

1972

$H_2S, H_2Se, H_2O, SO_2, ClO_2, H_2O, O_3$ (u.n. param) 1972

Alix A., Bernard Z., $\bar{x}$ 3029 11 3 12

Z. Naturforsch., 1972, 27a, 114, 593-
nem 6 6-6ax - 597 (ann.)

Parametric study of functions
of molecular vibrations. IV.

Coriolis coupling constants for
the molecules $\bigcirc XY_2$ and X_3 (symmetry
Ca 72 C2v) 544 10 (9)

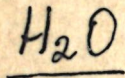
Bre Lun, 1972, 18565

CO_2 ; CS_2 ; OCS ; HCN ; (end-norm.) 1972
 H_2O ; H_2O ; SO_2 ; O_3 ~~1972~~ $\bar{x}$ 3210

Anderson A.B.

J. Chem. Phys., 1972, 57, N10, 4143-
- 52 (anal.)
7

Theoretical approach to potential energy functions for linear AB_2 and ABC and bent AB_2 triatomic molecules.
10 (P) CA, 1973, 78, N2, 7897 S



1972

(A)

> 8071e Electron affinity of water and the structure of the hydrated electron. Ballard, R. E. (Sch. Chem. Sci., Univ. East Anglia, Norwich, Engl.). *Chem. Phys. Lett.* 1972, 16(2), 300-1 (Eng). The electron affinity of H₂O was obtained by a new method and a value of 1.3 eV is proposed. This value is consistent with an ice-like structure for the hydrated electron in which 4 H₂O mols. are disposed about a central H₂O anion, there being small ($\approx 10^\circ$) changes from the ice structure values of the angles between the dipole moments.

C. A. 1973, 78, v2

H₂O

ВР-ХТ-3269

1972.

7 Б96. Энергия связи воды. Bandekar Jagde-
esh. Bond energy of water. «Spectrosc. Lett.», 1972,
5, № 10, 345—347 (англ.)

(с.п) Аналог потенциальной функции Липпинкота — Шреде-
ра для многоатомной молекулы применен к молекуле
воды (I). Выведены соотношения между параметрами
этой функции и силовыми постоянными поля Юри —
Бредли, по к-рым из эксперим. значений силовых по-
стоянных энергия связи I оценена в 113,45 ккал/моль
(опыт 109,4 ккал/моль). М. Р. Алиев

Х. 1973. № 7

H₂O

(Pi)

Manfred Mannheimer

1972

81689w Correspondence of fundamental and combination bands in the infrared spectra of liquid water and water-d₂. Bonner, O. D. (Univ. South Carolina, Columbia, S.C.). *Infrared Phys.* 1972, 12(2), 109-14 (Eng). Although the fundamental modes in the ir spectra of H₂O and D₂O vapors are very accurately known, the same is not true for the liq. substances. Five combination bands of H₂O and D₂O in the condensed state in the near ir were studied by using a Cary Model 14 M spectrometer to obtain primary spectra. The frequencies of the combination bands are tabulated for liqs. and for ices and also the obsd. frequency shifts upon condensation for monomeric H₂O and D₂O, which is compared to the calcd. shifts in the fundamental bands. There is good agreement between the calcd. and obsd. frequency shifts for all the combination bands. The ratios of the shifts are approx. that which would be expected for isotopic substitution, and there is agreement between the obsd. and calcd. positions of some of the fundamental frequencies. The calcns. require that the bands be due to the nonbonded liq. as from water spectra in CCl₄. Frequency shifts upon assocn. were also measured and calcd. Manfred Mannheimer

C.A. 1972, 44, 12

H_2O
 D_2O

1972

10 Д370. Соответствие фундаментальных и комбинационных частот в ИК-спектре жидких H_2O и D_2O . Bonnet O. D. The correspondence of fundamental and combination bands in the infrared spectra of liquid H_2O and D_2O . «Infrared Phys.», 1972, 12, № 2, 109—114 (англ.)

(ν_i) .
Получены и интерпретированы спектры в близкой ИК-области жидких H_2O и D_2O . Регистрировался также дифференциальный спектр, для чего в измерительный канал помещался образец (H_2O или D_2O) при $t = (50—60^\circ C)$, а в канал сравнения — тот же образец, взятый при $t = (25—27)^\circ C$. Наблюдались 5 комбинационных частот, по которым рассчитаны фундаментальные частоты ν_1, ν_2, ν_3 для не связанных водородной связью жидких H_2O и D_2O . Наблюдаемые при конденсации H_2O и D_2O смещения комбинационных частот мономер-

Р. 1972. 10

ных молекул совпадают с рассчитанными значениями. Отношение смещений фундаментальных частот H_2O и D_2O примерно такое же, какое следует ожидать при изотопном замещении. Показано, что частота ν_2 в спектре H_2O и D_2O при конденсации последних смещается в направлении, противоположном смещению частот ν_1 и ν_3 . Из расчета также следует, что частота ν_2 (1635 см^{-1} для H_2O и 1203 см^{-1} для D_2O) относится к несвязанным водородной связью молекулам воды. Это заключение подтверждается температурной зависимостью интенсивности полосы (коэф. молекулярной экстинкции увеличивается при возрастании t). Установлено, что положение минимума в диффер. спектре соответствует частоте ассоциированных молекул воды. Однако в результате наличия различных по энергиям водородных связей, минимумы уширены и поэтому расчеты, основанные на этих данных, менее точны, чем для узких полос мономерных молекул. Г. А. Кривенцова.

17269
7927
W.M.S.
3

HCN, H₂O (u.n.) DCN (Cuecip)
Bunker P.R., Stone J.M.R.,
2956 1972

J. Mol. Spectrosc., 1972, 41, N2, 310-
-332 (ann.)

The bending -rotation Hamul-
tonian for the triatomic mole-
cule and application to HCN
and H₂O.

Proc. R. Soc., 1972, 16566

10

Y
(P)

H₂O, D₂O, HDO в р-рах

CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ и аналогичных (и.н.)

1972

Bureau St., Coeset J.

XI 2917

J. chim. phys. et phys. - chim. Biol.
1972, 69; N1, 171-178 (apparues.)

Interpretation des variations de
coefficients d'anharmonicité et
de fréquences harmoniques obser-
v es par dissolution des molecu-
les H₂O, D₂O et HOD.

Polier, 1972, 69239

HO 6-13

H₂O

D₂O

HDO

(v_i)

X. 1972.

13

13 B230. Спектры поглощения свободных молекул H₂O, D₂O и HDO в области 1000—11 000 см⁻¹ и их взаимодействие с основаниями в разбавленных растворах. Burneau André, Corset Jacques. Spectres d'absorption, entre 1000 et 11 000 cm⁻¹, des molécules H₂O, D₂O et HOD libres et en interaction avec des bases, en solutions diluées. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1972, 69, № 1, 142—152 (франц., рез. англ.)

В области 1000—11 000 см⁻¹ получены ИК-спектры поглощения молекул H₂O, D₂O и HDO в разб. р-рах с CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CS₂ и в присутствии оснований (гексаметилфосфотриамид, галогенидные ионы из тетраалкиламмониевых солей). Изучена зависимость частоты, интенсивности и формы полос основных колебаний, обертонов и составных тонов от окружения. Показано, что в присутствии оснований общий характер спектров

1972

значительно изменяется, появляются новые полосы и перераспределяется интенсивность полос, а в нек-рых случаях ряд полос обертонов сужается, что связано с образованием комплексов. Отмечено, что полосы обертонов и составных тонов в большинстве случаев являются лучшим индикатором природы окружения, чем основные полосы. Проведено отнесение полос к разным типам комплексов.

М. Р. Алиев

1972

H₂O
D₂O
HOD (p-kt)

u.m.

