы HOCl. М. В. Т.

М.А.

(4) X

ф. 1987, 18, № 12

Нос

от 23178

1986

13 Б1277. Микроволновый спектр изотопозамещенной хлорноватистой кислоты. Определение молекулярной структуры. The microwave spectrum of isotopically substituted hypochlorous acid: determination of the molecular structure. Anderson W. D., Gerry M. C. L., Davis R. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 115, № 1, 117—130 (англ.)

На штатковском микроволновом (МВ) спектрометре в обл. частот 8—80 ГГц измерены вращат. спектры четырех изотопозамещ. образцов хлорноватистой к-ты, $D^{16}O^{35}Cl$ (I), $D^{16}O^{37}Cl$, $H^{18}O^{35}Cl$ и $H^{18}O^{37}Cl$, в основном колебат. состоянии. Вращат. постоянные I равны (МГц): $A=331\,338,764$ (114), $B=14298,5405$ (78), $C=13675,3910$ (78). На основе МВ-данных вычислены эффективные, замещенные, усредненные и равновесные структурные параметры, соотв., $r(OH)=0,964$ (75), $0,962$ (5), $0,9732$ (23) и $0,9636$ (25) Å, $r(OCi)=1,695$ (27), $1,693$ (3), $1,6974$ (7) и $1,6908$ (10) Å, $\angle(HOCl)=103$ (16), $102,4$ (3), $102,45$ (42) и $102,45$ (42)°, С. Н. Мурзин

кометр.,
структура

(42)

X. 1986, 19, N 13

Нос

HOCl

1986

7 Л163. Микроволновый спектр изотопически замещенной гипохлорной кислоты: определение молекулярной структуры. The microwave spectrum of isotopically substituted hypochlorous acid: determination of the molecular structure. Anderson W. Darlene, Gerry M. C. L., Davis R. Wellington. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 115; № 1, 117—130 (англ.)

В диапазоне 8—80 ГГц исследованы МВ-спектры молекул $D^{16}O^{35}Cl$, $D^{16}O^{37}Cl$, $H^{18}O^{35}Cl$ и $H^{18}O^{37}Cl$. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 31$ основного колебательного состояния этих молекул, а также квадрупольная СТС линий. Определены значения вращательных постоянных, постоянных кватричного и секстичного центробежного искажения и постоянных квадрупольной связи ядер хлора. Из полученных значений кватричных центробежных постоянных вместе с частотами колебаний вычислены гармонич. силовые постоянные молекулы HOCl. Вычислены также равновесные структурные параметры HOCl: $OH = 0,9636$, $OCl = 1,6908$ Å, $HOCl = 102,45^\circ$.
М. Р. Алиев

М.П.

ф. 1986, 18, № 7.

HOCl
Doll

Om 23178

1986

104: 118850w The microwave spectrum of isotopically substituted hypochlorous acid: determination of the molecular structure. Anderson, W. Darlene; Gerry, M. C. L.; Davis, R. Wellington (Dep. Chem., Univ. British Columbia, Vancouver, BC Can. V6T 1Y6). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 115(1), 117-30 (Eng). Microwave spectra were measured for 4 isotopically substituted species of HOC ($D^{16}O^{35}Cl$, $D^{16}O^{37}Cl$, $H^{18}O^{35}Cl$, $H^{18}O^{37}Cl$). Both *a*- and *b*-type transitions were analyzed for rotational, centrifugal distortion, and Cl nuclear quadrupole coupling consts. The distortion const., together with vibrational wavenumbers, were used to evaluate a valence harmonic force field. Effective, substitution, ground state av., and estd. equil. structures are presented.

ув спектр,
структурн.
параметры

C.A. 1986, 104, N14.

СЛОН+

[Отн. 24.195]

1986

СЛОН

Наркис О.П., Зюбин
Т.С.

расчет

Ешам.ч.
Барьер
шамер.

Координат. шиме,
1986, 12, №, 1011-
- 1037.

HOCl

1985

7 Л188. Колебательно-вращательные спектры и гармоническое силовое поле HOCl. Vibration-rotation spectra and the harmonic force field of HOCl. Deeley C. M., Mills I. M. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 114, № 2, 368—376 (англ.)

Методом фурье-спектроскопии исследованы ИК-спектры поглощения основных колебательно-вращательных полос ν_1 , ν_2 , ν_3 и оберточной полосы $2\nu_2$ HOCl и DOCl. Из анализа вращательной структуры, измеренной с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$, определены положения начала полос и их изотопных сдвигов при замещении $^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{37}\text{Cl}$, рассчитаны молекулярные постоянные для HO^{35}Cl в основном и $\nu_3=1$ колебательных состояниях. В пренебрежении вкладами высших порядков в зависимость вращательных постоянных от колебательных квантовых чисел, рассчитаны постоянные колебательно-вращательного взаимодействия α_i ($i=1, 2, 3$). Найдены значения постоянных гармонического силового поля и параметры равновесной структуры HOCl. В. К.

М.Н.

Ф. 1986, 18, N 7.

НОСЛ

[Om. 25244]

1986

ДОСЛ

Mizota E.,
Munnon karaky kaici,

структура,
количество
и фазовый
постоян.

J. Chem. Soc. Jap., Chem.
and Ind. Chem., 1986,
N II, 1438-1445.

Носе

1986

7 13 Б1310. Инфракрасные спектры высокого разрешения полос ν_2 и ν_3 HOCl. The high-resolution infrared spectra of the ν_2 and ν_3 bands of HOCl. Lafferty W. J., Olson W. B. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 120, № 2, 359—373 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

С высоким разрешением ($\sim 0,005 \text{ см}^{-1}$, фурье-спектрометр) измерена и проанализирована вращат. структура полос ν_2 и ν_3 (переходы a -типа) молекул HO^{35}Cl и HO^{37}Cl . В полосе ν_2 HO^{35}Cl отмечены небольшие сдвиги линий подполосы $K_a=5$, обусловленные взаимодействием уровней $K_a=5$, $v_2=1$ с уровнями $K_a=4$ состояния $v_3=2$. Для обоих изотопомеров приведены значения H_J , H_{KJ} , H_{JK} , H_K , h_2 , L_K , L_{KJ} в состояниях $v_2=1$ и H_J , H_{JK} , H_{JK} , H_K , h_2 , L_K , L_{KJ} в состояниях $v_2=1$ и $v_3=1$. Начала полос ν_2 и ν_3 соотв. при 1238,62460 и 724,35807 см^{-1} (HO^{35}Cl), 1238,12138 и 718,16569 см^{-1} (HO^{37}Cl). Измерены интегральные интенсивности отдельных линий (S_i) и определены параметры в выражении Германа—Уоллиса $S_i(T) = F(m) S_i^0(T)$, $F(m) = 1 + c_1 m$: полоса $\nu_2 - c_1 = -0,00293$, полоса $\nu_3 - c_1 = -0,00448$.
В. М. Ковба

М.А.

✓ 1987, 19, N 13

НОС

1986

УДК 621.67. ИК-спектры высокого разрешения ν_2 и ν_3 полос HOCl . The high-resolution infrared spectra of the ν_2 and ν_3 bands of HOCl . Lafferty M. J., Olson W. B. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 120, № 2, 359—373 (англ.)
Место хранения ГПНТБ СССР

В области ν_2 и ν_3 основных полос изучен ИК-колебательно-вращательный спектр поглощения HO^{35}Cl и HO^{37}Cl , полученный с помощью фурье-спектрометра. Приведены значения частот линий вращательной структуры полос, измеренные с инструментальным разрешением $(4-6) \cdot 10^{-3}$ и точностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В результате анализа полученных данных, выполненного в приближении гамильтониана Уотсона, представлена идентификация линий. С привлечением литер. данных о молекулярных постоянных основного состояния рассчитаны значения постоянных HO^{35}Cl и HO^{37}Cl в возбужденных колебательных состояниях $\nu_2=1$ и $\nu_3=1$. Измерены относит. интенсивности отдельных линий полос ν_2 , ν_3 и определены значения факторов Германа — Уоллиса.

