

HNO_2

[Ommuck 12338]

1981

(mm
cm⁻¹)

95: 105670h Millimeter and submillimeter wave spectra of nitrous acid (cis), nitrous acid (trans), and nitric acid. Bowman, Wayne C.; De Lucia, Frank C.; Helminger, Paul (Dep. Phys., Duke Univ., Durham, NC 27706 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88(2), 431-3 (Eng). The data on 133 new millimeter and submillimeter wave pure rotational transitions of HNO_2 and HNO_3 are presented, together with the full set of rotational consts.

(H) [⊠]

HNO_3



@.A. 1981, 95, v12

HNO_2

Оттиск 12338 1981

5 Б341. Миллиметровые и субмиллиметровые спектры HNO_2 (цис), HNO_2 (транс) и HNO_3 . Bowman W. C., Helminger P., De Lucia F. C. Millimeter and submillimeter wave spectra of HNO_2 (cis), HNO_2 (trans), and HNO_3 . «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 2, 431—433 (англ.)

Измерены в области частот 200—550 ГГц вращательные спектры цис- HNO_2 (I), транс- HNO_2 (II) и HNO_3 (III) в основном колебательном состоянии. Впервые идентифицировано 133 перехода I, II и III. При обработке эксперим. данных использованы результаты ранее выполненных лазерных и МВ-измерений. Анализ спектров осуществлен в приближении модели асимм. волчка с использованием гамильтониана в представлении Уотсона с учетом квартичного и секстичного центробежного искажения. Для I, II и III, соотв., вращательные постоянные равны (Мгц) $A=84101,8381(110)$, $92892,0204(110)$ и $13011,0485(23)$, $B=13169,0755(19)$, $12524,9742(17)$ и $12099,8803(23)$, $C=11364,1644(19)$, $11016,6671(17)$ и $6260,6488(29)$. Полученные молекуляр-

М.П.

41

Х. 1982, 19, 15.

HNO_3

ные постоянные обеспечивают точное определение частот вращательных переходов I, II и III в широкой области спектра от сантиметровых до субмиллиметровых длин волн.

С. Н. Мурзин

вра

HNO_2

Оттиск 12338 1981

2 Д572. Спектры молекул цис- HNO_2 , транс- HNO_2 и HNO_3 в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах. Millimeter and submillimeter wave spectra of HNO_2 (cis), HNO_2 (trans), and HNO_3 . Bowman Wayne C., De Lucia Frank C., Helminger Paul. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 2, 431—433 (англ.)

В диапазоне вплоть до 600 ГГц измерены микроволн. спектры молекул цис- и транс HNO_2 и HNO_3 . Идентифицированы линии ряда вращательных переходов с $J \leq 50$ в основном колебательном состоянии. Определе-

ны значения вращательных постоянных и постоянных квартичного и секстичного центробежного искажения.

М. Р. Алиев

спектр,

М. Р.

☒

④ HNO_3

ф. 1982, 18, № 2.

HNO_2

Bowman Wayne
Clifton. 1982

my 6 crenrip Diss. Abstr. Int. B.
1982, 43 (3), 767.

(cen. H_2O_2 ; III)

1982

Квантовохим.
расчет~~Сравнение~~Электрон-
энергии

(+1)

ср. 1982, 18, N 11

11 Д123. Квантовохимический расчет вращательных изомеров нитрита водорода и нитритометана. Quantum chemical computations on rotational isomers of hydrogen nitrite and nitritomethane. Farnell L., Ogilvie J. F. «Proc. Roy. Soc. London», 1982, A 381, № 1781, 443—455 (англ.)

Методом МО ССП в базисе гауссовых орбиталей 4-31ГФ рассчитаны электронные энергии молекул HONO и H₃CONO при различных значениях угла внутреннего вращения. Определены дипольные моменты, энергии вертикальных электронных переходов, потенциалы ионизации и термодинамич. ф-ции вращательных конформеров, потенциальные барьеры заторможенных вращений и частоты крутильных колебаний. Исследовано изменение геометрич. параметров при внутренних вращениях. Проведено отнесение полос вращательных, электронных и фотоэлектронных спектров. Сравнение



с экспериментом показывает, что расчетные значения равновесных валентных углов H—O—N и C—O—N значительно завышены, а длины центральных связей O—N занижены. Завышены расчетные потенциалы ионизации, энергии переходов, дипольные моменты. Не получено объяснения высокой стабильности антиперипланарной конфигурации HONO . Прочие результаты качественно согласуются с эксперим. данными.

А. В. Зайцевский

HONO

Ommuck 14020

1982

97: 63193p Quantum chemical computations on rotational isomers of hydrogen nitrite and nitritomethane. Farnell, L.; Ogilvie, J. F. (Res. Sch. Chem., Australian Natl. Univ., Canberra, A.C.T. 2600 Australia). *Proc. R. Soc. London, [Ser.] A* 1982, 381(1781), 443-55 (Eng). Ab initio MO computations with a split-valence 4-31G basis set were carried out on syn- and antiperiplanar conformers of both HONO and H₃CONO, and on the transition structures in the unimol. isomerization process. Calcd. values of geometric structural and rotational parameters, dipole moments, wavenumbers of vibrational transitions, energies of vertical electronic transitions to both neutral and ionized excited states, and thermodyn. properties were compared with exptl. data; generally good agreement was found. No explanation of the anomalous stability of antiperiplanar HONO was discovered.

ab initio
parcim

(+1)  H₃CONO 

C. A. 1982, 97, N 8.

HONO

Оттиск 14020

1982

21 Б68. Квантовохимические расчеты вращательных изомеров азотистой кислоты и метилнитрита. Fagnell L., Ogilvie J. F. Quantum chemical computations on rotational isomers of hydrogen nitrite and nitromethane. «Proc. Roy. Soc. London», 1982, A 381, № 1781, 443—455 (англ.)

Выполнены неэмпирич. расчеты в базисе 4-31 ГФ с полной оптимизацией геометрии азотистой к-ты HONO (I) и метилнитрита CH₃ONO (II). С учетом возможности существования син- и анти-перипланарных конформаций относительно связи RO—NO и барьера вращения метильной группы исследованы 2 конформера I и 4 конформера II. Син,анти-изомеризация I исследована методом как простой интерполяции, так и полной оптимизации энергии для нескольких значений диэдрич. угла HONO O. Оба способа дают весьма близкие результаты, поэтому аналогичная изомеризация II изучалась только методом интерполяции. Зависимость энергии от

геометрии,
структура,
Δ H_f



X. 1982, 19, № 21

CH₃ONO

θ аппроксимирована отрезком ряда Фурье $\sum_{n=1}^6 a_n \cos(n\theta)$.

Геометрии переходных состояний син, анти-изомеризации I и II уточнены путем минимизации нормы градиента. Аналогичные энергетич. кривые для катионов I и II построены ограниченным методом ХФ с теми же геометриями. Вычислены и табулированы энергии ионизации (по теореме Купманса), энергии возбуждения (в приближении виртуальных орбиталей), дипольные моменты, гармонич. колебательной частоты. Расчетные данные в общем хорошо согласуются с экспериментом. Воспроизводится, в частности, порядок стабильности конформеров: анти-I > син-I, анти-II < син-II. Однако простого объяснения повышенной стабильности анти-I найти не удается.

В. Я. Беспалов

HONO

Оттиск 15616

1982

2 Д104. Теоретическое исследование электронного спектра и фотодиссоциации азотистой кислоты. Theoretical study of nitrous acid electronic spectrum and photofragmentation. Larrieu C., Dargelos A., Chaillet M. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 91, № 6, 465—472 (англ.)

расчет
геометр.
структ., γ ;

Методами ССП и конфигурац. взаимодействия с использованием гауссовых базисных наборов исследовано строение основного и ряда возбужденных электронных состояний молекулы HONO. Определены равновесные значения геометрич. параметров и показано, что разность энергий цис- и транс-конформеров составляет 2,1 кДж/моль. Рассчитаны вертикальные потенциалы ионизации и энергии электронных переходов из основного состояния; проведено сопоставление результатов со спектроскопич. данными. Построены сечения поверхностей потенц. энергии восьми нижних состояний HONO, соответствующие диссоциации молекулы по каналам $\text{H} + \text{ONO}$ (I) и $\text{OH} + \text{NO}$ (II) при сохранении симметрии C_s . Энергии диссоциации составили

ф. 1983, 18,
N 2

325 кДж/моль (I) и 202 кДж/моль (II). Диссоциация по каналу I связана с преодолением дополнительного активационного барьера. Для некоторых возбужденных состояний характерна безактивационная диссоциация. Установлено, что экспериментально найденные длины волн фотолиза HONO соответствуют вертикальным переходам из основного в несвязанные состояния $\tilde{a}^3A''$, $\tilde{A}^1A''$ и $\tilde{b}^3A'$.