119360b Interpretation of the variation of the coefficients of anharmonicity and harmonic frequency observed by dissolution of water, water-d₂, and water-d molecules. Burneau, Andre; Corset, Jacques (Lab. Spectrochim. Mol., Univ. Paris VI, Paris, Fr.). *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 1972, 69(1), 171-8 (Fr). Anharmonicity consts. x_{11} and x_{11}' were calcd. from the ir spectra of H₂O, D₂O, and HOD mols. in CCl₄, CHCl₃, and CH₂Cl₂ solns. as quasi-free mols. or in 1:1 complexes with bases (hexamethylphosphoric triamide, Bu₄NBr, or Et₄NCl. Spectral changes of water in CCl₄ relative to vapor-state water may result from a change in the equil. configuration of the water mols. When H₂O (or D₂O) interacts with a sufficiently basic mol., the OH (or OD) vibrators are decoupled; the value of x_{13} decreases relative to the vapor-state value; the value of x_{13} indicates that the potential energy function of the free vibrator is undistorted. Exptl. results of E. Greinacher, et al. (1955) should not be analyzed in the diat. vibrator approxn.

C. A. 1972. 76.20

1972

H₂O

смену

13 Б231. Расчет возмущений в колебательном спектре молекул H₂O, D₂O и HOD, обусловленных влиянием растворения. Распространение на исследование группировок XH₂ и XD₂. Burneau André, Corset Jacques. Calcul des perturbations du spectre de vibration des molécules H₂O, D₂O et HOD sous l'effet de la dissolution. Extension à l'étude des groupements XH₂ et XD₂, «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1972, 69, № 1, 153—170 (франц., рез. англ.)

Предложена модель для интерпретации колебательного спектра воды в разб. р-рах по сравнению с колебательным спектром воды в газ. состоянии. Согласно этой модели потенциальная энергия молекулы в р-ре V рассматривается как сумма $V = V_g + V_p$ потенциальной энергии V_g изолированной молекулы и эффективной потенциальной энергии возмущения V_p , связанной с возмущениями в р-ре; предполагается, что $V_g \gg V_p$.

X. 1972. 13

Выражения V_g и V_p разлагаются в ряд по внутренним колебательным координатам вблизи положения равновесия изолированной молекулы. Изменения силовых коэф. под действием р-рения $\Delta\varphi_{mm'} = \varphi_{mm'} - \varphi_{mm'}^g$, $\Delta\varphi_{mm'm''} = \varphi_{mm'm''} - \varphi_{mm'm''}^g$ связаны с вкладом частных пр-ных V_g соот-щего порядка и с изменениями равновесной конфигурации молекулы в р-ре. В кач-ве примера вычислено влияние различных параметров V_p на гармонич. частоты и коэф. ангармоничности молекул H_2O и D_2O и HOD в р-ре. Отмечено, что изменения равновесной конфигурации, эквивалентные изменениям силовых коэф., приводят к значит. сдвигам частот колебаний (изменение частоты осциллятора OH составляет $-14 \text{ см}^{-1}/0,001\text{A}$). Обсуждены нек-рые критерии отнесения обертонов и составных тонов. Постоянные ангармоничности использованы для рассмотрения взаимодействия гармонич. колебаний молекул H_2O и D_2O . Уменьшение величины постоянной X_{13} и увеличение постоянной X_{33} по сравнению с газ. состоянием рассматривается как свидетельство существования несимм. возмущения, ведущего к уменьшению взаимодействия между колебаниями ω_1 и ω_3 . Разность между постоянными X_{11} и X_{33} соответствует изменению ангармоничности возмущенного осциллятора. В случае, когда величины X_{11} , X_{33} и X_{13} имеют одинаковый знак и, кроме того, $\Delta X_{13} \approx 4\Delta X_{11} \approx 4\Delta X_{33}$, возмущение молекул H_2O и D_2O является симметричным. Обсуждается перенос полученных результатов на группы XH_2 и XD_2 , напр., в анилине и его орто-замещенных производных. По резюме

H₂O (свойство к протону) / 2811 1972

Chong Sh.-L., Meyers R. H. Jr.,
Franklin J. L.,
J. Chem. Phys., 1972, 56, N5, 2427 -
- 2430 (anal.)
Proton affinity of water.

For Pub., 1972, ID 248 to M (P)

H₂O

HDO

1972

1 Б71. Колебательно-вращательный гамильтониан для изогнутой молекулы XYZ. Chan Miu Yung, Parker Paul M. Vibration—rotation Hamiltonian of the bent XYZ molecule. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 42, № 1, 53—64 (англ.)

2.1973 N 1

Етмов $\oplus 1$ $\boxtimes$

H₂O

1972

5 Д131 Д. Расчет вертикальных энергий ионизации и электронного сродства свободных молекул. Cederbaum Srulek Lorenz, Störungstheoretische Berechnung von vertikalen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten freier Moleküle. Diss., Dokt. Naturwiss. Fak. Allg. Wiss. Techn. Univ. München, 1972. 111 S., ill. (нем.)

У: Ас
-Развивается теория для вычисления вертикальных энергий ионизации и электронного сродства с помощью теоремы Купменса (с использованием теории возмущений для учета перестройки электронной оболочки молекулы в процессе ионизации). Энергии ионизации и сродства связываются с полюсами ф-ции Грина, которая вычисляется с помощью полевых методов теории возмущений. В качестве нулевого приближения использовано приближение Хартри—Фока для системы с замк-

(+3)



Ф. 1973 N 5

нутой оболочкой. Теория применена к молекулам воды, ацетилена, азота и формальдегида. Для молекулы воды вычисленный спектр фотоионизации (включая состояния кратной ионизации) хорошо согласуется с имеющимися эксперим. данными по фотоионизации вплоть до энергий 80 эв; в случае молекулы азота получена наблюдаемая на опыте последовательность максимумов в энергетич. спектре фотоэлектронов, которую не удается объяснить с помощью метода Хартри—Фока. Т. К. Ребане



H₂O

1972

117680g Ab initio calculations on large molecules using molecular fragments. Oxygen-containing molecules. Cheney, B. Vernon; Christoffersen, Ralph E. (Res. Lab., Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.). *J. Chem. Phys.* 1972, 56(7), 3503-18 (Eng). An ab initio procedure for the investigation of large mols. is applied to a series of O-contg. mols. Prototype mols. used to characterize the procedure include H₂O, H₂O₂, MeOH, Me₂O, furan, H₂CO, MeCHO, (Me)₂CO, HCOOH, MeCOOH, and HCOOMe. The method is found to provide interesting and useful information concerning electronic structure and mol. geometry in spite of the restricted sets of basis orbitals employed. When possible, comparisons are made with other theoretical results as well as exptl. values.

kb. mls.
power

(+)

C. A. 1972-76-20

H₂O

1972

сводка
и протокол

90217x Proton affinity of water. Chong, Shuang-Ling; Myers, Ransom A., Jr.; Franklin, J. L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1972, 56(5), 2427-30 (Eng). By employing elevated pressures in the ion source of a quadrupole mass filter, it is shown that D_3S^+ does not transfer a deuteron to D_2O and that D_3O^+ transfers a deuteron to D_2S . Studies were carried out in most instances under conditions where the reactant ion undergoes 30-60 collisions before reacting. Thus, most excess energy should have been removed. The transfer of deuteron from D_3O^+ to D_2S appears to go to equil. with an equil. const. of 14.4, which corresponds to a heat of reaction of 1.8 kcal/mole. From this, the proton affinity of water is deduced to be 168 kcal/mole.

C.A. 1972. 76. 16

H₂O

1972

23 Б26. Расчет полной энергии молекул в рамках метода рассеянных волн. Применение к молекуле воды. Connolly J. W. D., Sabin John R. Total energy in the multiple scattering formalism: application to the water molecule. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 11, 5529—5533 (англ.)

расчет
п. энерг.

Развита схема вычисления статистич. значения полной энергии молекулы, в рамках метода рассеянных волн (см. РЖХим, 1971, 8Б13). Конкретные вычисления проведены на примере молекулы воды, для которой имеются достаточно точные расчеты неэмпирич. методом МО ЛКАО ССП и эксперим. данные, что позволяет судить о надежности предложенного метода. Приводятся результаты вычисления одноэлектронных энергий, потенциалов ионизации и потенциальных кривых колебаний. Обсуждены достоинства и ограничения данного метода.

Резюме

X-1972-23

II -

H₂O, T₂O, D₂O (curr. noem.,
empykt. noem.) 1972.

Cook R.L., De Lucia F.C., XI4338
Helming P.,

J. Mol. Spectrosc., 1974, 53 (1),
62-76.

Molecular force field and
structure of water. Recent
microwave results.