В. К.

(М.П.)

ср. 1987, 18, № 6

HOLL

1986

(ν_2 , ν_3)

105: 234772s The high-resolution infrared spectra of the ν_2 and ν_3 bands of hypochlorous acid. Lafferty, W. J.; Olson, W. B. (Mol. Spectroscopy Div., Natl. Bur. Stand., Gaithersburg, MD 20899 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 120(2), 359-73 (Eng). The IR spectra of the a -type transitions of the ν_2 and ν_3 bands of HO^{35}Cl and HO^{37}Cl were obtained under high resolu. Line assignments of both bands were made, and the spectroscopic consts. were obtained for both bands using a J. K. E. Watson (1977) Hamiltonian. Lines of the $K_a = 5$ subband of the ν_2 band of HO^{35}Cl were slightly shifted by an interaction with the $K_a = 4$ level of the 2_{-3} vibrational state. The b -type transitions permitted for both bands were too weak to observe. Relative intensities of selected lines of both bands were measured, and empirical R. Herman-R. F. Wallis (1955) factors have been detd.

C.A. 1986, 105, N 246

НОС

1986

5 Л151. УФ-спектр поглощения газообразного HOCl . Ultraviolet absorption spectrum of gaseous HOCl . ~~Mishalanie~~ E. A., Rutkowski C. J., Hutte R. S., Birks J. W. «J. Phys. Chem.», 1986, 90, № 22, 5578—5584 (англ.)

Спектр поглощения HOCl в газовой фазе исследован в области 240—390 нм с использованием динамич. источника. С помощью этого источника получено значительное превышение конц-ии HOCl над Cl_2O и ClO_2 , которые спектрально интерферируют в исследованной области длин волн. Одновременно со спектрами поглощения измерялись масс-спектры газовых смесей. Статистический факторный анализ результатов показал, что 99,97% спектральной картины обусловлены двумя компонентами в смесях, Cl_2 и HOCl со следами ClO_2 . Определены абс. значения сечения поглощения HOCl . С их помощью рассчитаны средние за сутки константы скорости фотолиза HOCl в атмосфере на различных высотах. Для конц-ии HOCl на высотах от 28 до 34 км получены значения, которые на 6—19% меньше, чем полагали ранее. Библ. 39. В. С. Иванов

(мл.)

ф. 1987, 18, 25

HOCl

01M 25 287 1986

(yep checkmp)

105: 180768z Ultraviolet absorption spectrum of gaseous HOCl
Mishalanie, E. A.; Rutkowski, C. J.; Hutte, R. S.; Birks, J. W.
(Dep. Chem., Univ. Colorado, Boulder, CO 80309 USA). *J. Phys.*
Chem. 1986, 90(22), 5578-84 (Eng). The UV absorption spectrum
of gaseous HOCl was investigated at 210-390 nm by using a dynamic
HOCl source. Substantial quantities of HOCl were produced
compared to 2 species (Cl_2O , ClO_2) that are spectral interferences in
the wavelength region of interest. Thirteen exptl. absorption spectra
were analyzed by the statistical method of factor anal. This anal.
revealed that 2 major components were contributing to the total
absorbance in each spectrum and that these 2 components accounted
for 99.97% of all variance in the data. Mass spectra were
simultaneously recorded with the absorption spectra by a quadrupole
mass spectrometer that was calibrated for HOCl, Cl_2 , Cl_2O , ClO_2 , and
other species. The 2 components in the absorption spectra were
identified as Cl_2 and HOCl contg. trace levels of ClO_2 . The isolated
 Cl_2 and HOCl/ ClO_2 spectral curves were obtained from a spectral isolation
factor anal. and quantified by using the Cl_2 spectrum as an internal
std. Atm. photolysis consts. averaged over 24 h were calcd. as a
function of altitude from these cross sections and those currently
recommended for atm. modeling. The calcd. J values from the cross
sections predict a shorter photolysis lifetime for HOCl at >28 km.
This results in a 6-19% decrease in the predicted HOCl diurnal av.
concn. of 28-34 km altitude, resp., compared to the concns. predicted
by the currently recommended cross sections.

C. A. 1986, 105, N20

НССе

НСсО

М.П.

1986

9 Д140. О триплетных состояниях НОСІ и НСІО.
On the triplet states of HOCl and HClO. Turner A. I.
mon G. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 125, № 5—6, 451—
453 (англ.)

В хартри—фоковском приближении с использованием теории возмущений Мёллера—Плессета (вплоть до 4-го порядка включительно) выполнены расчеты энергий наименее триплетных состояний $^3A''$ молекулы НССІ и ее изомера НСІО. В возбужденном состоянии минимум для энергии НСІО не обнаружен. Расчетное значение энергии перехода «триплет—синглет» для НОСІ составило 10 ккал/моль, а с учетом электронной корреляции — 48 ккал/моль. Различие в энергии корреляции основного (0,34444 а. е.) и триплетного, (0,28226 а. е.) состояний молекулы НОСІ отнесено за счет особенностей хартри—фоковского приближения.

В. В. Россихин

сф. 1986, 18, № 9

НОС
НСО

1986

19 Б1030. О триплетных состояниях НОСІ и НСІО.
On the triplet states of HOCl and HClO. Turner A.
mon G. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 125, № 5-6, 451-
453 (англ.)

расчет энергии
нижних электр.
состояний

Методами теории возмущений. Мёллера — Плессета с точностью до четвертого порядка с использованием валентно-расщепленных базисов, доп. поляризац. функциями, рассчитаны энергии нижних электронных состояний НОСІ и НСІО и возможных продуктов их диссоциации. Методом Хартри — Фока локализована точка минимума на потенциальной Пв нижнего триплетного состояния $^3A''$ изомера НОСІ. Для НСІО минимум на Пв триплетного состояния не найден. Синглет-триплетное расщепление для НОСІ с учетом корреляц. поправок оценено в 48 ккал/моль. Энергия переходного состояния по отношению к энергии основного состояния 1A для возможных р-ций разложения НОСІ, включая важные для химии стратосферы р-ции $\text{HOCl} \rightarrow \text{HCl} (^1\Sigma^+) + \text{O} (^3P)$ и $\text{HOCl} \rightarrow \text{OH} (^2\Pi) + \text{Cl} (^2P)$, оценена в 81 ккал/моль, что не является слишком большой величиной в жестких условиях УФ-радиации. А. В. Немухин

х. 1986, 19, N 19

HOCl → HClO от 22973, 24645, 986

12 Б1088. Неэмпирическое изучение валентной изомеризации в системе HOCl—HClO. An ab initio study of valence isomerization in the HOCl—HClO system. Turner Almon G. «Inorg. chim. acta», 1986, 111, № 2, 157—161 (англ.)

Проведен неэмпирич. расчет р-ции изомеризации HOCl → HClO. Геометрич. параметры HOCl, HClO и переходного состояния оптимизированы при расчете методом ССП в базисе 6-31ГФ*. Соотв. энергии рассчитаны с помощью теории возмущений Меллера — Плессета 4-го порядка в том же базисе. Для обоих изомеров вычислены вращат. постоянные и колебат. частоты, дипольные моменты и P_t ионизации (по теореме Купманса). Для энергии изомеризации HOCl → HClO и энергии активации получены оценки 67 ± 5 и 74 ± 5 ккал/моль соответственно.

А. А. Сафонов

м.п., T , V_i , ΔE

X. 1986, 19, N12

HClO
(ClO)H

(Om 23702)

1986

104: 213459j On the triplet states of chlorosyl hydride ((ClO)H) and hypochlorous acid (HClO). Turner, Almon G. (Frank J. Seiler Res. Lab., US Air Force Acad., Colorado Springs, CO 80840-6528 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1986, 125(5-6), 451-3 (Eng). Post Hartree-Fock calcns. are used to investigate the lowest triplet states of HOCl and HClO. The $^3A''$ state of HOCl is 48 kcal/mol above the $^1A'$ ground state. The $^3A''$ state of HClO could not be located by using the 6-31G(d) basis set.

meop. pacer
boy. cocrm.