А. В. Зайцевский

HONO

Оттиск 15.6.16.1982

4 Б80. Теоретическое изучение электронного спектра и реакции фотофрагментации азотистой кислоты. Theoretical study of nitrous acid electronic spectrum and photofragmentation. Larrieu C., Dargelos A., Chaillet M. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 91, № 6, 465—472 (англ.)

спектр

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследован процесс фотохим. диссоциации молекулы азотистой к-ты, HONO. Кривые потенциальной энергии, соответствующие двум каналам диссоциации с образованием радикалов OH и NO (I) и H и NO₂ (II), рассчитаны в базисе 4—31 ГФ с 3sp ридберговыми орбиталями на каждом атоме O. Электронные энергии рассчитаны ограниченным методом конфигурац. взаимодействия (КВ) с учетом 200 слейтеровских детерминантов, отобранных по энергетич. критерию. Для интерпретации электронного спектра HNO₂ использован базис, дополненный ридберговыми орбиталями на атоме N. Расчет первых ^{арр}8 возбужденных состояний выполнен в рамках

X.1983, 19, №4

КВ, где использованы три верхние заполненные и виртуальные МО, включавшие антисвязывающие и ридберговы уровни. В соответствии с эксперим. данными показано, что канал I является более предпочтительным, причем при $\lambda < 365$ нм в области первой диффузной полосы поглощения могут реализоваться оба канала, а при $\lambda < 585$ нм только I. В последнем случае фотодиссоциация сопровождается наиболее благоприятным заселением первых трех возбужденных состояний $\tilde{a}^3A''$, $\tilde{A}^1A''$ и $\tilde{b}^3A'$ молекулы HNO_2 , из к-рых радикалы NO и OH в своих основных состояниях образуются без энергии активации. Фоторазложение по каналу II может происходить как без изменения потенциальной кривой состояния $\tilde{b}^3A'$, но с преодолением барьера 190 КДж/моль, так и с изменением потенциальной кривой из состояний $\tilde{a}^3A''$ и $\tilde{A}^1A''$ в результате неадиабатич. процесса, обусловленного спин-орбитальным или вибронным взаимодействием. Обсуждены различные возможные каналы фотолиза с получением указанных фрагментов в их возбужденных состояниях.

С. Долин

HOHO

Ommex 15533

1982

инфракр.
лазер.
фотоуме
рщавие

McDonald P. A., Shirk
J. S.,
J. Chem. Phys., 1982,
77, N 5, 2355-2364.

HNO_2

1983

15 Б1064. Неэмпирические расчеты CH_3NO_2 методом КВ с использованием нескольких исходных конфигураций подтверждают полученные ранее методом ОВС и МК ССП/КВ предварительные результаты, что HNO_2 и CH_3NO_2 имеют многоконфигурационные электронные основные состояния даже при равновесной геометрии, а также многоконфигурационные возбужденные состояния. Ab-Initio multireference CI calculations on CH_3NO_2 confirm earlier preliminary GVB and MCSCF/CI results that HNO_2 and CH_3NO_2 have multiconfiguration ground electronic states even at equilibrium geometry as well as multiconfiguration excited states. Chabalowski Gary, Hariharan P. C., Kaufman Joyce J., Buenker Robert. «Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.», 1983, № 17: Proc. Int. Symp. Atom., Mol. and Solid—State Theory, Collis. Phenom., and Comput. Quantum Chem., Flagler Beach, Fla, 3—12 March, 1983, с. 643—644 (англ.)

расчет геометр.,
структур,
 ξ_i , потенци. крив.

Х. 1984, 19, № 15

CH_3NO_2

Неэмпирическим методом КВ с учетом всех одно- и двукратновозбужденных конфигураций по отношению к 12 исходным конфигурациям проведен расчет электронного строения основного и ряда возбужденных состояний CH_3NO_2 (I), а также потенциальных кривых диссоциации связи $\text{C}-\text{N}$ в I. В волновую ф-цию основного состояния при равновесной геометрии главные вклады вносят две конфигурации: в одной из конфигураций (вес 0,94) заполнена π -орбиталь, лежащая в плоскости NO_2 , а в другой конфигурации (вес 0,15) заполнена π^* -орбиталь, лежащая вне плоскости NO_2 . Многоконфигурац. характер волновой ф-ции I усиливается при увеличении длины связи $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$, а также при переходе от основного к возбужденным состояниям. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее выводы, на основе расчетов I, а также HNO_2 обобщенным методом валентных схем (ОВС) и многоконфигурац. методом ССП с учетом КВ (МК ССП/КВ) в миним. базисе.

О. Гриценко



HONO
DOHO

От. 17215

1983

1 Л195. Колебательно-вращательный спектр ИК-поглощения транс- и цис-азотистой кислоты. The infrared vibration—rotation spectrum of trans and cis nitrous acid. Deeley C. M., Mills I. M. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 199—213 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра с высоким разрешением ($0,05 \text{ см}^{-1}$) исследованы спектры ИК-поглощения в области $500\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ азотистой кислоты HONO и ее дейтерированного аналога DOHO в газовой фазе. Точность измерения положения максимумов линий составляла при этом $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Полученные спектры содержат колебательно-вращательные полосы, обусловленные шестью норм. колебаниями молекул HONO и комбинациями $2\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4$. В каждом из спектров наблюдается положение полос, соответствующих транс- и цисизомерам. Проведен вращательный анализ спектров поглощения, определены молекулярные постоянные.
Библ. 20.

К. Э. М.

М.П., Vi;

(H) IX

ср. 1984, 18, N1

DOHO

HNO_2
 DNO_2

Отм. 17215 1983

23 Б242. Инфракрасный колебательно-вращательный спектр транс- и цис-азотистой кислоты. The infrared vibration-rotation spectrum of trans and cis nitrous acid. Deeley C. M., Mills I. M. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 199—213 (англ.)

В области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием фурье-спектрометра с высоким разрешением ($0,05\text{ см}^{-1}$) измерены ИК-спектры поглощения молекул HNO_2 и DNO_2 в газ. фазе. Приведены частоты колебаний $\nu_1\text{--}\nu_6$ цис- и транс-конфигураций HONO и DONO . С использованием эфф. вращательного Гамильтониана для асимм. волчка в I^rS -представлении, включающего 3 вращательные и 5 кватричных постоянных, центробежного искажения, повторно обработаны данные МВ-спектров и рассчитаны вращательные постоянные изомеров HNO_2 и DNO_2 в основном колебательном состоянии. Проведен анализ вращательной структуры одиннадцати наименее перекрываемых ИК-полос обоих изотопомеров и рассчитаны из-

$\nu_i, \text{м.п.}$

(7)

X. 1983, 19, № 23

менения вращательных постоянных при колебательных переходах. Результаты расчета для полос ν_4 цис- HNO_2 и ν_2 транс- HNO_2 хорошо согласуются с данными измерений лазерных диодных и лазерных штарковских спектров HNO_2 . Не обнаружено полос ν_3 для цис-конфигураций HNO_2 и DNO_2 и сделан вывод, что предложенное МакГроу (J. Chem. Phys., 1951, 19, 1599) отнесение наблюдавшихся им полос 1281 и 1008 см^{-1} к колебаниям ν_3 ошибочно. Отмечено, что хотя полосы ν_5 и ν_6 для всех четырех молекул в спектрах присутствуют, их анализ затруднен перекрыванием с соседними полосами.