C.A. 1974. 81 N22 .143672d. 10 (Φ)

H_2O

Cotter, Robert J. 1972

A_H^+

"Diss. Abst. Int" B
1973, 33 (11), 5223.

(see. H_2 ; III)

H₂O

1972

u.n.

+107174b Raman spectroscopic studies of liquid water, water-d₂ and water-d₁. Cunningham, Kirkwood M. (Yale Univ., New Haven, Conn.). 1972, 249 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 72-16,184. From *Diss. Abstr. Int. B* 1972, 32(11), 6323.

C.A. 1972.77. N16 ● ☒ (+1) H₂O



1972

4 Д153. Геометрическая зависимость некоторых од-
ноэлектронных свойств воды. Dixon M., Clax-
ton T. A., Smith J. A. S. Geometric dependence of some
one electron properties of water. «J. Chem. Soc. Faraday
Trans.», 1972, Part 2, 68, № 12, 2158—2168 (англ.)

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе
атомных ССП АО для атома О и ф-ций слэтеровского
типа для Н, представленных в виде линейных комбина-
ций гауссовых ф-ций, исследовано электронное строе-
ние молекулы H_2O . Проведены расчеты для длин свя-
зей ~~1,70; 1,8111 и 1,90~~ ат. ед. с варьированием в каж-
дом случае валентного угла от 98 до 118°. Рассчитаны
полные энергии, дейтеронные и ^{17}O тензоры квадра-
польного взаимодействия, электр. поля и диамагн.
экранирование на протонах и О, дипольные моменты,

тензоры второго электр. момента, диамагнитные вос-
приимчивости (ланжевеновский член). Обнаружено, что
одноэлектронные свойства, зависящие только от прото-
нов, согласуются с рассчитанными в приближении, близ-
ком к хартри-фоковскому пределу, тогда как в осталь-
ных сл. чаях, напр. для констант квадрупольного взаи-
модействия атомов О, результаты хуже.

В. Л.

Электр.
струкц.Ф. 1973
N 4

4 д 152. Расчеты основного состояния молекулы воды, близкие к методу Хартри — Фока: энергии, потенциалы ионизации, силовые постоянные и одноэлектронные свойства. Dunning Thom. H., Jr, Pitzer Russell M., Aung Soe. Near Hartree—Fock calculations on the ground state of the water molecule: energies, ionization potentials, geometry, force constants, and one-electron properties. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 12, 5044—5051 (англ.)

Методом Хартри — Фока в различных слэтеровских и гауссовых базисах произведены расчеты электронной структуры молекулы воды. Для слэтеровского (5s4p1d/3s1p) и сжатого гауссового [6s5p2d/3s1p] базисов полная энергия равна —76.063 ат. ед.; оценен хартри-фоковский предел ($-76,066 \pm 0,002$ ат. ед.). Расчетная энергия диссоциации равна 6,9 эв (эксперим. значение — 10,2 эв). Потенциальная поверхность молекулы была рассчитана с использованием гауссового базиса. Определены равновесные расстояние (0,941 Å) и валентный угол (106,6°), а также силовые постоянные (СП); последние отличаются от экспериментальных на 15—20%. Обсуждаются причины этого расхождения и источники возможных ошибок при вычислении СП. Приведены расчетные значения ряда одноэлектронных величин, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом и данными других авторов.

В. И. Барановский

1972

9/128 - 34/16
1399 - 17 - 34/16

H₂O

Электр.
Структ.

до,

Ф. 1973

№ 4

H₂O

J. C. H.

Conf. J. C. H.

C. A. 1973
78. N 8

48191a Near Hartree-Fock calculations on the ground state of the water molecule. Energies, ionization potentials, geometry, force constants, and one-electron properties. Dunning, Thom. H., Jr., Pitzer, Russell M. (Battelle Mem. Inst., Columbus, Ohio). *J. Chem. Phys.* 1972, 57(12), 5044-51 (Eng). Near Hartree-Fock wave functions have been calcd. for the ground state of the water mol. using both Slater and contracted Gaussian basis sets. Total energies of -76.063 hartree were obtained with a (5s4p1d/3s1p) Slater basis and a [6s5p2d/3s1p] contracted Gaussian basis derived from an (11s7p2d/5s1p) primitive set; these energies are estd. to be within 0.003 ± 0.002 hartree of the Hartree-Fock limit. The Hartree-Fock wave functions account for ~70% of the dissocn. energy of water. The Hartree-Fock vertical ionization potentials (in eV), 11.1(²B₁), 13.3(²A₁), and 17.6(²B₂), are too low by 1-1.5 eV as expected. With the Gaussian basis set, a potential surface was computed, and the equil. geometry and harmonic force consts. were calcd. The calcd. bond length, 0.941 Å, and bond angle 106.6°, agree well with the exptl. values, 0.957 Å and 104.52°. In spite of the rather good agreement for the geometry, the force consts. are in error by 15-20%. This is attributed to an inadequacy of the Hartree-Fock model. A no. of 1-electron properties were also computed; they differ only slightly from those reported in earlier work and are in satisfactory agreement with expt. Plots of the valence (canonical) MO's are given.

1972

9/1/78 - 341/16
X - 17
13-16

H₂O

9 Б26. Расчеты основного состояния молекулы воды методом Хартри-Фока: энергии, потенциалы ионизации, геометрия, силовые постоянные и одноэлектронные свойства. Dunning Thom H., Jr, Pitzer Russell M., Aung Soc. Near Hartree-Fock calculations on the ground state of the water molecule: energies, ionization potentials, geometry, force constants, and one-electron properties. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 12, 5044—5051 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО рассчитаны основное состояние молекулы H₂O и состояния ²A₁, ²B₁, ²B₂ иона H₂O⁺ в различных базисах из слейтеровских и сгруппированных гауссовых функций *s*-, *p*- и *d*-типов. Полученная полная энергия для H₂O (—76,063 ат. ед.) не более чем на 0,002 ат. ед. отличается от хартри-фоковского предела. Рассчитанная энергия диссоциации составляет 70% от экспериментальной, а потенциалы ионизации 11,1 (²B₁), 13,3 (²A₁) и 17,6 эв (²B₂) на 1—1,5 эв меньше экспериментальных. Оценены энергии

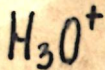
X. 1973. № 9

1972

ВФ - X 73416

переходов $X^2B_1 \rightarrow ^2A_1$ и $X^2B_1 \rightarrow ^2B_2$ для H_2O^+ . Обсуждена зависимость расчетных данных о потенциальной поверхности, равновесной геометрии силовых постоянных (в гармонич. приближении) от выбора гауссова базиса АО. Длина связи 0,941 Å и угол 106.6° , полученные в базисе, включавшем поляризац. функции, согласуются с опытными данными. Однако, рассчитанные силовые постоянные отличаются от экспериментальных на 15—20%, причем результаты мало меняются с улучшением базиса. Для опытной и найденной путем оптимизации равновесной геометрии вычислены значения ряда одноэлектронных свойств: дипольного момента, квадрупольных моментов, магнитной восприимчивости и т. п. Результаты согласуются с литературными данными и отличаются от опытных не более, чем на 10%. Приведены диаграммы электронной плотности валентных МО молекулы H_2O .

В. Я. Симкин



6 Д129. Расчеты стабильности радикала H_3O в воде. Efskind Lasse. MO-calculations on the stability of the H_3O -radical in water. «Acta chem. scand.», 1972, 26, № 10, 4147—4156 (англ.)

1972

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП исследовано электронное строение радикала H_3O (I), иона H_3O^+ (II) и их комплексов с водой. I найден плоским и стабильным по отношению к диссоциации на $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ (энтальпия 40 ккал/моль, что эквивалентно сильной водородной связи). Отмечено, что по лит. данным неэмпирич. расчетов I нестабилен по отношению к диссоциации, но последняя характеризуется довольно высоким барьером. II также найден плоским. На основании обсуждения литературных данных, ряд из которых свидетельствует о неплоскости I и II и учитывая приближенность схемы ЧПДП, автор приходит к выводу, что даже если I и II неплоские, барьер инверсии должен быть малым. Показано, что стабильность II по отношению к диссоциации более чем в 6 раз выше. Исследовано электронное строение ряда конфигураций комплексов I и II с 1, 3 и 5 молекулами H_2O . Исследование полученных результатов показало, что стабильный по отношению к диссоциации I, в отличие от II, дестабилизируется окружающими молекулами H_2O . В. Л. Лебедев

по
зам.