$\tilde{A}^3A''$.

c. A. 1986, 104, N24

НОС

[от. 28370]

1987

Алтыном А.Б., Вениаминова Т.И. и др.

струк-
тура
колебл.
частоты.

Таблицы рекомендуемых
справочных данных.

Деполеровам. во ВНИИКИ
Госстандарту СССР 17.02.87г.

№ 295.

HOLL

1987

Deeley C. M.

Колл.
браз.
срелом.

J. Mol. Spectrosc.

1987, 122(2), 481-9.

(срел. HOLL; III)

HDC

(DM-29665)

1988

108: 212647q Ab initio calculation and anharmonic force field of hypochlorous acid, HOCl. Halonen, L.; Ha, T. K. (Dep. Phys. Chem., Univ. Helsinki, SF-00170 Helsinki, Finland). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(6), 3775-93 (Eng). Ab initio calcs. on HOCl were performed at the 3rd-order Moeller-Plesset perturbation theory level to det. the equil. structure and the anharmonic force field. An empirical anharmonic force field based on the ab initio results is obtained using available exptl. vibration-rotation data. Four of the 6 harmonic and 6 of the 10 cubic force consts. were detd. exptl., the remaining values being fixed at the ab initio values. A good fit to the exptl. vibration-rotation data of 4 isotopic species is obtained.

cul. noem,
ll-n, ab-initio
porem

c.A. 1988, 108, N24

НОС

от. 29665 1988

А 9 Д61. Неэмпирический расчет и ангармоническое силовое поле молекулы хлорноватистой кислоты, HOCl . Ab initio calculation and anharmonic force field of hypochlorous acid, HOCl . Halonen L., На Т.-К. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3775—3779 (англ.)

Поверхность потенц. энергии основного электронного состояния молекулы HOCl исследована при помощи многочастичной теории возмущений Меллера — Плессета 3-го порядка с использованием двухэкспонентного орбитального базиса Хузинаги — Даннинга, расширенного поляризационными ф-циями. Определены равновесные геометр. параметры и силовые постоянные, включая квартичные. По результатам расчета в сочетании с имеющимися спектроскопич. данными реконструировано силовое поле молекулы и вычислены колебательные постоянные изотопомеров HO^{35}Cl , HO^{37}Cl , DO^{35}Cl , DO^{37}Cl . Библ. 23.

А. В. Зайцевский

М.П.

ср. 1988, 18, № 9

HOCl

OM 29 665

1988

19 B1117. Неэмпирический расчет ангармонического силового поля хлорноватистой кислоты, HOCl. Ab initio calculation and anharmonic force field of hypochlorous acid, HOCl. Halonen L., На Т.-К. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3775—3779 (англ.)

Проведено неэмпирич. исследование Пв адиабатич. Пт молекулы HOCl (I). Расчеты выполнены в базисе двухэкспонентного типа с пояризац. ф-циями с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета 3-го порядка. Установлено, что равновесные длины связей H—O и O—Cl равны 0,973 и 1,705 Å, а валентный угол 103,2°. Получены оценки 19 силовых постоянных гармонич. и ангармонич. взаимодействия и на этой основе интерпретированы вращательно-колебат. спектры I. Для 4-х изотопнозамещенных I решена обратная спектральная задача и найдены эмпирич. значения силовых постоянных, к-рые хорошо согласуются с неэмпирич. величинами. Н. В. Харчевникова

(М.П.)

X. 1988, 19, № 19

ClHO^+ om. 30490 1988
(HOCl^+) Jacob M.E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 306.

OHCE

1989

Aquilanti V., Lagana
A. et al.

notemuz. Chem. Phys. Lett.

мермиз 1989. 158, N 1-2. C.
87-94.

(сер. H₃; III)

HClO

1989

Lie Qin, Wang Guoxiong,
et al.

теор.
расчет
д.с.с.с.с.с.
туры

Мухомов Хуэбао 1989,
47(3), 284-7.

(с.с.с. H₂O; III)

HOCl

1990

21 Б1315. Спектр в дальней ИК-области гипохлорной кислоты, HOCl. The far-infrared spectrum of hypochlorous acid, HOCl / Carlotti M., Di Lonardo G., Fusina L., Trombetti A. // J. Molec. Spectrosc.— 1990.— 141.— С. 29—42.— Англ.

В области $30\text{--}210\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,002\text{ см}^{-1}$ получены спектры ИК двух изотопных разновидностей гипохлорной к-ты. Сделано отнесение большого числа линий. С привлечением ранее опубликованных данных по спектрам в МВ и миллиметровой областях найден улучшенный набор молек. постоянных для основного состояния обоих изотопмеров. Б. Авербух

М.А.

Х. 1990, № 21

HOCl

1990

112: 225850h The far-infrared spectrum of hypochlorous acid, HOCl. Carlotti, M.; Di Lonardo, G.; Fusina, L.; Trombetti, A.; Carli, B. (Dip. Chim.-Fis. Inorg., 40136 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 141(1), 29-42 (Eng). Spectra of HOCl were measured at 30-210 cm^{-1} with a practical resolu. of 0.002 cm^{-1} . The spectroscopic anal. led to the assignment of 868 ground state rotational transitions ($J \leq 54$ and $K_a \leq 6$) for HO^{35}Cl , and 775 transitions ($J \leq 49$ and $K_a \leq 6$) for HO^{37}Cl . The 327 pure rotational transitions ($J \leq 36$ and $K_a \leq 5$) within the $\nu_3 = 1$ vibrational state of HO^{35}Cl were assigned. Improved sets of mol. consts. were obtained for the ground states of both isotopic species from the simultaneous anal. of the far-IR measurements and the microwave and mm-wave data presently available. The parameters derived for the $\nu_3 = 1$ state are similar to those reported in the literature.

гипоклорит
ИК спектр,
м.п.

с. А. 1990, 112, N 24

4002

1992

" 12 Б1184. Допплеровская спектроскопия HOCl в области 7000 см^{-1} . Doppler spectroscopy of HOCl in the 7000 см^{-1} region /Di Lonardo G., Fusina L., Ortigoso J., Escribano R. //47th Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc., Columbus, Ohio, June 15—19, 1992.—Columbus (Ohio) 1992.—С. 70.—Англ.

В области $6700—7230\text{ см}^{-1}$ с высоким разрешением ($0,01\text{ см}^{-1}$ при доплеровском пределе разрешения $0,013\text{ см}^{-1}$) измерен (фурье-спектрометр) ИК-спектр поглощения молекулы HOCl (полоса $2\nu_1$). Хлор вводили в откачиваемую камеру, содержащую красный оксид ртути и следы воды на стенках. Общее давл. газов в камере составляло 20 мм рт. ст., длина поглощающего слоя 6 м (оптич. ячейка многократного прохождения). Выполнен анализ вращат. структуры полосы.

В. М. Ковба

М.А.

Х. 1993, № 12

HOLL

Rathmann T., Schlindler R.N. ¹⁹⁹²

Ber. Bunsenges phys. Chem.

M.N. 1992, 96, N3, 421-422.

(all. ClO;  III)

HOCl

1993

119: 17195r The $2\nu_1$ band of hypochlorous acid. Cavazza, F.; Di
Lonardo, G.; Escribano, R.; Fusina, L.; Gomez, P. C.; Ortigoso, J.
(Dip. Chim. Fis. Inorg., 40136 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.*
1993, 159(2), 395-409 (Eng). The first overtone band of the O-H
stretching mode in HOCl has been recorded between 6700 and 7250
 cm^{-1} at a resolu. of 0.017 cm^{-1} , which is close to the Doppler limit.
Two thousand fifty-four transitions for HO^{35}Cl and 876 for HO^{37}Cl
were assigned and analyzed on the basis of a Watson-type Hamiltonian
in the S redn. and I_r representation. A set of precise spectroscopic
parameters for the $\nu_1 = 2$ state of both isotopomers has been detd.
Band origins were located at 7049.8132 and $7049.7234 \text{ cm}^{-1}$ for
 HO^{35}Cl and HO^{37}Cl , resp.