С. Б. Осин

HONO
DONO

Om. 17215

1983

99: 96084y The infrared vibration-rotation spectrum of trans and cis nitrous acid. Deeley, C. M.; Mills, I. M. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, UK RG6 2AD). *J. Mol. Struct.* 1983, 100, 199-213 (Eng). IR spectra of the trans and the cis isomers of nitrous acid, both HONO and DONO, were obsd. in the gas phase using a Fourier transform interferometer with a resolu. of about 0.05 cm^{-1} from 4000 to 500 cm^{-1} . Rotational analyses are reported on 11 of the fundamentals and some overtones.

UK chempr

C.A. 1983, 99, N12

FLONO

[Om. 18218]

1983

Dixon R.N.,

apreco-
bucal

Bull. Soc. Chim. Belg.
1983, 92, N10, 837-842

HNO^-

1983

Ellis M. Benton Jr.,
Ellison G. Barney.

u.n. J. Chem. Phys., 1983, 78,
N11, 6541-6558.

●
(see HNO ; III)

HONO

От. 16935

1983

21 Б199. Интенсивности фундаментальных полос инфракрасного спектра поглощения азотистой кислоты (HONO). Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. Kagann Robert H., Maki Arthur G. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1983, 30, № 1, 37—44 (англ.)

Измерены интенсивности четырех фундаментальных полос ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 плоскостных колебаний транс-HONO и обертона $2\nu_2$, а также полос ν_1 , ν_2 , ν_4 , $2\nu_2$ плоскостных колебаний цис-HONO. Спектры измерялись с разрешением $0,06 \text{ см}^{-1}$ на фурье-спектрометре. Использовалась оптич. ячейка с окнами из BaF_2 . Для получения HONO применялась смесь $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Парц. давления компонент газовой смеси рассчитывались на основе констант равновесия р-ций: $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HONO}$, $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ (приведен состав 5 различных смесей с общим давлением $\sim 60 \text{ мм}$). Положения центров полос (ν_0 в см^{-1}), значения сил полос (S в $\text{см}^{-2}\text{атм}^{-1}$ при $T=296 \text{ K}$) и $R\nu'$ (в Д): транс-HONO— ν_1 —3590, 246, 0,0815; ν_2 —1699, 704, 0,200; ν_3 —1263, 699, 0,232; ν_4 —790, 563, 0,263; $2\nu_2$ —3372, 38, 0,033; цис—HONO, ν_1 —3427, 69, 0,044; ν_2 —1640,

2.

Х. 1983, 19,
N 21

1250, 0,272; ν_4 — 852, 960, 0,333; $2\nu_2$ — 3257, 30, 0,030.
В. М. Ковба

КТН.
БФС

HONO

DM. 16935

1983

12 Д460. Интенсивности ИК-полос основного тона азотистой кислоты HONO в спектре поглощения. Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. Kagann Robert H., Maki Arthur G. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1983, 30, № 1, 37—44 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра с разрешением, $0,06 \text{ см}^{-1}$ получены ИК-спектры поглощения азотистой кислоты в газообразном состоянии. Определены интенсивности колебат. полос ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 и $2\nu_2$ азотистой кислоты в трансконфигурации и полос ν_1 , ν_2 , ν_4 и $2\nu_2$ азотистой кислоты в цисконфигурации. При оценке парциального давления HONO в кювете использовались литературные данные о константах равновесия реакций $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HONO}$, $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ и $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. Приведены спектры и таблицы интенсивностей полос. Библ. 15.

Н. Ф.

ν_i, κ_{pi}

ср. 1983, 18, N 12.

HONO

[Om. 16985]

1983

99: 13165b Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands. Kagann, Robert H.; Maki, Arthur G. (Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1983, 30(1), 37-44 (Eng). A Fourier transform spectrometer with a resolu. of 0.06 cm^{-1} was used to measure the absorption intensities of the 4 in-plane fundamental bands (ν_1 - ν_4) of *trans*- and 3 of the in-plane fundamental bands (ν_1 , ν_2 , ν_4) of *cis*-HNO₂. The equil. consts. for the reactions $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HONO}$, $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$, and $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ were used to det. the partial pressure of HONO in the gas mixt. in the absorption cell. Interferences from overlapping absorptions of NO₂, H₂O and other species were digitally subtracted from the spectra.

(Vi)

c. A. 1983, 89, N2

HONO

Om. 17208

1983

1 Л196. Спектры цис-HONO около 850 см^{-1} и транс-HONO около 1700 см^{-1} , полученные с диодным лазером. Diode laser spectra of cis-HONO near 850 см^{-1} and trans-HONO near 1700 см^{-1} . Maki A. G., Sams R. L. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 215—221 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения цис- и транс-конфигураций молекул HONO, содержащихся в небольшом кол-ве в газовой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$, с диодным лазером в качестве источника. Калибровкой по линиям OCS измерены частоты колебательно-вращательных линий полосы ν_4 цис-HONO в области $827\text{—}885\text{ см}^{-1}$ и ν_2 транс-HONO в области $1686\text{—}1723\text{ см}^{-1}$ с точностью $\sim 0,002\text{ см}^{-1}$. По частотам нескольких сотен линий для каждой полосы определены параметры молекул в основном и возбужденном колебат. состоянии. Обсуждаются возмущения состояния ν_2 транс-HONO. Библ. 19.
М. В. Т.

Di, M. N.

ср. 1984, 18,
N1

HONO

Om. 17208

1983

| 22 Б277. Диодные лазерные спектры цис-HONO вблизи 850 см^{-1} и транс-HONO вблизи 1700 см^{-1} . Diode laser spectra of cis-HONO near 850 см^{-1} and trans-HONO near 1700 см^{-1} . Maki A. G., Sams R. L. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 215—221 (англ.)

При помощи перестраиваемого диодного лазера измерены колебательно-вращательные спектры полосы ν_4 цис-HONO (I) в области частот $827\text{—}885\text{ см}^{-1}$ с точностью $0,0001\text{ см}^{-1}$ и полосы ν_2 транс-HONO (II) в области частот $1686\text{—}1723\text{ см}^{-1}$ с точностью $0,0020\text{ см}^{-1}$. Анализ спектров выполнен с использованием гамильтониана в представлении Уотсона для модели вытянутого асимм. волчка с учетом 10 постоянных кватертичного и секстичного центробежного искажения как для основного, так и для возбужденного колебательных состояний. При определении молек. постоянных использованы известные МВ-данные. Нулевые частоты полос ν_4 и ν_2 ,

М.П.

X. 1983, 19, N22

соотв., равны 851,94254(18) и 1699,7582(11) см^{-1} . Для I и II соотв. вращательные постоянные в основном колебательном состоянии равны в см^{-1} $A=2,80533534(73)$ и 3,0985443, $B=0,439273069(115)$ и 0,417788169, $C=0,379067714(118)$ и 0,367476459. Для 355 переходов невозмущенной полосы ν_4 I стандартное отклонение рассчитанных частот составляет 0,0007 см^{-1} . Для 190 переходов, слегка возмущенной полосы ν_2 II стандартное отклонение равно 0,0027 см^{-1} .

С. Н. Мурзин

HONO

Om. 17208

1983

/ 99: 79321f Diode laser spectra of cis-nitrous acid near 850 cm^{-1} and trans-nitrous acid near 1700 cm^{-1} . Maki, A. G.; Sams, R. L. (Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *J. Mol. Struct.* 1983, 100, 215-21 (Eng). Tunable diode laser spectra were

measured for the ν_4 band of cis-HONO near 850 cm^{-1} and the ν_2 band of trans-HONO near 1700 cm^{-1} . The ν_4 band is completely unperturbed and 355 well-resolved transitions were fit with a std. deviation of 0.0007 cm^{-1} . The ν_2 band appears to have some small perturbations, but ~ 190 transitions were fit with a std. deviation of 0.0027 cm^{-1} . Rotational and centrifugal distortion consts. are given for both bands.

(ν_4 , ν_2)

C.A. 1983, 99, N10

HONO

1983

/ 99: 45963b Isomerization of HONO in solid nitrogen by selective vibrational excitation. Shirk, Amy E.; Shirk, James S. (Dep. Chem., Illinois Inst. Technol., Chicago, IL 60616 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97(6), 549-52 (Eng). The cis-trans photoisomerization rates of HONO in solid N after single-photon excitation into 2 different vibrational modes of each isomer were measured. The rates were inconsistent with RRKM predictions and raised the possibility of mode-selective reactions in matrices. The barrier to HONO isomerization was estd. to be $3250 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ above the zero-point energy of *trans*-HONO.