Ф.1973

№6

OH

1972

Feugier Alain

(A $\bar{e}$)

These dock. sci / phys
Fac sci Univ Paris 1972,
113p ill (franc).

(see KOH; III)



BP-XI-3277

1972

(ν_i)

35815g High resolution infrared spectra of the $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of water-oxygen-16. Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C.; Valentin, A. (Lab. Spectrosc. Mol., Univ. Paris, Paris, Fr.). *J. Phys. (Paris)* 1972, 33(8-9), 741-7 (Fr). The $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of the H_2^{16}O mol. occurring in the region 5090-5580 cm^{-1} were recorded with a high resolu. ir spectrometer. The set of the obsd. transitions lead, by a least squares method, to the detn. of accurate values of the rotational levels belonging to the ground state (000) and to the excited states (110) and (011). By using sum-rules, it was possible to obtain the values of the band origins $\nu_0(\nu_1 + \nu_2) = 5234.98_1$ and $\nu_0(\nu_2 + \nu_3) = 5331.27_4$ cm^{-1} .

C.A. 1973, 78, NC.

H₂O

1972.

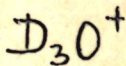
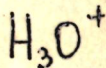
3 Д449. ИК-спектры высокого разрешения полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ H₂O¹⁶. Flaud J. - M., Camy-Peyret C., Valentin A. Spectre infrarouge a haute résolution des bandes $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_2 + \nu_3$ de H₂¹⁶O. «J. phys.» (France), 1972, 33, № 8—9, 741—747 (франц., рез. англ.)

Получены ИК-спектры поглощения паров воды в области 5090—5580 см⁻¹ с высоким разрешением в слое 5 м и давл. 0,1—10 мм рт. ст. Точность определения частот 0,002 см⁻¹. Произведено отнесение линий к колебательно-вращательным переходам полос $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$. С использованием микроволн. данных определены энергии вращательных и колебательно-вращательных уровней. Расстояние между системами уровней типа A₁, A₂ и B₁, B₂ найдены по правилу сумм. Приведены таблицы энергии вычисленных уровней, значений молекулярных постоянных и частоты колебательных переходов. Библ. 16.

М. В. Тонков

(м.п.)

Ф. 1973. № 3.



ном.;
 ν_i

Ф. 1973
N 4

4 Д224. Теоретический расчет силовых постоянных иона H_3O^+ и сравнение с экспериментальными результатами. Fournier M., Allavena M., Potier A. Calcul théorique des constantes de force de l'ion H_3O^+ et comparaison avec les résultats expérimentaux. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1972, 69, № 10, 1520—1525 (франц.; рез. англ.)

С локализованными МО, имеющими вид линейных комбинаций ф-ций Слэтера и Гаусса, и по методу ППДП/2 вычислены 6 силовых постоянных в координатах симметрии и 6 силовых постоянных в естественных колебательных координатах иона H_3O^+ для плоской и пирамидальной моделей. Путем минимизации электронной энергии определены равновесные значения геометрич. параметров. По фундаментальным частотам ионов H_3O^+ и D_3O^+ вычислены частоты их гармонич. колебаний и постоянные ангармоничности. По этим частотам определены те же 12 силовых постоянных при углах НОН, равных 111° , 102° и 96° . Из сравнения результатов теоретич. расчета и спектроскопич. определения силовых постоянных следует, что свободный ион H_3O^+ имеет плоское строение, а в кристалле $\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ при образовании водородных связей ион становится пирамидальным с углом НОН, равным 102° . М. А. Ковнер

1972

(+1)

☒

H₂O

Glorieux P., ugr.

1972

u. b.
normans

"J. Quant. Spectrosc. and
Radiat. Transfer",
1972, 12, N4, 731-49.

(see SO₂, III).

H₂O

Yungold M.P.

1972

Nature, Phys. Sci., 1972, 235, 75

Trisoucooregenul (origin) ~~some~~

measured

are calculated from

CH_4 ; H_2O ; N_2O ; CH_3Br (спектры с высоким разрешением) 1972

Guelachvili G., VI 3903

Nov. Rev. Opt. Appl., 1972, 3, N6, 317-36
(франц.)

Fourier spectroscopy with 10^6 point transformations. II. Vacuum and automation. 9

10 (Ф) ~~кар. оптика~~ СА, 1973, 78, N18; 117504и

H₂O

23 Б86. Расчет физических свойств молекулы воды в кластерах типа льда. Guidotti C., Lamanna U., Maestro M. Calculated physical properties of a water molecule in an ice-like cluster. «Theor. chim. acta», 1972, 26, № 2, 147—156 (англ.; рез. нем.)

1972

С целью исследования изменения физ. св-в воды при переходе от газовой фазы к конденсированной неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение молекулы H₂O в кластере с геометрией, отвечающей льду I. Координац. число центральной молекулы H₂O (ЦМ) принято равным 4 с тетраэдрич. координацией внешних молекул H₂O (ВМ). Все Н-связи полагались прямолинейными с расстояниями О...О 2,76 А. Использован миним. базис орбиталей слейтеровского типа (ОСТ). Взаимодействие ЦМ с ВМ рассматривалось по теории возмущений с учетом только кулоновского члена в пренебрежении обменными и дисперсионными взаимодействиями. После каждого этапа процедуры самосогласования для ВМ использовалось распределение электронной плотности, найденное для ЦМ. На след. этапе расчета для ЦМ использован расширенный, а для ВМ — по-прежнему миним. базис ОСТ. Рассмотрены все

расчет
физ.
св-в.

Х. 1972-23

3⁴ возможные ориентации ВМ относительно ЦМ, отличающиеся углами поворота ВМ вокруг осей Н-связей. При расчете физ. характеристик на обоих этапах производилось усреднение по всем ориентациям. Дополнительно вводилось требование сохранения симметрии C_{2v} для волновой функции ЦМ. Кроме того, также проводилось усреднение по Больцману для T -ры 0° . С целью учета дальнедействующих взаимодействий также проведен расчет одной конфигурации, кластера с дополнительными 12 молекулами H_2O во второй внешней оболочке. Рассчитаны полные и орбитальные энергии, дипольные моменты, электрич. и магнитные св-ва. Энергия Н-связи оценена в 9,9 ккал/моль. Для дипольного момента получено значение 2,537 D (опыт 2,71). Показано, что характеристики, полученные с обоими процедурами усреднения, близки друг к другу; наибольшее различие наблюдается для дипольного момента (2,629 D по Больцману). Обнаружено, что учет кулоновского члена достаточен для описания большей части вариации физ. св-в при переходе от свободной H_2O к кластерам. При этом существенным изменениям подвергаются только наиболее внешние МО и, в частности, зарядовые распределения на атомах Н. Вторая внешняя оболочка влияет на ЦМ не очень сильно — ее вклад составляет не более 20% от вклада первой.

В. Л. Лебедев

H_2O

Hung W. J.; и др.

1972

кв. мех.
расчет.

"J. Chem. Phys.", 1972, 57, №2,
438 - 48.

● (сер. LiH, III)

1972.

H₂O

NH₃

Cur.
no cur.

64432k Anharmonic force constant calculations. Hoy, A. R.; Mills, I. M.; Strey, G. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, Engl.). *Mol. Phys.* 1972, 24(6), 1265-90 (Eng). The relation of the anharmonic force consts. in curvilinear internal coordinates to the obsd. vibration-rotation spectrum of a mol. is reviewed. A simplified method of setting up the required nonlinear coordinate transformations is described: this makes use of the L tensor, which is a straightforward generalization of the L matrix used in the customary description of harmonic force const. calcs. General formulas for the L tensor elements, in terms of the familiar L matrix elements, are presented. The use of nonlinear symmetry coordinates and redundancies are described. Sample calcs. on the H₂O and NH₃ mols. are reported.