(2 ν_1)

C. A. 1993, 119, N 2

OHCL

Ford T.A., Agnew J.F., 1993
Swanson B.L.

смыслъ,
сд. ноем.,
ab initio
porcem

J. Mol. Struct. 1993,
297 (1-3), 255-64.

(см. ● ONF; III).

HOCl

1993

120: 15432n Structure and thermochemistry of hypochlorous acid, HOCl. Francisco, J. S.; Sander, S. P. (Jet Propulsion Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91109 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(8), 6219-20 (Eng). Ab initio calcns. were made of the mol. structure and heat of formation ΔH of HOCl using MP2, CISD, and quadratic CISD(T) methods. The results are compared with the literature exptl. and calcd. data and an improved value for the ΔH is suggested.

($\Delta_f H$, cm³/km.)
neop. pacrim

(H)



HOCl ($\Delta_f H$)

C. A. 1994, 120, N2

HDC

1994

122: 67097t Infrared spectroscopy of HOCl in the 4000-10000 cm^{-1} region. Azzolini, C.; Cavazza, F.; Croveti, G.; Di Lonardo, G.; Frulla, R.; Escribano, R.; Fusina, L. (Dipartimento di Chimica Fisica e Inorganica, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 168(2), 494-506 (Eng). The vibration-rotation spectra of both ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopomers of HOCl have been recorded in selected regions between 3900 and 10500 cm^{-1} . More than 6000 transitions were assigned to the following overtone and combination bands: $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2$, and $3\nu_1$. A Watson-type Hamiltonian in the S redn. and I' representation was adopted for the anal., and the vibration-rotation parameters were derived for the excited states. Their values, together with spectroscopic parameters of the fundamental bands reported in the literature, allowed the calcn. of a large set of anharmonicity consts. and the vibrational dependence of the rotational consts.

UK chem 8
88A. 4000-10000
 cm^{-1} ,

M.N.

C.A. 1995, 122, 46

Носе

1994

120: 230217b The high-resolution spectrum of the ν_1 band and ground state rotational constants of HOCl. Burkholder, James B. (Mol. Phys. Div., NIST, Gaithersburg, MD 20899 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 164(2), 583-5 (Eng). The high-resoln. spectrum of the ν_1 band and ground state rotational constn. are presented for HOCl. A total of 1305 lines of the HO^{35}Cl isotopic species and 723 lines of the less abundant HO^{37}Cl species were unblended and used to obtain the spectroscopic constn. The constn. obtained in this work are reliable for calcg. the pure rotational spectrum at higher frequencies.

(V_1 , traces-
ноcm.)

C.A. 1994, 120, N 18

CLOH

1994

Lee Timothy J.

Chem. Phys. Lett. 1994,
223, N5-G.C. 431-438.

(see. ● HON; III)

HOCl

DM 37546

1994

7 2 Б1038. Сравнительное изучение изомеров XOCl и XClO ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) методом связанных кластеров. Исследование гипервалентных соединений хлора. A comparative coupled-cluster study of the XOCl and XClO ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) isomers: An investigation of hypervalent chlorine compounds /Lee Timothy J. //J. Phys. Chem. .—1994 .—98 ,№ 14 .—С. 3697—3700 .—Англ.

4 *Методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений (СКОД), а также в рамках СКОД с частичным учетом трехкратных возбуждений (СКОД(Т)) исследованы структуры XOCl и XClO , $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$. Показано, что на уровне СКОД (Т) в расширенных базисах наборах атомных натуральных орбиталей изомеры HClO и ClClO менее устойчивы, чем HOCl и ClOCl , но FClO стабильнее структуры FOCl . Относит. энергии наиболее низкоэнергетич. структур FClO , ClClO , HOCl получены равными соотв. $6,0 \pm 1,4$, $14,9 \pm 0,9$ и $51,6 \pm 1,2$ ккал/моль. Библ. 33. Н. С.

37546

DM

(42)

18

1) FClO , FOCl , ClOCl , ClClO

X. 1995, № 2

HOCl
HClO

(OM 37546)

1994

120: 227606x A Comparative Coupled-Cluster Study of the XOCl and XClO (X = H, F, Cl) Isomers: An Investigation of Hypervalent Chlorine Compounds. Lee, Timothy J. (Ames Research Center, NASA, Moffett Field, CA 94035-1000 USA). *J. Phys. Chem.* 1994, 98(14), 3697-700 (Eng). Singles and doubles coupled-cluster theory (CCSD) and the CCSD method that includes a perturbational est. of the effects of connected triple excitations, CCSD(T), are used to investigate the structure, vibrational frequencies, dipole moments, and relative stabilities of the XOCl and XClO (X = H, F, and Cl) isomers. It is shown that there is a large degree of ionic character involved in the bonding of the simple hypervalent chlorine compds. and that as the electronegativity of the X moiety increases, so does the stability of the XClO species relative to the XOCl isomer. Accurate relative energies are obtained at the CCSD(T) level of theory utilizing large at. natural orbital basis sets, and these show that HClO and ClClO are less stable than the resp. HOCl and ClOCl isomers, but that FClO is actually more stable than the FOCl isomer, indicating that F-Cl hypervalent bonding is more pronounced than Cl-Cl hypervalent bonding.

См. примечание,
Vi, см. примечание
Носит, не
гаснет (+2) 

C.A. 1994, 120, 118

1) FOCl, FClO
2) ClOCl, ClClO

HOCl

1996

125: 309455q Empirical anharmonic force field and equilibrium structure of hypochlorous acid, HOCl. Escribano, R. M.; Di Lonardo, G.; Fusina, L. (Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, Madrid, Spain 28006). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 259(5,6), 614-618 (Eng). The cubic and quartic force fields of HOCl are investigated on the basis of the most recent exptl. data on vibration-rotation interaction consts. and anharmonicity consts. Some discrepancies with respect to previously reported ab initio results are found and discussed. The geometrical parameters of this mol. are also evaluated from recent data on the equil. values of the moments of inertia.

суд. НОСМ,
пакет. см. см.

С.А. 1996, 125, N 24

Koce

1996

$\frac{1}{2}$

6 pages, max.

Gazzetta Chim. Ital.,

1996, 126, w8, p. 539-541

HOLL

1996

Glikhovtsev M. N.,
Pross Ady et al.
J. Phys. Chem. 1996,
100 (9), 3498-503.

Ap, Do,
J, $\Delta_f H$

(cc. HOF; III)

HOCl

1996

125: 341508v Studies of vibrational excited states for HO^{35}Cl , HO^{37}Cl , DO^{35}Cl and DO^{37}Cl molecules. Xie, Jun-Kai; Xie, Dai-Qian; Yan, Guo-Sen (Dep. Chemistry, Sichuan Univ., Chengdu, Peop. Rep. China 610064). *Huaxue Xuebao* 1996, 54(8), 756-763 (Ch). The spectra of vibrational excited states for mols. (HO^{35}Cl , HO^{37}Cl , DO^{35}Cl and DO^{37}Cl) were calcd. using SCF-CI approach. In these mols. (HO^{37}Cl , DO^{35}Cl and DO^{37}Cl), the frequency shifts relative to HOCl species were calcd. out. These theor. values is in agreement with obsd. values. From these calcd. values on the vibrational excited states of mols. HO^{35}Cl , HO^{37}Cl , DO^{35}Cl and DO^{37}Cl , some unobsd. vibrational excited states and their isotopic effects were predicted based on the new potential energy surface of HOCl mol.