Vysomerpuzh

c.A. 1983, 99, N 6

HONO

1983

19 B224. Изомеризация HONO в твердом азоте, инициированная селективным колебательным возбуждением. Isomerization of HONO in solid nitrogen by selective vibrational excitation. Shirk A. E., Shirk J. S. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 97, № 6, 549—552 (англ.)

Измерены скорости прямой и обратной цис-транс-фотоизомеризации молекулы HONO (I), изолированной в матрице из N_2 , путем однофотонного возбуждения колебательных мод $2\nu_2$ каждого изомера, 3236 и 3345 cm^{-1} соотв. Показано, что значения скоростей указанных р-ций существенно различаются и не согласуются со статистич. или термодинамич. теориями. Предположено, что в матрице скорость р-ции изомеризации зависит от скоростей внутримолек. передачи энергии от возбужденных колебательных координат к

изомеризация

Х. 1983, 19, N 19

координате р-ции. Более быстрая изомеризация цис-изомера объяснена тем, что передача энергии торсионной координате является процессом более низкого порядка, чем в случае транс-изомера. Барьер изомеризации молекулы I оценен как $3250 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ выше уровня нулевой энергии транс-изомера. Ю. Панченко

HONO

1983

12 Д559. Исследование изомеризации молекул HONO в твердом азоте методом селективного колебательного возбуждения. Isomerization of HONO in solid nitrogen by selective vibrational excitation. Shirk Amy E., Shirk James S. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 97, № 6, 549—552 (англ.)

С использованием перестраиваемого лазера на F-центрах получены ИК-спектры поглощения и кривые тушения возбужденных состояний цис- и трансизомеров HONO, возбуждавшихся в полосе полносимметричного колебания OH-группы. По эксперим. данным рассчитаны скорости цис-трансизомеризации HONO в твердом азоте при $t_{ре} \sim 20$ К. Отмечено, что результаты хорошо согласуются с предсказываемыми теорией RRKM величинами. Оценена величина энергетич. барьера изомеризации, отсчитанного от энергии основного состояния транс-HONO: 3250 ± 100 см⁻¹. М. Т.

№;

ф. 1983, 18, N 12

$\text{HNO}_2(2)$ om. 19341 1984

Li.N.
Kleier D. A., Lipton M. A.,
J. Mol. Struct., 1984, 109,
N-1, 2, Suppl.: "Theochem",
18, N 1-2, 39-49.

NO-OH

1984

Musso Gian Franco,
Magnasco Valerio.

meop.
perchem

Mol. Phys. 1984, 53(3),
615-30.

($\text{C}_{\text{CH}_3 \text{CH}_3}$; III)

HONO

1984

102: 67656m Protonation of nitrous acid and formation of the nitrosating agent nitrosonium ion: an ab initio study. Nguyen Minh Tho; Hegarty, Anthony F. (Dep. Chem., Univ. Coll. Dublin, Dublin, Ire.). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1984, (12), 2037-41 (Eng). The most favorable conformation of HONO was calcd. using STO-3G, 3-21G, and 4-31G basis sets. Protonation is predicted to occur on the hydroxyl O. $[H_2ONO]^+$ (I) shows an unusually long N-O(2) bond distance and is best represented as a complex between NO^+ and H_2O . Rotation about the N-O(2) bond requires only a few hundred cal/mol. The protonation site can be predicted from both the mol. electrostatic potential of HONO and from a calcn. of the spatial extent of the lone pairs on the O atoms. The dissocn. energy for I to give NO^+ is calcd. to be 18.2 kcal/mol, consistent with rate-detg. NO^+ formation under some reaction conditions.

неоп. протон
раств. конформ.

④ IX

C.A. 1985, 102, N8

● $[H_2ONO]^+$ (complex, V_0 , D_0)

HONO

1984

12 Д319. Селектированная по состояниям динамика фотодиссоциации. Полная характеристика фрагмента OH, образующегося при распаде $\bar{A}$ состояния

HONO. State-selected photodissociation dynamics. Complete characterization of the OH fragment ejected by the HONO $\bar{A}$ state. Vasudev R., Zare R. N., Dixon R. N. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 10, 4863—4878 (англ.)

Описанным ранее («Chem. Phys. Lett.», 1983, 96, 399) методом исследуется динамика селективного распада возбужденного $\bar{A}$ состояния молекулы HONO. Молекулы HONO($\bar{A}$) в определенных колебательных состояниях (2^n , $n=1, 2, 3$) валентной — $N=0$ моды получались оптич. накачкой на длинах волн 369, 355 и 342 нм. Состояние образующегося радикала OH определялось путем лазерного возбуждения $A-X$ (1, 0) полосы и последующим прослеживанием (1, 1) полосы излучения. Определены распределения OH по колебательной, вращательной и

ср. 1984, 18, № 12

поступательной энергиям и заселенности компонент тонкой структуры ОН. Найдено, что ОН является горячим по поступательным степеням свободы со средней энергией 0,5 эВ и с угловым распределением $\sin^2\theta$ относительно вектора электрич. поля излучения, приводящего к фотолизу. Соответствующие формы линий ОН являются доплеровски расщепленными, однако, на них не оказывают влияние вращение ОН и колебания исходной молекулы НОНО. Вращательная и колебательная степени свободы ОН оказались слабо возбужденными, а заселенности компонент тонкой структуры и компонент Λ дублета были далекими от равновесных. Радикал ОН оказался выстроенным с направлением π орбиты, лежащим в плоскости вращения. Этот эффект становится более явным по мере роста вращательной энергии фрагмента ОН. Предлагается следующий механизм фотораспада: траектория относительно-го движения фрагментов лежит в плоскости молекулы НОНО, импульс связанный с разрывом О—N связи переходит в поступательное движение ОН, вращение ОН возникает вследствие крутильных и деформационных колебаний НОНО. Библ. 52. А. А. Зембеков

HNO_2

OM 21585

1985

9 Д87. Расчеты силового поля с использованием метода ступенчатого введения связи. Транс-азотистая кислота. Force field calculations using a stepwise coupling method. The *trans* nitrous acid. Contreras J. G.; Seguel G. V. «J. Mol. Struct.», 1985, 121, Suppl.: «Theochem», 22, 137—141 (англ.)

Методом ступенчатого введения связи между норм. колебаниями атомов (см., напр., Chakon O., Matzke P. «J. Mol. Struct.», 1971, 9, 243) вычислена матрица силовых постоянных для плоских колебаний атомов в молекуле азотистой кислоты в трансформе и в шести ее изотопозамещенных молекул. Эта матрица использована для нахождения полного валентного силового поля плоских колебательных мод этих молекул. Полученные в результате расчетов и эксперим. значения частот колебаний для семи изотопозамещенных молекул азотистой кислоты приведены в таблице. Результаты сравниваются с результатами других авторов. В. А. Морозов

D_i , см. по см.

ср. 1985, 18, № 9.

HNO_2
MONO

От. 21585

1985

X 18 B1243. Расчеты силового поля методом поэтапного взаимодействия. Транс азотистая кислота. Force field calculations using a stepwise coupling method. The trans nitrous acid. Contreras J. G., Seguel G. V. «J. Mol. Struct.», 1985, 121, Suppl.: «Theochem», 22, 137—141 (англ.)

С помощью метода поэтапного взаимодействия рассчитаны силовые поля для плоских колебаний молекулы транс-азотистой к-ты, HNO_2 и ее шести изотопных модификаций (H^{15}NO_2 , HON^{18}O , H^{18}ONO , HN^{18}O_2 , DNO_2 , D^{15}NO_2). Окончат. набор силовых постоянных найден путем усреднения силовых полей всех 7 молекул и сопоставлен с тремя силовыми полями, определенными др. методами. Решены прямые колебат. задачи с указанными четырьмя силовыми полями для всех семи молекул и рассчитано распределение потенциальной энергии. Показано, что использование метода поэтапного взаимодействия приводит к наименьшим отклонениям рассчитанных значений частот колебаний от эксперим. по сравнению с др. методами.