C. A. 1973. 78 N 10

(+1)



H_2O

1972

5 Д169. Вычисление ангармонических силовых постоянных. Ной А. Р., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constant calculations., «Mol. Phys.», 1972, 24, № 6, 1265—1290 (англ.)

Предложен метод вычисления кубич. и квартичных ангармонич. силовых коэф. в разложении потенц. энергии многоатомной молекулы по степеням нормальных или внутренних колебательных координат. В основу метода положена процедура GF -матриц с переменной (зависящей от координат) матрицей форм колебаний L . Элементы матрицы кинематич. коэф. G предполагаются не зависящими от координат. Введены криволинейные внутренние координаты, связанные с норм. ко-

С.И.

Ф. 1973 N 5

⊕ NH₃



ординатами нелинейным преобразованием L . Получены выражения для коэф. при нелинейных членах в разложении L по степеням координат, соотв-щих всем четырем внутренним координатам (растяжение связей, деформация углов и т. д.). Т. к. силовые коэф., соответствующие нелинейным внутренним координатам, не зависят от масс атомов, для вычисления этих силовых коэф. могут быть использованы эксперим. данные для различных изотопич. модификаций молекулы. Составлена программа для построения нелинейного преобразования и вычисления силовых коэф. из эксперим. данных по постоянным ангармоничности, колебательно-вращательного взаимодействия и l -удвоения на ЭВМ. В качестве примера вычислены ангармонич. силовые коэф. молекулы H_2O и NH_3 . М. Р. Алиев

H₂O
D₂O

с. п.

Х. 1973

№ 10

10 Б70. Расчеты ангармонических силовых постоянных. Ноу А. Р., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constant calculations. «Mol. Phys.», 1972, 24, № 6, 1265—1290 (англ.)

Для описания силового поля молекул использованы криволинейные координаты Y_i , связанные с декартовыми смещениями $\delta\alpha_m$ из положения равновесия нелинейным соотношением $Y = B^* \delta\alpha$, где B^* — обобщенный тензор коэф. разл. компонент вектора Y в ряд Тейлора по $\delta\alpha_m$ (обобщенный вектор $\delta\alpha$). Обычные внутренние координаты R_i суть линейные по $\delta\alpha_m$ члены этих рядов с коэф. $B_i^{\alpha m}$ — элементами станд. матрицы преобразования B . Потенциальная функция представлена в виде ряда по смещениям Y_i с дальнейшим переходом к нормальным координатам Q_r , причем $Y = L^* Q$, где Q — обобщенный вектор, включающий различные произведения Q_r , а L^* — обобщенный тензор перехода от Q к Y , так что $Y_i = \sum_r L_i^r Q_r + 1/2 \sum_{r,s} L_i^{rs} Q_r Q_s + \dots$. Координаты

Y_i не зависят от масс атомов и определяются только из геометрич. соображений (R_i зависят от масс в силу

1972



использования условий Эккарта). Указан конкретный выбор 5 различных типов Y_i : валентных координат растяжения связей, деформаций валентных углов при нелинейном и линейном равновесном расположении трех соседних атомов, выхода из равновесной плоскости для связей данного атома с 3 соседними и внутреннего вращения. Все элементы тензора L^* выражаются через первые производные L_i^r , т. е. через элементы стандартной матрицы L гармонич. силового поля. Для каждого типа Y_i приведены выражения L_i^{rs} и L_i^{st} через L_i^r . При наличии симметрии у равновесной конфигурации линейным преобразованием вводятся координаты симметрии $S_i = \sum_j U_j^i Y_j$. Если внутренние координаты Y_i — зависимы, то возникают два осложнения: а) возможность введения в Птлнейных членов, остающихся в силовых постоянных (СП) всех порядков, даже после исключения зависимых координат; б) нелинейность преобразования от S_j к Y_i . Показано, как могут быть устранены эти осложнения. Т. к. при наличии нелинейных соотношений для зависимых Y_i переход к координатам симметрии может быть осуществлен несколькими способами, рассчитываемый спектр может в какой-то мере зависеть от выбора преобразования, в связи с чем подчеркивается необходимость всегда указывать его конкретный вид. Составлены программы расчетов в криволинейных координатах с учетом ангармонич. СП. При этом вычисляются постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и ангармонич. постоянные, и для молекул типа симм. волчка — и постоянные λ -удвоения. Ангармонич. СП могут быть уточнены в ходе расчета с учетом данных по изотопозамещ. молекулам. В качестве примера приведены результаты расчетов для молекул H_2O , D_2O и NH_3 : квадратичные, кубич. и квартичные компоненты L^* , СП в нормальных координатах и спектроскопические параметры.

Н. Ф. Степанов

CO_2 ; CH_4 ; H_2O ; CH_3F (см. ностр.) 1972

Isotani S., N 3651

An. Acad. Brasil. ciênc, 1972, 44,
N3-4, 407-412 (англ.)

- On the kinematical method
for force constants evaluation

Die Zee, 1974, 3581

3
to

5 Д212. Вращательные переходы в молекулах типа асимметричных волчков при столкновении с электронами. Применение к H_2O и H_2CO Itikawa Yukikazu. Rotational transition in an asymmetric top molecule by electron collision. Applications to H_2O and H_2CO . «J. Phys. Soc. Jap.», 1972, 32, № 1, 217—226 (англ.)

В борновском приближении вычислены сечения переходов между вращательными состояниями при столкновении молекул типа асимметричных волчков с электронами. Из свойств симметрии молекулярных вращательных волн. ф-ций получены правила отбора для вращательных переходов. Результаты используются для численных расчетов сечений при столкновении молекул H_2O и H_2CO с электронами в диапазоне энергий электронов 10^{-3} — 10^{-1} эв. Вычисленные сечения оказались очень большими и, при энергии столкновения 10^{-2} эв составляют $\sim 3 \cdot 10^{-13}$ см² для перехода $0_0 \rightarrow 1_0$ в H_2O и $\sim 10^{-12}$ см² для перехода $0_0 \rightarrow 1_{-1}$ в H_2CO . Автор указывает на важность рассмотренных процессов для объяснения микроволн. эмиссии этих молекул в межзвездной среде.

Б. Ф. Горднеев

H_2O

спектр

ф. 1972. 5D

1972

(+)

H_2CO

☒

H₂O...HOH

1972,

105757v LCAO-MO study of the charge-transfer theory of hydrogen bonding. Koller, J.; Kaiser, S.; Azman, A. (Chem. Inst. Boris Kidric, Univ. Ljubljana, Ljubljana, Yugoslavia). *J. Mol. Struct.* 1972, 13(2), 305-6 (Eng). Complete-neglect-of-differential-overlap LCAO MO calcs. showed that the equil. H-bonded system H₂O...HOH is stabilized by an energy lowering of 0.71 eV, when the charge-transfer component is included in the localized orbitals of the system. The charge-transfer band of the system was predicted at 12.975 eV by calcs. that included the configuration interactions of all single excited states.

кб. мкх.
мечені

C.A. 1972. 77. N 16

H₂O

1972

Kammeyer C.W., Whitman D.R.

γ_e

J. Chem. Phys., 1972, 56, N9,
4419-4421.

● (Cu CF₄); III

H_2O

1972

16 Б205. Программа для расчета силовых постоянных. Klíma Přemysl, Hájek Bohumil. Computer programmes for the force constants calculation. «Sb. VŠCHT Praze», 1972, B15, 15—21 (англ.; рез. рус., нем.)

Описана программа (АЛГОЛ-60) для вычисления силовых постоянных методом наименьших квадратов. Процедура основана на алгоритме Шнайдера и Шахтшнейдера и включает ряд дополнений. Программа апробирована на ряде примеров: H_2O , $NOCl$, HPO_3^{2-} , $P_2O_6^{4-}$. Найденные силовые поля хорошо согласуются с ранее вычисленными.