чек мпк,
пачет

DOCl
(H)

C.A. 1996, 125, v 26

1996

F: HOCl

P: 3

8B1125. Изучение колебательных возбужденных состояний молекул $\text{HO}\{35\}\text{Cl}$, $\text{HO}\{37\}\text{Cl}$, $\text{DO}\{35\}\text{Cl}$ и $\text{DO}\{37\}\text{Cl}$ / Xie Jun-Kai, Xie Dai-Qian, Yan Guo-Sen // Huaxue xuebao = Acta chim. sin. - 1996. - 54, N 8. - С. 756-763. - Кит.; рез. Англ.

В приближении ССП-КВ исследованы возбужденные колебательные состояния указанных в заглавии молекул. Рассчитанные сдвиги частот при изотопозамещении находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Определены некоторые ранее не наблюдаемые колебательные возбужденные состояния и рассмотрены для них изотопические эффекты.

РЖХ 1997

Носе

1996

8B1125. Изучение колебательных возбу-
жденных состояний молекул HO^{35}Cl , HO^{37}Cl ,
 DO^{35}Cl и DO^{37}Cl / Xie Jun-Kai, Xie Dai-Qian, Yan
Guo-Li / Huaxue xuebao = Acta chim. sin.— 1996.— 54,
№ 8.— С. 756—763.— Кит.; рез. англ.

В приближении ССП-КВ исследованы возбужденные ко-
лебательные состояния указанных в заглавии молекул.
Рассчитанные сдвиги частот при изотопозамещении на-
ходятся в хорошем согласии с экспериментальными дан-
ными. Определены некоторые ранее не наблюдаемые ко-
лебательные возбужденные состояния и рассмотрены для
них изотопические эффекты.

Н. С.

Ф-Х, 1997, № 8

HOCl

1997

18Б4280. Разрешенная по состояниям внутримолекулярная динамика в высоковозбужденном HOCl. State-resolved intramolecular dynamics in highly excited HOCl / Abel B., Charvát A., Deppe S. F., Hamann H. H. // Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem.— 1997.— 101, № 3.— С. 329–338.— Англ.

М.А.-

Х. 1997, N 18

HOC

1997

Chanty T.K., Ghosh S.K.

J. Phys. Chem. A 1997, 101

(Ap) (27), 5022-5025.



(cu. HF; II)

HOLL

1997

Ghanty T. K., Ghosh S. K.

J. Phys. Chem. A [J. Phys.
M. N. Chem.] 1997, 101, N27, C.
5022-5025.

(see. HOF; III)

HOLL

1997

128:81540n The $3\nu_1 + \nu_2$ combination band of HOCl: assignments, perturbations, and line intensities. Charvat, Ales; Deppe, Sabine F.; Hamann, Hilmar H.; Abel, Bernd (Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen, 37077 Göttingen, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 185(2), 336-346 (Eng), Academic Press. The high-resoln. spectra (0.012 cm^{-1}) of the $3\nu_1 + \nu_2$ combination band of hypochlorous acid $\text{HO}^{35(37)}\text{Cl}$ in the near IR ($\sim 11\,478 \text{ cm}^{-1}$) have been measured using a titanium:sapphire intracavity laser absorption (ICLA) spectrometer. Line assignments, abs. intensities, and the total band intensity for both isotopomers are reported. In the course of the band anal. two K_a branches ($K_a = 2.3$) were found to be perturbed via low-order Fermi-type (anharmonic) resonances by a dark perturber which has been identified to be the $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$ state. The data are compared with intensity predictions from simple empirical models and discussed with regard to detection limits for this mol. in the near IR spectral region of the atm.

$3\nu_1 + \nu_2$,
IR energy

CA-1998, 128, N7

HOCl

1997

(Pi)

126: 298823a Intracavity laser absorption spectroscopy of HOCl. II. High overtones, perturbations, and intramolecular dynamics. Hamann, Hilmar H.; Charvat, Ales; Abel, Bernd; Kovalenko, Sergey A.; Kachanov, Alexander A. (Inst. Phys. Chem., Univ. Goettingen, 37077 Goettingen, Germany). *J. Chem. Phys.* 1997, 106(8), 3103-3116 (Eng), American Institute of Physics. High resolu. spectra of the $4\nu_1$ and $5\nu_1$ OH-stretch overtone and the weak $4\nu_1 + \nu_2$ combination band of transient $\text{HO}^{35(37)}\text{Cl}$ in the energy range $12,500\text{--}16,500\text{ cm}^{-1}$ were recorded using ultrasensitive intracavity laser absorption spectroscopy (ICLAS). For this study, two different spectrometers, a Ti:sapphire and a dye-jet ICLA spectrometer were employed. The authors report line assignments for both isotopomers, refined Dunham parameters, and the spectroscopic consts. for the excited rovibrational states. Strong and weak Fermi-type resonances as well as Coriolis interactions at $\approx 65\text{--}85\%$ of the dissocn. energy E_0 were found and the role of dark perturbers is discussed. The dark $2\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3$ state was analyzed and identified to be the perturber of $3\nu_1 + 2\nu_2$. From the detailed anal. of the exptl. data the

C. A. 1997, 126, N22

HOCl

1997

127: 285072a Air-broadened linewidth measurements in the ν_2 vibrational band of HOCl. Shorter, Joanne H.; Nelson, David D.; Zahniser, Mark S. (Aerodyne Research Inc., Billerica, MA 01821 USA). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93(16), 2933-2935 (Eng), Royal Society of Chemistry. IR rotational line-broadening coeffs. in air are 1 of the parameters required to det. abs. trace gas concns. from high-resoln. absorption spectra. Air-broadening coeffs. were measured for 2 IR absorption lines of the ν_2 band of HO^{35}Cl ; the $8_{1,7} - 7_{1,6}$ and $14_{1,14} - 13_{1,13}$ lines at 1247.3169 and $1252.8437 \text{ cm}^{-1}$, resp. Values of $0.112 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ [half-width half-max. (HWHM)] were obtained for the $J'' = 7$ line and $0.0955 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (HWHM) for the $J'' = 13$ line. These measurements were made at pressures 2-200 torr using a high-resoln. tunable diode laser system with an optical pathlength of 100 m. The results of these measurements are essential for the implementation of such an instrument to measure HOCl in the lower atm.

(UK, ν_2)

C. A. 1997, 127, N20

HOCl

1997

127: 285072a Air-broadened linewidth measurements in the ν_2 vibrational band of HOCl. Shorter, Joanne H.; Nelson, David D.; Zahniser, Mark S. (Aerodyne Research Inc., Billerica, MA 01821 USA). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, 93(16), 2933-2935 (Eng), Royal Society of Chemistry. IR rotational line-broadening coeffs. in air are 1 of the parameters required to det. abs. trace gas concns. from high-resoln. absorption spectra. Air-broadening coeffs. were measured for 2 IR absorption lines of the ν_2 band of HO³⁵Cl; the $8_{1,7} - 7_{1,6}$ and $14_{1,14} - 13_{1,13}$ lines at 1247.3169 and 1252.8437 cm^{-1} , resp. Values of 0.112 $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ [half-width half-max. (HWHM)] were obtained for the $J'' = 7$ line and 0.0955 $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ (HWHM) for the $J'' = 13$ line. These measurements were made at pressures 2-200 torr using a high-resoln. tunable diode laser system with an optical pathlength of 100 m. The results of these measurements are essential for the implementation of such an instrument to measure HOCl in the lower atm.