Ю. Н. Панченко

Di, сил. пост

X. 1985, 19, N 18.

NO

1985

20 Б1259. Азотистая кислота: сдвиги колебательных частот при ^{15}N замещении и силовое поле в гармоническом приближении. Nitrous acid: vibrational frequency shifts due to ^{15}N substitution, and the harmonic force field. Deeley C. M., Mills I. M. «Mol. Phys.», 1985, 54, № 1, 23—32 (англ.)

ν_i, ν_o

В области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-7199 с разрешением $0,04\text{ см}^{-1}$ измерены колебат.-вращат. спектры газ. цис- и транс- HO^{15}NO (I) и DO^{15}NO (II). Определены изотопич. сдвиги колебат. полос $\nu_1\text{—}\nu_6$, на основе к-рых вместе с лит. константами кориолисова взаимодействия и центробежного искажения найдено силовое поле I и II в гармонич. приближении. Высота потенциального барьера цис-транс-превращений I равна 3800 см^{-1} . Обсуждена корреляц. зависимость силовых констант от длины O—N связи в родственных молекулах.

Н. Л. Ариуткина

(41)

X. 1985, 19, 420

NO

HONO
DONO

1985

CHL. NDCM-

102: 194237a Nitrous acid: vibrational frequency shifts due to nitrogen-15 substitution, and the harmonic force field. Deeley, C. M.; Mills, I. M. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, UK RG6 2AD). *Mol. Phys.* 1985, 54(1), 23-32 (Eng). Vibration rotation spectra of HO^{15}NO and DO^{15}NO were measured at a resolu. of 0.04 cm^{-1} to det. the isotropic shifts in the vibrational band origins. These have been used together with recently detd. data on the vibrational band origins. Coriolis consts., and centrifugal distortion consts., to det. the harmonic force field of both cis and trans nitrous acid in least squares refinement calcns. The results are discussed in relation to recent ab initio calcns., the inertia defects, and the torsional potential function.

C.A. 1985, 102, N22

HONO

От 22387

1985

7 Б1343. Колебательно-вращательный спектр азотистой кислоты, HONO. Vibration-rotation spectra of nitrous acid, HONO. Deeley C. M., Mills I. M., Halonen L. O., Kauppinen J. «Can. J. Phys.», 1985, 63, № 7, 962—965 (англ.; рез. фр.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ в обл. $400\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$ исследован ИК-спектр поглощения молекулы HONO. Идентифицирована вращат. структура полос ν_4 , ν_5 и ν_6 молекулы транс-HONO и полосы ν_4 молекулы цис-HONO. Анализ спектров выполнен с учетом квартичного центробежного искажения и кориолисова резонанса между колебаниями ν_6 и ν_5 . Определены значения вращат. и центробежных постоянных для основного и возбужденных колебат. состояний. Сильная зависимость центробежных постоянных от колебат. состояния указывает на наличие др. неучтенных резонансных эффектов.

Е. В. Алиева

М.П.

Х. 1986, 19, № 7.

HONO

DM 22387

1985

4 J200. Колебательно-вращательный спектр азотистой кислоты HONO. Vibration-rotation spectra of nitrous acid, HONO. Deeley C. M., Mills I. M., Halonen L. O., Kauppinen J. «Can. J. Phys.», 1985, 63, № 7, 962—965 (англ.)

Исследована вращательная структура основных полос ν_4 , ν_5 и ν_6 в спектрах поглощения транс-HONO (I) и ν_4 цис-HONO (II) в области $1000-400 \text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении порядка $0,01 \text{ см}^{-1}$. Дано отнесение 696 переходов в области полосы ν_4 I, 556 — в области ν_4 II, 519 — в области ν_5 и ν_6 I. Уточнены значения колебательно-вращательных постоянных основного и возбужденных состояний I и II с учетом кориолисового взаимодействия между ν_5 и ν_6 I. Расхождение между экспериментально определенными и рассчитанными положениями линий в спектрах не превысило $0,0006 \text{ см}^{-1}$. Для осуществления возможности анализа данных по атмосферному поглощению рассчитаны чисто вращательные спектры I и II в диапазоне $20-80 \text{ см}^{-1}$ с использованием уточненных значений вращательных постоянных.

А. М. М.

ν_4, ν_5, ν_6

ср. 1986, 18, 44

HONO

[Om. 22387]

1985

103: 186080z Vibration-rotation spectra of nitrous acid, HONO. Deeley, C. M.; Mills, I. M.; Halonen, L. O.; Kauppinen, J. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, UK RG6 2AD). *Can. J. Phys.* 1985, 63(7), 962-5 (Eng). High-resoln. Fourier-transform IR spectra were recorded and analyzed for the ν_4 , ν_5 , and ν_6 fundamental bands of *trans*-HONO, and for the ν_4 fundamental of *cis*-HONO. The spectral resoln. was better than 0.01 cm^{-1} , and the rotational structure was analyzed to give improved ground-state and excited-state rotational consts., with a std. deviation of the fit to the obsd. line positions of around 0.0006 cm^{-1} . Two Coriolis interactions were analyzed between the ν_5 and ν_6 bands of *trans*-HONO.

UK chemp,
Vic)

c.A. 1985, 103, N 22

HNO_2

СМ 21546

1985

20 Б1062. Расчеты электронного строения соединений типа $\text{R}-\text{NO}_2$; $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , OH и F . Electronic structure calculations on $\text{R}-\text{NO}_2$ species, $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , HO , and F . Marynick Dennis S., Ray Asok K., Fry John L. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 116, № 5, 429—433 (англ.)

Неэмпирическими методами ССП МО ЛКАО и обобщенных валентных схем (ОВС) в базисе 3—21 ГФ и в том же базисе, дополненном поляризац. ф-циями на атомах элементов 2-го периода, рассчитаны низшее синглетное и триплетное состояния соединений RNO_2 [$\text{R}=\text{H}$ (I), Me (II), NH_2 (III), OH (IV) и F (V)]. Во всех соединениях основным состоянием оказывается синглет. В зависимости от метода расчета синглет-триплетное расщепление меняется до 2 эВ, однако значения, полученные для I—V одним и тем же методом, коррелируют, с разностью энергий граничных МО и электроотрицательностью группы R. Величина синглет-триплетного расщепления из расчетов методом ОВС в расширенном базисе составляет: I 2,77; II 2,99; III 3,45; IV 3,75; V 3,99 эВ.

В. Фаустов

расчет ξ_i ,

М.А.

(44) Δ

X. 1985, 19, № 20

CH_3NO_2 , NH_2NO_2 , OHNO_2 ,

FND₂

19
HO,

H-NO₂

Om. 21546

1985

103: 27323e Electronic structure calculations on R-NO₂ species, R = H, CH₃, NH₂, HO, and F. Marynick, Dennis S.; Ray, Asok K.; Fry, John L. (Dep. Chem., Univ. Texas, Arlington, TX 76019 USA). Chem. Phys. Lett. 1985, 116(5), 429-33 (Eng). The relative singlet-triplet sepn. of the 5 simple species of general formula R-NO₂ was estd. by generalized valence bond calcs. with both double-zeta and polarized double-zeta basis sets. Electroneg. substituents raise the calcd. singlet-triplet sepn. Qual. aspects of these substituent effects are discussed.

neop. param

(43) ☒

F-NO₂, NH₂-NO₂,
CH₃-NO₂

C.A. 1985, 103, N4.

HNO_2

Ом. 21346

1985

10 Д129. Расчеты электронного строения частиц $\text{R}-\text{NO}_2$, $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , OH и F . Electronic structure calculations on $\text{R}-\text{NO}_2$ species, $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , HO , and F . Marynick Dennis S., Ray Asok K., Fry John L. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 116, № 5, 429—433 (англ.)

Обобщенным методом валентных схем (ОВС) и ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ) в двухэкспонентном и с учетом поляризац. ф-ций базисах рассчитаны величины синглет-триплетного расщепления (СТР) для RNO_2 , $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , OH и F . Во всех случаях ОВС приводит на 1—1,5 эВ большим значениям СТР, чем ОХФ. При увеличении электроотрицательности R в указанном выше ряду величины СТР увеличиваются и линейно коррелируют с ними. Отмечено, что при уменьшении энергетич. щели корреляц. вклад для основного состояния возрастает. Обсуждены перераспределения электронной плотности в зависимости от учета корреляции и показано, что при ее учете, в частности, в HNO_2 отрицат. заряд на атоме O уменьшается.