Е. Разумова

(с.п)

ж. 1973 № 16

(+3)



H₂O

18 Б162. Расчет дефектов инерции и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и их использование для определения силовых постоянных. Креденцер Е. И., Свердлов Л. М. В сб. «Материалы 1-го Всес. симпоз. по вращател. спектрам молекул. 1969». Баку, 1972, 72—78

Предложен графич. метод определения силовых постоянных K и постоянных Корнелисова взаимодействия ξ по опытным значениям квадратов частот колебаний λ , постоянных центробежного искажения τ и дефектов инерции Δ . Постоянные K выражают через λ и ξ и строят графики зависимости K от ξ . Аналогичным образом постоянные τ выражают через K и строят графики зависимости τ от ξ , а также Δ от ξ . По этим графикам и по опытным значениям τ и Δ определяют интервалы возможных значений ξ и K , а затем наилучшие значения этих величин. Приведены найденные описанным способом 4 силовых постоянных молекул H₂O, H₂S, H₂Se, SO₂ и O₃, при к-рых достигнуто хорошее совпадение вычисленных и опытных значений τ и Δ .

М. А. Ковнер

силов.
поси

Х. 1973 N 18

1972



(+4)

H₂O; HPO₃²⁻; H₂PO₃⁻; P₂O₆⁴⁻ (Vi) 1972

Klima P., Hajek B., XI 3556

Sb. Vys. Sk. Chem. - Technol. Prague,
Angl. Chem. Technol., 1972, B14,
73-6 (ann.)

Computer programs for G-matrix
and Z-matrix calculations.

10 9

CA, 1973, 78, N26, 166283e

H₂O

1972.

107299w Spectral and total emissivity of water vapor and carbon dioxide. Leckner, B. (Dep. Steam Eng., Chalmers Univ. Technol., Goteborg, Swed.). *Combust. Flame* 1972, 19(1), 33-48 (Eng). Data on the ir radiation characteristics of CO₂ and water vapor in the form of absorption coeffs. and line spacings averaged over narrow spectral intervals were compiled from various sources. These data are to be used in heat transfer calcns. from hot gases. To investigate the accuracy

C.A. 1972. 77. N 16

of the data, the simplest case possible was chosen: a comparison with the total emissivity charts of water vapor and CO_2 . It appears however that the charts are not entirely reliable as stds. for comparison: it seems probable that Hottel's chart for water vapor gives too low values at temps. $>900^\circ$ and that the partial pressure correction is temp. dependent. With the exception of some regions where judgment is difficult, the calcns. using spectral data seem to represent total emissivities with a max. error which is estimated to $\sim 10\%$. Sources of error in the spectral data and in Hottel's total emissivity charts are discussed. Total emissivity charts, pressure and overlap corrections based on calcns. with spectral data are presented.

H₂O

1972

(A.Y.)

52438h Why is the oxygen in water negative? Liebman, Joel F. (Univ. Cambridge, Cambridge, Engl.). *J. Chem. Educ.* 1972, 49(6), 415-17 (Eng). A review with 19 refs., on the electronic charge distribution in the H₂O mol., includes discussion of: electronegativity; ionization potentials; electron affinities; "all-atom" valence-bond resonance structures; and the electronic charge distribution on the O atoms in OF₂, Li₂O, and Cs₂O.

(+3)



CA. 1972. 44. 8

$\text{LiH}; \text{Li}_2; \text{BH}; \text{AlH}; \text{HF}; \text{BF}; \text{O}; \text{N}_2; \text{F}_2;$
 $\text{ClF}; \text{H}_2\text{O}; \text{NH}_3; \text{CH}_4; \text{CH}_3\text{F}; \text{H}_2\text{O}_2$ (e.u.n.) 1972

Ogop

Lipscomb W. N.

$\bar{x}$ 7811

MTP (Med. Tech. Publ. Co) Int. Rev. Sci.:
Phys. Chem., Ser. One, 1972, 1, 167-96 (ann.)

Molecular properties.

24

$10 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$

10



~~(e.u.n.)~~ CR, 1973, 78, N24, 151674

H₂O

спектр
м.ч.

Х. 1972.

16

1072
16 B278. Микроволновый спектр молекулы H₂O¹⁶ в субмиллиметровой области. De Lucia Frank C., Helminger Paul, Cook Robert L., Gordy Walter. Submillimeter microwave spectrum of H₂¹⁶O. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1972, 5, № 2, 487—490 (англ.)

В субмиллиметровом диапазоне (до 752 ГГц) зарегистрировано 9 новых вращательных линий основного колебательного состояния молекулы H₂O¹⁶. Для получения спектра использованы гармоники клистрона в качестве источника с перестраиваемой частотой и фотопроводящий детектор InSb, работающий при t-ре 1,6° К. Прецизионные измерения частоты выполнены также для 6 известных линий H₂O в см- и мм-диапазонах. Из частот 15 МВ-линий вместе с данными ИК-спектров вычислены значения 3 вращательных постоянных и 18 постоянных центробежного искажения 2-, 4- и 6-го порядков. Показано, что значения центробежных постоянных сильно коррелированы.

М. Р. Алнев.

78819n Submillimeter microwave spectrum of water. De Lucia, Frank C.; Helminger, Paul; Cook, Robert L.; Gordy, Walter (Dep. Phys., Duke Univ., Durham, N.C.). *Phys. Rev. A* 1972, [3]5(2), 487-90 (Eng). The absorption spectrum of water vapor, in addn. to giving information about the structure and properties of the H_2O mol., is of practical importance because of the effects of water vapor on the propagation of electromagnetic radiation. However, precise measurements of only 6 ground-vibrational-state transitions of $H_2^{16}O$ have been reported in the microwave region. The measurement is reported of 9 new rotational transitions of $H_2^{16}O$ and the remeasurement to higher accuracy of the 4 previously known submm lines. The frequencies of the newly obsd. transitions are (in MHz) $10_{2,9} \leftarrow 9_{3,6}$, 321,225.644; $7_{5,3} \leftarrow 6_{4,0}$, 437,346.667; $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$, 439,150.812; $7_{6,2} \leftarrow 6_{6,1}$, 443,018.295; $6_{4,2} \leftarrow 5_{5,1}$, 470,888.947; $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$, 474,689.127; $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$, 488,491.133; $5_{3,2} \leftarrow 4_{4,1}$, 620,700.807; and $2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$, 752,033.227. These transitions were measured with a submm-wave spectrometer which employs a klystron-driven crystal harmonic generator and a 1.6°K InSb photoconducting detector. With this work, the lines contributing the major portion of the atm. absorption of water vapor in the region up to 800 GHz have been precisely measured.

H₂O

N. b.
measure

C. A. 1972. 26. 14

1972

H_2O^{18}

1972

(u.n)

120227 Submillimeter microwave spectrum of water- H_2O . De Lucia, Frank C.; Helminger, Paul; Cook, Robert L.; Gordy, Walter (Dep. Phys., Duke Univ., Durham, N.C.). *Phys. Rev. A* 1972, 6(4), 1324-6 (Eng). The rotational spectrum of $H_2^{18}O$ in the ground vibrational state was investigated by means of high-resoln. microwave spectroscopy. The measurement of 10 new rotational transitions are reported in the (1.0-0.4)-mm wavelength region. Among these are several low- J lines which are of significance in the atm. absorption of electromagnetic radiation in the microwave region. The frequencies of newly obsd. transitions are (in MHz): $5_{1,5} \leftarrow 4_{2,2}$, 322465.17; $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$, 390607.76; $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$, 489054.26; $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$, 517181.96; $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$, 520137.32; $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$, 537337.57; $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$, 547676.44; $6_{4,2} \leftarrow 5_{5,1}$, 554859.87; $5_{3,2} \leftarrow 4_{4,1}$, 692079.14; and $2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$, 745320.20. Assignments were based on a weighted analysis of combined microwave and ir data.

C.A. 1972. 47. 18

H_2O

1972.

8 Б319. Субмиллиметровый микроволновый спектр H_2O^{18} . Lucia Frank C. De, Helmingier Paul, Cook Robert L., Gordy Walter. Submillimeter microwave spectrum of $H_2^{18}O$. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1972, 6, № 4, 1324—1326 (англ.)