(UK, ν_2)

C. A. 1997, 127, N20

H O Cl

1998

129: 337073q The far infrared spectrum of HOCl: line positions and intensities. Flaud, J.-M.; Birk, M.; Wagner, G.; Orphal, J.; Klee, S.; Lafferty, W. J. (Lab. de Photophysique Moléculaire, CNRS, Batiment 210, Univ. Paris, 91405 Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1998, 191(2), 362-367 (Eng), Academic Press. The far IR spectrum of HOCl was recorded at high resolu. between 20 and 360 cm^{-1} by Fourier transform spectroscopy, and it was possible to observe pure rotation lines involving rotational levels with high K_a quantum nos. (up to $K_a = 9$). These lines combined with microwave and tunable far IR data available in the literature were least squares fitted using a Watson-type Hamiltonian. The fitting leads to precise sets of rotational and centrifugal distortion consts. for the ground states of both isotopomers HO^{35}Cl and HO^{37}Cl . Also relative line intensities were measured and their fitting allowed the detn. of rotational corrections to the b-component of the permanent transition moment. Finally, to get Hamiltonian consts.

(CLK cnrerp)

C. A. 1998, 129, N25

consistent with the newly detd. ground state consts. for the (100), (010), (001) vibrational states, available data concerning the ν_1 , ν_2 , and ν_3 bands were refitted. Three interesting points are to be stressed. For the (001) state, the authors were able to complete the existing data with rotation lines obsd. in spectra up to rather high K_a values ($K_a = 7$). For HO^{35}Cl , the authors were able to show that some (010) and (100) levels are perturbed by levels of the (002) and (030) states, resp., through Coriolis-type interactions. This allows the detn. of the band centers of these 2 dark states. (c) 1998 Academic Press.

HOCl

39327

1998

128: 249864x The ab initio potential energy surface and spectroscopic constants of HOCl. Koput, Jacek; Peterson, Kirk A. (Grunwaldzka 6, Department of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 283(3,4), 139-146 (Eng), Elsevier Science B.V.. The potential energy surface of hypochlorous acid, HOCl, was detd. from large-scale ab initio calcns. using the coupled-cluster method CCSD(T), with basis sets of quadruple- and quintuple-zeta quality. The effect of core-electron correlation on the calcd. structural parameters was studied. The vibrational-rotational energy levels of the three isotopic species of HOCl have then been calcd. using the variational method and were further characterized by the spectroscopic consts. detd. using the perturbational approach. The spectroscopic consts. detd., are in excellent agreement with exptl. data.

ab initio
N.A.

C.A. 1998, 128, N20

HOCl

39443

1998

(meop. paueT)

д.п., см-р
сматривать

(129: 221374j) An accurate ab initio HOCl potential energy surface, vibrational and rotational calculations, and comparison with experiment. Skokov, Sergei; Peterson, Kirk A.; Bowman, Joel M. (Department of Chemistry and Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, GA 30322 USA). *J. Chem. Phys.* 1998, 109(7), 2662-2671 (Eng), American Institute of Physics. Accurate ab initio multireference CI calcns. with large correlation-consistent basis sets are performed for HOCl. After extrapolation to the complete basis set limit, the ab initio data are precisely fit to give a semiglobal three-dimensional potential energy surface to describe HOCl — Cl+OH from high overtone excitation of the OH-stretch. The av. abs. deviation between the ab initio and fitted energies is 4.2 cm^{-1} for ener-

C.A. 1998, 129, N 17

gies up to 60 kcal/mol relative to the HOCl min. Vibrational energies of HOCl including the six overtones of the OH-stretch are computed using a vibrational-CI method on the fitted potential and also on a slightly adjusted potential. Near-spectroscopic accuracy is obtained using the adjusted potential; the av. abs. deviation between theory and expt. for 19 exptl. reported states is 4.8 cm^{-1} . Very good agreement with expt. is also obtained for numerous rotational energies for the ground vibrational state, the ClO-stretch fundamental, and the fifth overtone of the OH-stretch.

HOCl

of. 39549

1998

констан-
ты спектра
на враще-
нии

130: 116629u Accurate variational calculations and analysis of the HOCl vibrational energy spectrum. Skokov, Sergei; Qi, Jianxin; Bowman, Joel M.; Yang, Chao-Yie; Gray, Stephen K.; Peterson, Kirk A.; Mandelshtam, Vladimir A. (Department of Chemistry and Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, GA 30322 USA). *J. Chem. Phys.* 1998, 109(23), 10273-10283 (Eng), American Institute of Physics. Large scale variational calcns. for the vibrational states of HOCl are performed using a recently developed, accurate ab initio potential energy surface. Three different approaches for obtaining vibrational states are employed and contrasted; a truncation/recoupling scheme with direct diagonalization, the Lanczos method, and Chebyshev iteration with filter diagonalization. The complete spectrum of bound states for nonrotating HOCl is computed and analyzed within a random matrix theory framework. This anal. indicates almost entirely



C. A. 1999, 130, N 9

regular dynamics with only a small degree of chaos. The nearly regular spectral structure allows one to make assignments for the most significant part of the spectrum, based on anal. of coordinate expectation values and eigenfunctions. Ground state dipole moments and dipole transition probabilities are also calcd. using accurate ab initio data. Computed values are in good agreement with available exptl. data. Some exact rovibrational calcns. for $J = 1$, including Coriolis coupling, are performed. The exact results are nearly identical with those obtained from the adiabatic rotation approxn. and very close to those from the centrifugal sudden approxn., thus indicating a very small degree of asymmetry and Coriolis coupling for the HOCl mol.

HOLL

(Om. 40098)

1999

Tracy E. Caldwell et al.,

J. Phys. Chem. A 1999,
103, 8231-8238

Characterization of HOLL
Using Atmospheric Pressure

Ionization Mass Spectro-
metry.



F: HOCl

P: 3

131:176682 The spectroscopy and intramolecular vibrational energy redistribution dynamics of HOCl in the $\nu_{OH}=6$ region, probed by infrared- ν double resonance overtone excitation. Callegari, A.; Rebstein, J.; Miente J. S.; Jost, R.; Rizzo, T. R. (Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire (LCPM), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne CH-1015, Switz Chem. Phys., 111(1), 123-

133 (English) 1999 The authors use IR-visible double resonance overtone excitation to promote HOCl mols. to single, well-characterized rotational levels of high OH str states just above the HOCl HO+Cl dissociation threshold on the ground potential energy surface. Double resonance spectra are monitored by laser induced fluorescence detection of the OH dissociation products. The authors present the results obtained in the 6.0-1 region of

1999

HO35C1 where the authors have studied states with J ranging from 4 to 25, Ka from 0 to 5 and energy up to 1000 cm⁻¹ above the dissociation threshold. In the spectra for Ka=0-3 states, the zeroth-order (nOH, n_{theta}, nOCl)=(6,0,0) level is split by mixing with a dark state. Because the 2 states have very different A rotational constants their separation increases with Ka, but the effects of the mixing remain observed in the spectrum up to Ka = 3. Comparison with preliminary results from H together with analysis of the rotational constants, allows one to identify the perturbing state as (4,4,2). The lack of further strong perturbations close to the average of the states allows one to infer that most of the matrix element couplings between the (6,0,0) bright state and other dark states are less than 0.1 cm⁻¹. The average intramolecular vibrational energy redistribution (rate implied by these matrix elements (2.5 times 10⁹ s) is 2 orders of magnitude longer than the predictions of statistical rate theory, indicating that IVR probably is the rate limiting step in the unimolecular dissociation process (6,0,0). The present work provides the spectroscopic foundation for direct time-resolved studies of the unimolecular dissociation dynamics presented in a forthcoming paper.

F: HClO

P: 3

132:27822 A theoretical study of the vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system on an accurate ab initio potential energy surface.