В. Л. Лебедев

расчет
электрон-
строение

(44)

ф. 1985, 18, № 10

CH_3NO_2 , NH_2-NO_2 , $\text{OH}-\text{NO}_2$,

FNO₂



Бук; мпаре
HONO

Om. 21 965

1985

ab initio
param,
мрукмупа

103: 166448x Ab initio calculations on nitrous acid: energies, geometries and force fields on different levels of theory. Murto, Juhani; Rasanen, Markku; Aspiala, Antero; Lotta, Timo (Dep. Phys. Chem., Univ. Helsinki, SF-00170 Helsinki, Finland). *THEOCHEM* 1985, 23(3-4), 213-24 (Eng). The geometries of the electronic ground states of *cis*- and *trans*-HONO were optimized on several levels of theory, and the frequencies and force fields calcd. on 5 different levels (including Hartree-Fock, 2nd-order Moeller-Plesset, and CI-double-substitution calcs.). The force fields were reduced and then averaged. An est. of 1302 cm^{-1} was obtained for the wave no. of the HON bending band of *cis*-HONO. The geometry of the torsional max. was optimized on a few levels; its frequencies were calcd. by using the basis 4-31 G. The *trans*-*cis* torsional barrier height was estd. as 44 kJ mol^{-1} (the activation energy of this process is 39 kJ mol^{-1}). Improving the level of calcn. did not automatically lead to improved values for the *cis*-*trans* energy difference. The possibility of an intramol. interaction in *cis*-HONO is discussed.

C.A. 1985, 103, N 20.

MONO

от. 21965

1985

1 Б1038. Неэмпирические расчеты HONO: энергии, геометрии и силовые поля на различных уровнях теории. Ab initio calculations on HONO: energies, geometries and force fields on different levels of theory. Murto J., Räsänen M., Asplala A., Lotta T. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 3—4, 213—224 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в различных базисах до $6=311++GF^{**}$ с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера — Плессета 2-го порядка и конфигурац. взаимодействия с полной оптимизацией геометрич. параметров проведены расчеты цис- и транс-структур HONO (I), а также переходного состояния, соответствующего цис-транс-изомеризации I. Рассчитаны силовые поля и частоты нормальных колебаний конформеров I. Расширение базиса и учет корреляц. эффектов не улучшает согласия расчетных и эксперим. данных по барьерам цис-транс-изомеризации и частотам колебаний.

И. Абронин

расчет М.П.,
геометр.,
стр., сил. пост

X. 1986, 19, N1

HONO

DM-21965

1985

1 Д103. Неэмпирические расчеты молекулы HONO. Энергия, геометрические параметры и силовые поля на разных уровнях теории. Ab initio calculations on HONO: energies, geometries and force fields on different levels of theory. Murto Juhani, Räsänen Markku, Aspiala Antero, Lotta Timo. «Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl. «Theochem», 23, № 2, 3—4, 213—224 (англ.)

Строение молекулы HONO рассчитано неэмпирич. методом ССП с последующим учетом корреляц. эффектов методом конфигурац. взаимодействия и во втором порядке теории возмущений Меллера — Плессета. Расчеты проводились в базисах сгруппированных гауссовых ф-ций различных размерностей от 4—31 ГФ до 6—311 ГФ, расширенного поляризационными и диффузными ф-циями. Определены равновесные геометрич. параметры цис- и трансконформера и положение сед-

М.П., geometr.
структура,
Do, Ho
ср. 1986, 18, N1

ловой точки потенц. поверхности, соответствующей переходной конформации. Наиболее надежная из полученных оценок высоты барьера внутреннего вращения составила 44 кДж/моль, что согласуется с эксперим. значением активационной энергии изомеризации (39 кДж/моль). Найдены колебат. постоянные конформеров; показано, что переход от транс- к цисконформации сопряжен с понижением частоты валентного колебания O—H и повышением частоты торсионного колебания. Отмечено, что расстояние между концевыми атомами H и O в цис-HONO (2,2 Å) и заселенность связи между ними (0,02) типичны для внутримолекулярной водородной связи. Библ. 41. А. В. Зайцевский



HONO

От. 22 634

1985

6 Б1036. Неэмпирический расчет изомеризации HONO. An ab initio study of isomerization in the HONO system. Turner Almon G. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 21, 4480—4483 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в разных базисах ГФ от 3—21 до 6—311** (d,p) с полной оптимизацией геометрии в базисе 6—31 (d) проведены расчеты цис- и транс-изомеров HONO, а также переходной конфигурации. Энергия корреляции учтена по теории возмущений Меллера—Плессета 4-го порядка. Лучший теорет. расчет разности энергий цис- и транс-изомеров и барьера перехода между этими конфигурациями дает 3,5 и 53,5 кДж/моль (эксперимент 2,5 и 60,3 кДж/моль). Происхождение барьера вращения приписано взаимодействию сводных электронных пар кислорода, несвязанных электронных пар азота и вклада ионной структуры $\text{HO}-\text{N}\equiv\text{O}^+$. Э. Д. Герман

расчет
изомеризации

х. 1986, 19, № 6.

HONO

LOM 22637

1985

ab initio
pariem

103: 129437x An ab initio study of isomerization in the nitrous acid (HONO) system. Turner, Almon G. (Frank J. Seiler Res. Lab., U. S. Air Force Acad., Colorado Springs, CO 80840-6528 USA). *J. Phys. Chem.* 1985, 89(21), 4480-3 (Eng). Ab initio calcns., Moeller-Plesset perturbation theory carried to fourth order including triples, were used to study the cis-trans isomerization of HONO. The geometries were completely optimized, and the trans-cis energy difference was calcd. to be 3.5 kJ/mol. The activation energy for the process is 53.5 kJ/mol. Very large basis set, a doubly split valence level with complete polarization, and a set of diffuse functions on both heavy and H atoms was used to obtain a reliable est. of the energy difference between the isomers. The calcns. also indicate that a reexamn. of the structural assignments for both isomers might be in order. A harmonic anal. of the rotational barrier is carried out and its origin discussed. The barrier is principally traceable to the distortion in electronic structure which occurs under rotation and can be ascribed to large contributions from the ionic structure H-O-N⁺O⁻.

C. A. 1985, 103, N 16.

NOON

1986

Барановский В.И., Лузова О.В.
и др.,

авіліт
расчет

Исследование структуры и
энергетики молекул.

Межвузовский сборник науч-
ных трудов Ивановского химико-
технологического института,
Иваново, 1986,
34-39. (есть в картотеке) 1-39

HONO

OM. 27044

1987

11 Д65. Расчет торсионного потенциала молекулы HONO неэмпирическим методом молекулярных орбиталей. Ab initio molecular orbital calculation of the HONO torsional potential. Darsey J. A., Thompson Donald L. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 12, 3168—3171 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых и слэтеровых орбиталей при оптимизации геометрич. параметров выполнен расчет полной электронной энергии молекулы HONO в зависимости от величины торсионного угла. Для разности энергии транс- и цис-изомеров и для торсионного барьера получены значения — 0,642 и 9,68 ккал/моль, согласующиеся с эксперим. данными — 0,6 и 9,7 ккал/моль соответственно. Вычисленные значения структурных параметров также согласуются с эксперим. данными, хотя степень согласия зависит от применяемого базиса.

М. Р. Алиев

ф. 1987, 18, № 11

V_{кр.}

HONO

DM 27044

1987

106: 220022f Ab initio molecular orbital calculation of the HONO torsional potential. Darsey, J. A.; Thompson, Donald L. (Dep. Chem., Oklahoma State Univ., Stillwater, OK 74078 USA). *J. Phys. Chem.* 1987, 91(12), 3168-71 (Eng). Ab initio SCF-MO calcns. were performed to obtain a torsional potential function for the HON:O mol. Calcns. were made for the cis and trans conformations with the STO-3G, 4-31G, 6-31G, 4-31G*, and 6-31** basis sets. Complete geometry optimization was carried out within each basis set. The 4-31G basis set provided values for the geometry and energies closest to the exptl. results. The trans-cis isomeric energy difference is -0.642 kcal/mol and the energy barrier to rotation from trans to cis is 9.68 kcal/mol; the comparable exptl. energies are -0.6 and 9.7 kcal/mol, resp. Completely optimized geometries using the 4-31G basis set were used to calc. a detailed torsional potential. These points were fit with a cosine series.