• Измерены МВ-спектры высокого разрешения H_2O^{18} в основном колебательном состоянии; наблюдаются 10 новых вращательных переходов в области 1,0—0,4 мм (в МГц): $5_{1,5} \leftarrow 4_{2,2}$, 322465,17; $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$, 390607,76; $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$, 489054,26; $6_{2,4} \leftarrow 7_{1,7}$, 517181,96; $6_{4,3} \leftarrow 5_{5,0}$, 520137,32; $5_{3,3} \leftarrow 4_{4,0}$, 537337,57; $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$, 547676,44; $6_{4,2} \leftarrow 5_{6,1}$, 554859,87; $5_{3,2} \leftarrow 4_{4,1}$, 692079,14; $2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$, 745320,20. Оценены вращательные постоянные и константы вращательного искажения молекулы H_2O^{18} .

Б. В. Рассадин

Х. 1973. № 8.

$C_2; N_2; O_2; H_2; CH; NH; OH; CN; NO$
 $H_3; H_4; CH_2; CH_3; CH_4; NH_2; NH_3; H_2O$
 $H_3O^+ (\text{?}, \text{parat}) \quad \underline{XI} \quad 3315$

Mathew F. M., - Ellison F. O.;
J. Chem. Phys., 1972, 57,
N12, 5183-202

W PX 73 12

H₂O, CH₂ (geom. equilib.) 1114 1972
(can. pacien)

McNaughtlin D. R., Bender C. F., XI 3157
Schaefer H. F., III;

Theor. chim. acta, 1972, 25, N4,
352 - 259 (ann.)

Geometry and force constant
determination from correlated
wave functions for polyatomic
molecules: geo and states of
H₂O and CH₂.

Pte-Pur. 1972, 12 D 186

10 9 (P)

$\text{OH}^- \text{H}_2\text{O}$

1972.

156617g Formation of, by termolecular reactions, and bond dissociation energy, structure, and bond length for $\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$. Melton, Charles E. (Chem. Dep., Univ. Georgia, Athens, Ga.). *J. Phys. Chem.* 1972, 76(22), 3116-20 (Eng). The termol: reactions of O^- and OH^- with H_2O to produce $\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$ were studied in the mass spectrometer. The rate const. for the former is $2.1 \times 10^{-27} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ and that for the latter is $1.8 \times 10^{-27} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. The bond dissocn. energy of $\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$ was calcd. to be 1.1 eV. The internuclear distance for $\text{R}(\text{O}\cdots\text{H})$ was calcd. to be 1.22 Å. The formation of the complexes is discussed in terms of both the energy-transfer and bound-complex mechanisms.

$\text{Do: } \gamma_{\text{O-H}}$
C.A. 1972. 77, No. 4.



H₂O

1972

34113q CNDO [complete neglect of differential overlap]/2 calculations and configuration analyses for some hydrogen-bonded systems. Morita, H.; Nagakura, S. (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *Theor. Chim. Acta* 1972, 27(4), 325-38 (Eng). The potential-energy curves of H-bonded systems were calcd. for H₂O, MeOH, and formic acid dimers and for the H maleate ion by a modified CNDO/2 method, the core resonance integrals between σ -electrons being distinguished from those between π -electrons, the different bonding parameters being used for -O- and =O, and the core potential integrals V_{AB}^c for O-H, C=O, and O...O being detd. semi-empirically. Consequently, the following results were obtained: (1) a potential-energy curve with a single minimum at $r(\text{O-H}) = 0.95 \text{ \AA}$ and with a concavity near $1.70 \text{ \AA}$ for the linear chain dimers of H₂O and MeOH; (2) a sym. potential-energy curve with 2 min. at $r(\text{O-H}) = 0.95$ and $1.78 \text{ \AA}$ for the cyclic dimer of formic acid; (3) a flat-bottomed sym. potential-energy curve for the H maleate ion. The configuration anal. method was applied to the H-bonded systems; the contributions of the covalent ((O-H-O)⁻¹) and ionic (O⁻H⁺O⁻) structures being 54 and 39%, resp., for the sym. H bonding of the H maleate ion.

формулы.
номенк.
тепр.

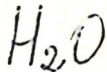
C.A. 1973, 78, N6

(+1)

CH₃OH.

⊗

1972

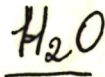


(Силы
посл.)

2 Д196. Определение силовых постоянных методом функции Грина. Пример молекулы H₂O. Moш Chung Yuan, Chen Tunli. Green's function determination of force constants — H₂O as example. «J. Chin. Chem. Soc.», 1972, 19, № 2, 49—56 (англ.)

Рассмотрены основы метода ф-ции Грина в применении к расчету силовых постоянных из частот изотопозамещенных молекул. Метод иллюстрирован на примере молекулы воды.

Рэсп-1973-2



1942

(C.H.S.
noen)

-) 120090r Green's function determination of force constants. Water as an example. Mou, Chung Yuan; Chen, Tunli (Dep. Chem., Taiwan Univ., Taipei, Taiwan). *J. Clin. Chem. Soc. (Taipei)* 1972, 19(2), 49-56 (Eng). By treating an isotopically substituted mol. as a perturbed system, the Green's functions for the perturbation are constructed and related to the force field of vibration. By spectral representation, the Green's function is diagonalized in the normal coordinates. Then, transforming back to Cartesian coordinates, Cartesian force consts. are generated without solving the secular equation directly. The relations between the internal force consts. and the Cartesian force consts. are given, and the complete internal force field can be obtained. The results for H₂O are discussed.

C.A. 1942. 44. 18

H₂O

9 Д404. Спектры комбинационного рассеяния и отнесение линий в области валентных колебаний воды. Murphy W. F., Bernstein H. J. Raman spectra and an assignment of the vibrational stretching region of water. «J. Phys. Chem.», 1972, 76, № 8, 11147—1152 (англ.)

1972

(52)

В области вал. кол. ОН и OD измерены спектры комб. рас. воды, тяжелой воды и DOH и введены поправки на аппаратные искажения. Проведено разделение полос по модифицированной программе. При разделении линии аппроксимированы ф-цией Фойгта. Предложена модель, основанная на предположении, что вода состоит преимущественно из молекул, 4-координированных через водородные связи к четырем другим молекулам, и из 3-координированных молекул с одной

свободной группой ОН. Показано, что число полос предложенной модели, их положение и состояние поляризации хорошо укладываются в рамки полученных эксперим. данных. Библ. 18.

А. Л. Белозеров

Ф. 1972. 92

фундаментальная ИК-поло-

1972

Had

Myers P., Madeley J. D.,
Lippiatt J. H.

J. B.

mass spec.

Dyn. Mass Spectrom.
1972, 3, 223-35.



(see. CO_2 ; III)

H_2O

1972

11 Б62. Изотопический сдвиг частот как прямое ограничение при расчете силового поля. Nibler Joseph W., BZarnhart David M. Isotopic frequency shifts as direct constraints in force field calculations. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 44, № 2, 236—250 (англ.)

Рассмотрена процедура вычисления силовых постоянных многоатомных молекул из частот изотопозамещ. молекул методом наименьших квадратов. Из частот различных пар изотопич. разновидностей молекул H_2O и $HNNH$ вычислены их силовые постоянные. Отмечена высокая чувствительность недиагональных силовых постоянных к изотопич. сдвигу частот. Для каждой молекулы выделены пары изотопозамещенных молекул, частоты к-рых дают наиболее стабильное решение по силовым постоянным.

М. Р. Алиев

(с.и)

х. 1973 № 11



H₂O

1972

5 Д167. Сдвиги изотопических частот как прямые ограничения при вычислениях силового поля. Nibler Joseph W., Barnhart David M. Isotopic frequency shifts as direct constraints in force field calculations. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 44, № 2, 236—250 (англ.)

Предложено применение метода наименьших квадратов для определения силовых постоянных F по изотопич. сдвигам колебательных частот с помощью уравнений $\Delta\Delta\lambda = \Delta J \Delta F$, в которых $\Delta\Delta\lambda$ — вектор разностей отклонений изотопич. сдвигов квадратов частот λ от их эксперим. значений, а ΔJ — разность матриц производных от λ по F для 2-х изотопич. модификаций. Эти уравнения добавляются к обычным уравнениям для ΔF . Метод наиболее удобен в случаях, когда известно много частот некоторых колебаний и мало частот других колебаний изотопич. молекул. Метод применен для определения силовых постоянных в координатах симметрии систем H₂O, D₂O, HOD; H₂O, D₂O, D₂¹⁸O и 10-ти различных изотопич. модификаций транс-димида, для которых вычислены все фундаментальные частоты.