Peterson, Kirk A.; Skokov, Sergei; Bowman, Joel M. Environmental Molecular Sciences Laboratory, Department of Chemistry, Pacific Northwest National Laboratory, Washington State University

Richland, WA 99352, USA J. Chem. Phys., 111(16), 7446-7456 (English) 1999 A new, global anal. potential energy surface is constructed for the X 1A' electronic ground state of HOCl that accurately includes the HClO isomer. potential was obtained by using accurate ab initio data from a previously published surface [Skokov et al., J. Chem. phys. 109, 2662(1998)], as well significant no. of new data for the HClO region of

C.A. 2000, 132

the surface at the same multireference CI, complete basis set limit level of theory. Vibrational levels and intensities are computed for both HOCl and HClO up to the OH+Cl dissociation limit and above the isomerization barrier. After making only minor adjustments to the ab initio surface, the errors with respect to experiment are generally within a few cm^{-1} for 22 vibrational levels with the largest being 26 cm^{-1} . A total of 813 bound vibrational states are calculated for HO. The HClO potential well supports 57 localized states, of which only the 1 are bound. The strongest dipole transitions for HClO were computed for the fundamentals-33, 2.9, and 2.9 km/mol for ν_1 , ν_2 , and ν_3 , respectively. For exact $J = 1$ rovibrational calculations, state dependent rotational constants were calculated for HClO. Lastly, resonance calculations with the new potential demonstrate that the presence of the HClO minimum has a negligible effect on the resonant states of HOCl near the dissociation threshold due to the relatively high and isomerization barrier.

F: HOCl

P: 3

1999

132:27822 A theoretical study of the
vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system
on an accurate ab initio potential energy surface.

Peterson, Kirk A.; Skokov, Sergei; Bowman,
Joel M. Environmental Molecular Sciences Laboratory,
Department of Chemistry, Pacific Northwest National
Laboratory, Washington State University

Richland, WA 99352, USA J. Chem.
Phys., 111(16), 7446-7456 (English) 1999 A new,
global anal. potential energy surface is
constructed for the X 1A' electronic ground state
of HOCl that accurately includes the HClO isomer.
potential was obtained by using accurate ab initio
data from a previously published surface [Skokov et
al., J. Chem. phys. 109, 2662(1998)], as wel
significant no. of new data for the HClO region of

C. A. 2000, 132

the surface at the same multireference CI, complete basis set limit level of theory. Vibrational levels and intensities are computed for both HOCl and HClO up to the OH+Cl dissociation limit and above the isomerization barrier. After making only minor adjustments to the ab initio surface, the errors with respect to experiment are generally within a few cm^{-1} for 22 vibrational levels with the largest being 26 cm^{-1} . A total of 813 bound vibrational states are calculated for HO. The HClO potential well supports 57 localized states, of which only the 1 are bound. The strongest dipole transitions for HClO were computed for the fundamentals-33, 2.9, and 25 km/mol for ν_1 , ν_2 , and ν_3 , respectively. For exact $J = 1$ ro-vibrational calculations, state dependent rotational constants were calculated for HClO. Lastly, resonance calculations with the new potential demonstrate that the presence of the HClO minimum has a negligible effect on the resonant states of HOCl near the dissociation threshold due to the relatively high and isomerization barrier.

F: HOCl

1999

P: 3

132:27822

A theoretical study of the vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system on an accurate ab initio potential energy surface.

Peterson, Kirk A.; Skokov, Sergei; Bowman, Joel M. Environmental Molecular Sciences Laboratory, Department of Chemistry, Pacific Northwest National Laboratory, Washington State University

Richland, WA 99352, USA

J. Chem. Phys.,

111(16), 7446-7456 (English) 1999

A new, global

anal. potential energy surface is constructed for the X 1A' electronic ground state of HOCl that accurately includes the HClO iso The potential was obtained by using accurate ab initio data from a previo published surface [Skokov et al., J. Chem. phys. 109, 2662(1998)], as wel a significant no. of new data for

C.A. 2000, 132

the HClO region of the surface at the s multireference CI, complete basis set limit level of theory. Vibrational energy levels and intensities are computed for both HOCl and HClO up to the OH+Cl dissocn. limit and above the isomerization barrier. After making a minor adjustments to the ab initio surface, the errors with respect to ex for HOCl are generally within a few cm⁻¹ for 22 vibrational levels with the largest error being 26 cm⁻¹. A total of 813 bound vibrational states are calcd. for HOCl. The HClO potential well supports 57 localized states, of which only the 1st 3 are bound. The strongest dipole transitions for HCl were computed for the fundamentals-33, 2.9, and 25 km/mol for ν_1 , ν_2 , and ν_3 , resp. From exact $J = 1$ ro-vibrational calcns., state dependent rotational consts. were calcd. for HClO. Lastly, resonance calcns. with new potential demonstrate that the presence of the HClO min. has a neglig effect on the resonance states of HOCl near the dissocn. threshold due to relatively high and wide isomerization barrier.

HOLL

[Dm. 39925]

1999

Remy Fost et al.,

констан.
атомы J. Chem. Phys., 1999,
III, N 15, 6807...

HOCl

g. 33639a

1999

g

130. 215377s Photoionization Mass Spectrometric Study of HOCl: Photoionization Efficiency Spectrum and Ionization Energy. Thorn, R. Peyton, Jr.; Stief, Louis J.; Kuo, Szu-Cherng; Klemm, R. Bruce (Laboratory for Extraterrestrial Physics, NASA/Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771 USA). *J. Phys. Chem. A* 1999, 103(7), 812-815 (Eng), American Chemical Society. The photoionization efficiency (PIE) spectrum of HOCl was measured over the wavelength range $\lambda = 102-115$ nm, using a discharge flow-photoionization mass spectrometer (DF-PIMS) app. coupled to a synchrotron radiation source. The PIE spectra displayed steplike behavior near threshold. This study represents the 1st detn. of the HOCl photoionization efficiency spectrum

(+2)



HOCl⁺ (A+H)

ClO (PA₂₉₈)



C.A. 1999, 130, N16

and the photoionization threshold. A value of $11.12_3 \pm 0.01_3$ eV was obtained for the adiabatic ionization energy (IE) of HOCl from anal. of photoion thresholds, corresponding to the $\text{HOCl}^+(\text{X}^2\text{A}''') - \text{HOCl}(\text{X}^1\text{A}''')$ transition. PIMS result is identical to the only previous exptl. measurement and in good agreement with a recent ab initio calcn. From result for IE(HOCl), a value of 999.4 ± 3.6 kJ mol⁻¹ was calcd. for $\Delta_f H^\circ_0(\text{HOCl}^+)$, and from the latter, the proton affinity of ClO at T = 0 K. $\text{PA}_0(\text{ClO})$, is 629.6 ± 3.6 kJ mol⁻¹. At 298 K, the computed values for $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HOCl}^+)$ and $\text{PA}_{298}(\text{ClO})$ are 996.5 ± 3.6 and 635.1 ± 3.6 kJ mol⁻¹, resp.

F: HOCl

1999

P: 3

132:27822

A theoretical study of the vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system on an accurate ab initio potential energy surface.

Peterson, Kirk A.; Skokov, Sergei; Bowman, Joel M. Environmental Molecular Sciences Laboratory, Department of Chemistry, Pacific Northwest National Laboratory, Washington State University

Richland, WA 99352, USA

J. Chem. Phys.,

111(16), 7446-7456 (English) 1999

A new, global

anal. potential energy surface is constructed for the X 1A' electronic ground state of HOCl that accurately includes the HClO iso The potential was obtained by using accurate ab initio data from a previo published surface [Skokov et al., J. Chem. phys. 109, 2662(1998)], as wel a significant no. of new data for

C.A. 2000, 132

the HClO region of the surface at the s multireference CI, complete basis set limit level of theory. Vibrational energy levels and intensities are computed for both HOCl and HClO up to the OH+Cl disson. limit and above the isomerization barrier. After making a minor adjustments to the ab initio surface, the errors with respect to ex for HOCl are generally within a few cm⁻¹ for 22 vibrational levels with the largest error being 26 cm⁻¹. A total of 813 bound vibrational states are calcd. for HOCl. The HClO potential well supports 57 localized states, of which only the 1st 3 are bound. The strongest dipole transitions for HCl were computed for the fundamentals-33, 2.9, and 25 km/mol for ν_1 , ν_2 , and ν_3 , resp. From exact $J = 1$ ro-vibrational calcns., state dependent rotational consts. were calcd. for HClO. Lastly, resonance calcns. with new potential demonstrate that the presence of the HClO min. has a neglig effect on the resonance states of HOCl near the disson. threshold due to relatively high and wide isomerization barrier.