(ab initio)
(racem)

д(изомеризация),
спирт

C.A. 1987, 106, N26

HONO

DM-27044

1987

7 21 B1093. Неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей торсионного потенциала HONO. Ab initio molecular orbital calculation of the HONO torsional potential. Darsey J. A., Thompson D. L. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 12, 3168—3171 (англ.)

С целью изучения потенциальной кривой внутреннего вращения молекулы HONO проведен ее расчет методом ССП с использованием различных гауссовских базисов. Наиболее близкие к эксперименту результаты получены при использовании базиса 4-31ГФ: разница энергий цис- и транс-изомеров — 0,642 ккал/моль, потенциальный барьер 9,68 ккал/моль при угле кручения $\varphi=85^\circ$ (эксперим. значения, соотв. — 0,6 и 9,7 ккал/моль и $\varphi=85^\circ$), Вычислены коэф. фурье-потенциальной кривой разложения. В. С. Миронов

потенц.
крив.

X. 1987, 19, N 21

HONO

DM-29014

1987

8 Д34. Внутримолекулярный перенос энергии и цистрансизомеризация в HONO. Intramolecular energy transfer and cis-trans isomerization in HONO. Gillian Yuhia Guan, Lynch C., Thompson Donald L. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 12, 6957—6966 (англ.)

С использованием метода классич. траекторий изучены процессы внутримолекулярного переноса энергии и цистрансизомеризации в молекуле HONO. Путем задания различных начальных условий распределения энергии по норм. модам молекулы изучена зависимость скорости изомеризации (И) и путей переноса энергии от исходного места локализации начальной энергии возбуждения, которая во всех случаях выбиралась равной 1,7 эВ. Найдено, что для всех рассмотренных начальных условий скорости цистранс-И значительно выше трансцисскоростей. Обнаружено, что возбуждение деформационной моды связи HON приводит к наибольшим значениям скоростей как для цис-И, так и для транс-И, а возбуждение моды растяжения связи O—H дает самую низкую скорость И по сравнению с другими начальными распределениями энергии возбуждения.

А. И. К.

М.П.

ср. 1988, 18, № 8

HONO

ОМ. 29 014

1987

№ 16 Б1120. Внутримолекулярный перенос энергии при цис-транс изомеризации HONO. Intramolecular energy transfer and cis-trans isomerization in HONO. Guan Y., Lynch G. C., Thompson D. L. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 12, 6957—6966 (англ.)

Методом классич. траекторий («J. Chem. Phys.», 1987, 86, 3301) изучено влияние возбуждения нормальных колебаний на динамику цис-транс изомеризации HONO, определены пути внутримолек. перераспределения энергии и эффект взаимодействия различных нормальных колебаний. Для вычисления скоростей изомеризации рассмотрены разные распределения начальной энергии, отвечающие полной энергии в 1,7 эВ. Найдено, что скорость цис-транс-изомеризации значительно выше скорости обр. перехода. Первоначальное возбуждение деф. кол. HON приводит к увеличению скорости как прямого, так и обр. процессов, оказывая важное влияние на

М.А.

Х. 1988, 19, N 16

динамику р-ций изомеризации. Возбуждение вал. кол. приводит к более низкому значению константы скорости по сравнению с др. энергетич. распределениями. Вал. кол. OH слабо взаимодействует с деф. кол. HON, в отличие от сильно взаимодействующих между собой деф. кол. HON, ONO и вал. кол. ON и $N=O$.

Э. Д. Герман,

HONO

DM 29014

1987

108: 82341x Intramolecular energy transfer and cis-trans isomerization in nitrous acid (HONO). Guan, Yuhua; Lynch, Gillian C.; Thompson, Donald L. (Dep. Chem., Oklahoma State Univ., Stillwater, OK 74078 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(12), 6957-66 (Eng). Classical trajectories were used to investigate cis-trans isomerization and intramol. energy transfer in nitrous acid. The influence of various initial normal mode excitations was investigated. Power spectra were used to examine the intramol. dynamics. The rate of cis-trans conversion is strongly dependent on the site of initial excitation. The rates for cis-trans isomerization is significantly higher than those for trans-cis. The OH stretching mode is only weakly coupled to the other modes. Energy transfer out of excited states of the OH mode is slow and preferential partitioning of energy into that mode leads to a reduced rate of isomerization, while excitation of other modes gives rate enhancement. The HON bend interacts with the torsion more strongly than do the other modes.

цис-транс
изомеризация

C. A. 1988, 108, N10.

HONO

1987

Halonen L.

Finn. Chem. Lett.,

et. n.

1987, 14, N3-4, 93-95.

( CD_3F ; III)

HNO_2

1987

23 Б1038. Неэмпирическое исследование изомеров HNS_2 и HNO_2 . An ab initio MO study of isomers of HNS_2 and HNO_2 . Nakamura Shinichiro, Takahashi Masaki, Okazaki Renji, Morokuma* Keiji. «J. Amer. Chem. Soc.», 1987, 109, № 14, 4142—4148 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 6—31 ГФ* с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета 3-го порядка и полной оптимизацией геометрии в базисе 4—31 ГФ* рассчитаны относительные энергии различных изомеров HNS_2 и HNO_2 . Установлено, что для HNS_2 кроме наиболее устойчивого изомера N-тиосульфинамина $\text{H}-\text{N}=\text{S}=\text{S}$ в интервале ~ 23 ккал/моль могут существовать еще несколько изомеров, тогда как для HNO_2 термодинамически устойчивы только два изомера — азотистая к-та $\text{H}-\text{N}=\text{O}$ и нитросоединение $\text{H}-\text{N}(=\text{O})_2$. Показано, что это различие обусловлено большим по сравнению с кислородом участием d-АО серы в образова-

М.П.

(11)

IX

X. 1987, 19, № 23

нии хим. связей. Изучена $Z \rightarrow E$ -изомеризация, определена структура переходного состояния и барьеры потенц. энергии. Отмечено, что Z -изомеры более устойчивы, барьеры изомеризации достаточно высоки (23 ккал/моль для HNS_2 и 12,6 ккал/моль для HONO). Рассчитаны матрицы силовых - постоянных и колеб. частоты. Для HONO отмечено хорошее согласие эксперим. и теорет. значений колеб. частот, а для HNS_2 дано отнесение частот в ИК-спектре. Н. В. Харчевникова

HNO_2

1987

107: 28580r Ab initio MO study of isomers of thionitrous acid and nitrous acid. Nakamura, Shinichiro; Takahashi, Masaki; Okazaki, Renji; Morokuma, Keiji (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109(14), 4142-8 (Eng). A systematic comparison of the geometry and stability of many possible isomers of HNO_2 and HNS_2 was carried out. The geometry optimization at the HF/4-31G* level and the energetics at the MP3/6-31G** level show for HNS_2 that, although *N*-thiosulfinylamine, $\text{H}-\text{N}=\text{S}=\text{S}$, is the most stable, several other isomers may exist within a reasonable energy range. This suggests a wider variety of chem. of RNS_2 than is known, in which only *N*-thiosulfinylamines are established. For HNO_2 , only the nitrous acid $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ and the nitro compd. $\text{H}-\text{N}(\text{-O})$ are reasonably considered as thermodynamically stable. This difference of S compds. compared with the O analogs is attributed to the availability of S d orbitals for facile hypervalency. The preferred stability of *Z* isomers relative to *E* isomers and the barrier for *E* $\rightarrow$ *Z* isomerization are discussed. An assignment of vibrational spectra is proposed for some isomers.

ab initio
pacem

(H) $\otimes$



HNS_2

c.A. 1987, 107, NY

HNO_2

[OM. 27157]

1987

ab initio
papers

Nakamura S., Takahashi,
et al.,

J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, 4142 -
4148

[om. 28617]

1988

trans -
MONO

Maxi A.G.,

спектр,
д3,
волнов. числа,
повиброн-
но см.

г. ММ. Spectrosc.,
1988, 127, N 1,
104 - III.