М. А. Ковнер

④ общ

с.п.:



Ф. 1973 № 5

H_2O

Энерг.

разрыва

Репр-1973-2

2 Д129. Неэмпирические расчеты молекулы H_2O по методу валентных схем. I. Энергии разрыва связей. Peterson Carl, Pfeiffer Gary V. Ab initio valence-bond calculations of H_2O . I. Bond dissociation energies. «Theor. mich. acta», 1972, 26, № 4, 321—330 (англ.; рез. нем.)

Теоретически определены энергии разрыва связей в H_2O . Расчет производился неэмпирически по методу валентных схем. Был использован «минимальный» (без поляризующих ф-ций) сжатый гауссов базис. Расчет с учетом 49 валентных структур привел к следующим результатам: H_2O — равновесное расстояние (R) 1,83 ат. ед, $\angle HOH = 106,5^\circ$, $E = -76,0202$ ат. ед; OH — $R = 1,86$ ат. ед., $E = -73,3875$ ат. ед. Выбранный базис правильно описывает поведение системы при диссоциации. Расчетные значения энергий разрыва связей равны: $D_1 = 75,38$ ккал/моль (для $H_2O \rightarrow OH + H$), $D_2 = 54,79$ ккал/моль (для $OH \rightarrow O + H$). Отмечается значительная погрешность связи в H_2O ($\sim 60\%$). Одна из причин заниженных расчетных значений D по сравнению с экспериментом заключается, по-видимому, в плохом учете внутриатомных корреляций в случае использования «минимального» базиса. В. И. Барановский

1972

ВР-ХТ-3201

H₂O

BP-XI-3201

1972

144045f Ab initio valence-bond calculations of water. I. Bond dissociation energies. Peterson, Carl; Pfeiffer, Gary V. (Dep. Chem., Ohio Univ., Athens, Ohio). *Theor. Chim. Acta* 1972, 26(4), 321-30 (Eng). The 1st and 2nd bond dissocn. energies for H₂O have been calcd. in an ab initio manner using a multistructure valence-bond scheme. The basis set consisted of a minimal no. of nonorthogonal AO expressed in terms of Gaussian-lobe functions. The valence-bond structures considered properly described the change in the mol. system as the H atoms were individually removed to infinity. The calcd. equil. geometry for the H₂O mol. has an O-H bond length of 1.83 bohrs and an HOH bond angle of 106.5°. With 49 valence-bond structures the energy of H₂O at this geometry was -76.0202 hartrees. The calcd. equil. bond length for the OH radical was 1.86 bohrs and the energy, using the same basis set, was -75.3875 hartrees. After correction for zero point energies the calcd. bond dissocn. energies are: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, $D_1 = 75.38 \text{ kcal/mole}$ and $\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$, $D_2 = 54.79 \text{ kcal/mole}$.

Do

Kb. max.
pacr.

C.A. 1972, 77, N22.

⊕ OH.

HCN ; NH_3 , N_2 ; H_2O (разн. молекул.) 1972

Polák R. $\bar{x}$ 3435

Int. J. Quant. Chem., 1972, 6, N6,
1077 - 1086 (англ.)

Optimum hybrid orbitals
in localized orbitals. II.
Degenerate case.

Proc. Lum., 1973, 15543 to

8

H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, (I, m.n.) 1972
H₃N, H₃P, H₃As, H₃Sb

XI 2921

Potts A.W., Price W.C.,

Proc. Roy. Soc. London, 1972, A326,
N1565, 181-197 (ann.) 7577

Photoelectron spectra and valence
shell orbital structures of
groups V and VI hydrides.

BritPub, 1972, 6D423

10

(7)

H₂O

1972.

(Vi)

9715e Detailed study of the near infrared spectrum of water vapor. Pugh, Larry Anderson (Ohio State Univ., Columbus, Ohio). 1972, 658 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 72-21,005. From *Diss. Abstr. Int. B* 1972, 33(2), 859-60.

C.A. 1973, 78. N2.

1972

H₂O

uncl. n.

P105714h Anharmonic force constants of water. Smith, D. Foss, Jr.; Overend, John (Sch. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, Minn.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1972, 28(3), 471-83 (Eng). The obsd. vibrational energies and rotational consts. have been used in a least-squares detn. of the force consts. in the general quartic force field of the isolated water mol. The force consts. have been examd. in the formalism proposed by Machida and Overend and attempts have been made to simplify the potential function in order to develop a model with general applicability to bent triat. mols.

C.A. 1972. 76. 18

H₂O

Stevens, Walter Joseph

1972.

Kb. Mex.
pacem.

"From Diss. Abstr. Int." B

1972, 32, N 10, 5724-25

(cur. BeH₂, III)

H₂O, BH (n.n., pacrëm) XI 2934 1972
Velde G.A., van der Nieuwpoort W.
Chem. Phys. Lett., 1972, 13, N4, 409-
-412 (anm.)

Generalized Bethe - Goldstone
calculations on molecules.

Proc Rinn, 1972, 17527

10

F

Ⓢ

H₂O

расчет
см. п.

(449)



ВФ-3978-1X

1932.

18 Б67. Модель точечного заряда — точечного диполя для колеблющихся трехатомных молекул. Simon S. G. Point charge-point dipole model for vibrating triatomic molecules. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 9, 4310—4313 (англ.)

Полная энергия произвольной многоатомной молекулы представлена в виде суммы кинетич. и потенциальной энергии электронов и ядер в приближении Борна — Оппенгеймера и с помощью теоремы вириала для внутренних координат получены общие выражения для первых и вторых частотных пр-ных потенциальной энергии по внутренним координатам. Для вычисления частотных пр-ных трехатомной изогнутой молекулы ХУ₂ предложена модель «точечного заряда — точечного диполя», согласно к-рой каждому ядру приписывается заряд

X. 1932. 18

$\frac{2}{3} qe$, центрам связей—заряд— qe , а центральному ядру приписывается точечный диполь μ (μ и q — эмпирич. параметры). По этой модели вычислены нек-рые кубич. и квадратич. силовые постоянные молекул H_2O , H_2S , H_2Se , MO_2 ($M=\text{C}, \text{S}, \text{Se}, \text{B}, \text{N}, \text{Cl}$), MF_2 ($M=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{N}, \text{O}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), CS_2 , CSe_2 и получено качественно удовлетворительное согласие с эксперим. данными.

М. Р. Алиев

H₂O

М.Н.

14 Б50. Ангармонические силовые постоянные воды.
D. Smith, D. Foss, Jr., Overend John. Anharmonic
force constants of water. «Spectrochim. acta», 1972, A28,
№ 3, 471—483 (англ.)

Из эксперим. значений энергии колебательных уровней и эффективных вращательных постоянных для молекул H₂O, D₂O, H₂O¹⁷, H₂O¹⁸ и HDO с учетом резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона методом наименьших квадратов вычислены квадратичные, кубич. и квартичные силовые постоянные молекул H₂O, HDO и D₂O в естественных и нормальных координатах. Расчеты проведены в трех вариантах. В первом варианте использованы все данные, во втором исключены данные для HDO, а в третьем — исключены только вращательные постоянные HDO. Полученные значения диагональных силовых постоянных во всех трех вариантах близки, а значения перекрестных постоянных, особенно нек-рых перекрестных квартичных постоянных, сильно



18 (+1)

X. 1972. 14

отличаются. 19 параметров квартичного силового поля H_2O с помощью модели Мачиды—Оверенда (РЖХим, 1971, 2Б98) выражены через коэф., характеризующие изменение длин связей и квадратичных и кубич. диагональных силовых постоянных при изменении внутренних координат. Последние вычислены из полученных наборов силовых постоянных, а также полуэмпирич. методом МО ССП ППДП/2. Показано, что нек-рые параметры модели Мачиды—Оверенда малы, а нек-рые могут быть вычислены с помощью эмпирич. корреляций между силовыми постоянными, длинами связей с параметрами гибридизации. Полученные методом ППДП/2 значения параметров Мачиды—Оверенда значительно отличаются от эксперим. значений.

М. Р. Алиев