1999

F: HOCl

P: 3 131:292584 Determination of spectroscopic constants and anharmonic force- for HOCl and DOCl using scaled external correlation. Zhang, H.; Ramachand B.; Senekowitsch, J.; Wyatt, R. E. College of Engineering and Science, Department of Chemistry, Louisiana Tech University Ruston, LA, USA
 THEOCHEM, 487(1-2), 75-85 (English) 1999 We

report spectroscopic consts. and anharmonic force-fields for the HOCl and DOCl mols. in the gas phase, calcd. from ab initio and scaled ab init potential surfaces. The ab initio calcns. were performed at the CASSCF/M levels of theory, using the highly polarized correlation consistent augme valence triple zeta (cc-pAVTZ) basis sets of Dunning. The multireference of the Davidson correction was used to approx. the effect of higher

excit (MR-CISD+Q). The scaled external correlation (SEC) method of Brown and T was used to ext. addnl. dynamical correlation energy from both the MR-CIS (CI/SEC) and MR-CISD+Q (CI+Q/SEC) energies. The CI, CI+Q, CI/SEC, and th CI+Q/SEC energies up to 20000 cm above the HOCl min. were fitted to polyn expansions, and the spectroscopic parameters evaluated in each case. The results are compared to those obtained from the calcns. of Koput and Pete using significantly larger basis sets [Chem. Phys. Lett. 283(1998) 139], complete basis set limit results of Skokov et al. [J. Chem. Phys. 109(199 2662)], and to the available exptl. results. It is seen that applying the scaling to CI or CI+Q energies obtained using a moderate basis set (cc-pA a viable alternative to the use of extremely large basis sets.

F: HOCl

P: 3

132:1

13316 Saddle-node bifurcations in the spectrum of HOCl. Weiss, J.; Hauschildt, J.; Grebenshchikov, S. Yu.; Duren, R.; Schinke, R.; Koput, J. Stamatiadis, S.; Farantos, S. C. Max-Planck-Institut für Stromungsforschung Gottingen D-37073, Germany J. Chem. Phys., 112(1), 77-93 (English) 2000 A detailed anal. of the bound-state spectrum of HOCl (hypochlorous acid) in the ground electronic state is presented. Exact quantum mech. calcns. (filter diagonalization) are performed employing an ab initio potential energy surface, which has been constructed using the multirefer configuration-interaction method and a quintuple-zeta

2000

C.A. 2000, 132

one-particle basis The wave functions of all bound states up to the HO + Cl dissocn. thresho are visually inspected in order to assign the spectrum in a rigorous way to elucidate how the spectrum develops with energy.

The dominant feature are (1) a 2:1 anharmonic resonance between the bending mode and the OCl stretching mode, which is gradually tuned in as the energy increases, and a saddle-node bifurcation, i.e., the sudden birth of a new family of stat The bifurcation is further investigated in terms of the structure of the classical phase space (periodic orbits, continuation/bifurcation diagram) It is also discussed how the spectrum of bound states persists into the continuum and how the various types of quantum mech.

2000

F: HOCl

P: 3

132:1

13316 Saddle-node bifurcations in the spectrum of HOCl. Weiss, J.; Hauschildt, J.; Grebenshchikov, S. Yu.; Duren, R.; Schinke, R.; Koput, J. Stamatiadis, S.; Farantos, S. C. Max-Planck-Institut fur Stromungsforschung Gottingen D-37073, Germany J. Chem. Phys., 112(1), 77-93 (English) 2000 A detailed anal. of the bound-state spectrum of HOCl (hypochlorous acid) in the ground electronic state is presented. Exact quantum mech. calcns. (filter diagonalization) are performed employing an ab initio potential energy surface, which has been constructed using the multireference configurational interaction method and a quintuple-zeta one-particle basis set. The wave functions of all bound

C.A. 2000, 132

states up to the HO + Cl dissozn. threshold are vi
inspected in order to assign the spectrum in a rigorous
way and to elucid the spectrum develops with energy.
The dominant features are (1) a 2:1 anharmonic resonance
between the bending mode and the OCl stretching mode is
gradually tuned in as the energy increases, and (2) a
saddle-node bifurcation, i.e., the sudden birth of a new
family of states. The bifur is further investigated in
terms of the structure of the classical phase (periodic
orbits, continuation/bifurcation diagram). It is also
discusse the spectrum of bound states persists into the
continuum and how the vari types of quantum mech.
continuum wave functions affect the state-specific
dissozn. rates.

states up to the HO + Cl dissocn. threshold are vi inspected in order to assign the spectrum in a rigorous way and to elucid the spectrum develops with energy. The dominant features are (1) a 2:1 anharmonic resonance between the bending mode and the OCl stretching mode is gradually tuned in as the energy increases, and (2) a saddle-node bifurcation, i.e., the sudden birth of a new family of states. The bifur is further investigated in terms of the structure of the classical phase (periodic orbits, continuation/bifurcation diagram). It is also discusse the spectrum of bound states persists into the continuum and how the vari types of quantum mech. continuum wave functions affect the state-specific dissocn. rates.

HOLL

2001

135: 143947f Ab initio calculation of resonance energies and widths of HOCl($7\nu_{\text{OH}}$ and $8\nu_{\text{OH}}$) and comparison with experiment. Zou, S.; Skokov, S.; Bowman, J. M. (Department of Chemistry, Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, GA 30322 USA). *Chem. Phys. Lett.* 2001, 339(3,4), 290-294 (Eng), Elsevier Science B.V. The resonance states of nonrotating HOCl are calcd. for the 6th and seventh overtones of the OH-stretch, using a recent, adjusted potential energy surface based on high-quality ab initio calcns. The resonance calcns. are done using a std. L^2 approach, augmented by a localized neg. imaginary potential which serves as an absorbing boundary in the asymptotic Cl + OH region. The widths of these two resonances are compared with results from a very recent expt. In addn. the authors present calcd. ro-vibrational distributions of the OH fragment for these two resonances.

(meop. paper)

C.A. 2001, 135, N10

F: HOCl

P: 3

134:272811 **Adiabatic Rotation, Centrifugal Sudden, and Exact Calculations of Rotationally Mediated Fermi Resonances in HOCl.** Zou, Shengli; Skokov, Sergei; Bowman, Joel M. Department of Chemistry and Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, GA, USA. J. Phys. Chem. A (2001), 105(11), 2423-2426. in English.

The authors study rotation-induced Fermi resonances in HOCl by the adiabatic rotation (AR), centrifugal sudden (CS), and exact methods, using a highly accurate potential energy surface [Skokov, S.; Peterson, K. A.; Bowman, J. M. Chem. Phys. Lett. 1999, 312, 494]. The authors focus on the rotationally mediated interaction between the (2,3,3) and (3,2,0) (ν_{OH} , ν_{bend} , ν_{OCl}) states in the $K = 4$ subband using exact, AR, and CS methods. A simple two-state model was used to analyze the interaction, and interaction parameters are detd. and compared with those of the expt. A similar anal. is done for

2001



the high-energy interacting pair of states $(4,0,0)$ and $(3,2,1)$, using the AR method, and good agreement with the expt. is found. The comparison between AR calcns. and the expt. for the metastable $(6,0,0)$ and $(4,4,2)$ states in the $K = 0$ subband shows good agreement for the value of J where zero-order states cross but not for the coupling const. The authors also study rotationally mediated coupling in the pairs of states $(1,0,2)$ and $(0,3,2)$, $(1,1,1)$ and $(1,4,1)$, and $(3,0,0)$ and $(2,1,3)$ using exact and approx. methods. These interactions were not studied exptl.

CDH

2001

Goens, Jeffrey A.

Do, D₅H Journal of Physical
Chemistry A, 105 (49)
11041 - 11044 (English) 2001.