HNO_2

1988

21 Б1042. Кислотность азотной и азотистой кислот. Acidities of nitric and nitrous acids. Thomas T. D. «Inorg. Chem.», 1988, 27, № 10, 1695—1696 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 3—21+ГФ с оптимизацией геометрии рассчитана к-тность A к-т HNO_3 и HNO_2 . Для HNO_2 рассчитаны как цис-, так и транс-изомеры. Оценивали два вклада в к-тность $A = V - R$, где V — потенциальная энергия к-тного протона и зависит от распределения электронов в молекуле к-ты, R — изменение энергии аниона в результате релаксации после потери протона, R определяли, вычисляя A по полным энергиям нейтр. молекулы и аниона. Показано, что к-тность определяется гл. обр. первым вкладом. Второй вклад несколько больше для более слабых к-т. Сделан вывод, что большая к-тность HNO_3 по отношению к HNO_2 и вообще большая к-тность этих к-т по отношению к орг. к-там определяется начальным распределением электронной плотности в молекуле к-ты, а не разницей в резонансной стабилизации анионов.

Н. В. Харчевникова

М. Л.

(4) ~~10~~

Х. 1988, 19, № 21

HNO_3

HO-NO

1988

Toro-Labbé A.

J. Mol. Struct.

Vbraus. Theochem. 1988. 180.

C. 209-221.

(see. CHO-SH; 11)

NH_2O_2

1989

6 Л162. ИК-спектр полос ν_6 , ν_7 и ν_8 NH_2O_2 . Infrared spectrum of the ν_6 , ν_7 , and ν_8 bands of NH_2O_2 / Maki Arthur G., Olson Wm. B. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 133, № 1.— С. 171—181.— Англ.

В целях изучения фотохимических атмосферных процессов исследована вращательная структура ИК-спектра поглощения паров NH_2O_2 в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ при давл. от 1,5 до 3,5 Тор. Определены положения и относит. интенсивности для 2500 ИК-переходов, в том числе для 844. линий, принадлежащих полосе ν_6 , 804 линий полосы ν_7 и 1168 линий полосы ν_8 . Определены значения частот, соответствующих началам полос. Установлен аномальный характер распределения интенсивности между Q- и P-ветвями полосы ν_8 , обусловленный внеплоскостными колебаниями молекулы C-типа.

А. М. М.

М. П.

ср. 1989, № 6

HONO

1989

111:67010g Vibrational state dependence of the A state lifetime of nitrous acid (HONO). Shan, J. H.; Wategaonkar, S. J.; Vasudev, R. (Wright-Rieman Chem. Lab., Rutgers State Univ., New Brunswick, NJ 08903 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 158(3-4), 317-20 (Eng). Lower limits to the subpicosecond lifetimes of specific vibrational levels of the quasistable A state of HONO were obtained through photodissocn. expts. in a supersonic jet. Laser-induced fluorescence of the OH fragment ejected by the A state of HONO is used as a probe for A-X absorption of the parent. The excited-state lifetime, estd. through A-X absorption widths measured by scanning the photodissocn. wavelength, shows a dependence on the no. of quanta of the optically accessible -N=O stretching (ν_2) vibration and is interpreted in terms of the topol. of the A state surface.

($\tilde{\nu}(A)$)

C.A. 1989, 111, N 8

HNO_2

М 32476

1989

7 24 Б1060. Расчет потенциальных кривых для низших состояний молекулы HNO_2 методом ППДП МК ССП / Сизова О. В., Барановский В. И., Иванова Н. В. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 4.— 11—16.— Рус.

В рамках приближения ППДП реализован многоконфигурац. метод ССП. Выполнены расчеты потенциальных кривых низших состояний молекулы HNO_2 вдоль координаты разрыва связи ON—OH . При расчете ПК полная энергия вычислялась с учетом предложенного и откалиброванного поправочного потенциала.

Резюме

М.П.

Х. 1989, № 24

HNO_2

(DM 32476)

1989

112: 12186j Potential-curve calculations for the lowest states of the nitrous acid molecule with the CNDO MC SCF method. Sizova, O. V.; Baranovskii, V. I.; Ivanova, N. V. (Leningr. Gos. Univ., Leningrad, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1989, 30(4), 11-16 (Russ). The potential curves are given for the ON-OH bond. The total energy is calcd. using a corrective potential introduced in the paper presented.

домаш. экз.,
неоп. пацем

C.A. 1990, 112, N 2.

HONO

1989

9 Д61. Поверхность потенциальной энергии HONO в состоянии S_1 . Спектр поглощения и фотодиссоциации. S_1 potential energy surface of HONO. Absorption spectrum and photodissociation / Suter H. U., Huber J. Robert // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 155, № 2.— С. 203—209.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций $10s6p1d/4s1p$, сгруппированном в $4s2p1d/2s1p^2$, с учетом корреляции электронов методами конфигурационного взаимодействия (одно- и двукратно возбужденные конфигурации с учетом поправки Дэвидсона на высшие конфигурации) и связанных электронных пар, а также по схеме МК ССП исследовано электронное строение цис- и транс-форм HONO в основном S_0 и первом возбужденном S_1 -состояниях, а также поверхность потенц. энергии как ф-ция для всех трех связей. Исследован спектр поглощения в ближней УФ-области. Проведена интерпретация спектра и обсужден механизм фотодиссоциации.

В. Л. Лебедев

М.П.

ф. 1989, № 9

НОНО

1989

17 Б1096. Поверхность потенциальной энергии S_1 -состояния молекулы HONO: спектры поглощения и фотодиссоциация. S_1 potential energy surface of HONO: absorption spectrum and photodissociation / Suter H. U., Huber J. R. // Chem. Phys. Lett.— 1989. — 155, № 2.— С. 203—205.— Англ.

Неэмпирическим многоконфигурац. методом ССП и методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех одно- и двукратных возбуждений рассчитаны энергии и равновесные геометрич. параметры транс- и цис-изомеров HONO в состояниях S_0 и S_1 , а также энергии переходов ~~$S_0 \rightarrow S_0(n\pi^*)$~~ . Пв потенциальной энергии транс-изомера в состоянии S_1 рассчитана как ф-ция расстояний O—H и O—N при двух значениях длины связи N=O, соответствующих равновесной геометрии в состояниях S_0 и S_1 . Найдено, что транс-изомер более устойчив, хотя энергии изомеров в основном сос-

М.Л.

Х. 1989, № 17

тоянии очень близки. Энергия перехода в первое возбужденное синглетное состояние для транс-формы составляет $27\,980\text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с эксперим. значением $28\,200\text{ см}^{-1}$. При переходе в возбужденное состояние связь $\text{N}=\text{O}$ удлиняется на $0,18\text{ \AA}$, связь $\text{O}-\text{H}$ практически не меняется. Сделан вывод, что $\pi\pi^*$ возбуждение локализовано на группе $\text{N}=\text{O}$ и не затрагивает остальной молекулы.

Н. В. Харчевникова



HONO

1989

ab initio
nomeru.
no perkhomst

/ 110: 237362x S₁ potential energy surface of nitrous acid (HONO): absorption spectrum and photodissociation. Suter, H. U.; Huber, J. Robert (Phys. Chem. Inst., Univ. Zurich, CH-8057 Zurich, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 155(2), 203-9. (Eng). The mol. geometry of cis- and trans-HONO in the S₀ and S₁ states as well as the S₁($n\pi^*$) $\leftarrow$ S₀ transition energy were calcd. by ab initio methods (CI, MCSCF). Together with S₁-potential energy surface calcs. in three dimensions the absorption spectrum and the photodissocn. of trans-HONO into OH and NO are discussed.

C.A. 1989, 110, x 26

HONO

OM 33100

1989

№ 15 Б1019. Динамика фрагментации B -состояния HONO. Fragmentation dynamics of HONO's $\tilde{B}$ state / Wategaonkar S. J., Shan J. H., Vasudev R. // Chem. Phys.— 1989.— 139, № 2—3.— С. 283—292.— Англ.

Исследован механизм фрагментации HONO в электронно-возбужденном состоянии $\tilde{B}$ по данным анализа фрагментов OH, генерируемых при фотолизе HONO излучением 213 нм. Изучены ориентационные эффекты, трансляционная анизотропия и их вращательные распределения. Установлено, что вращение OH происходит преимущественно в плоскости молекулы (угол между вектором углового момента OH и плоскостью молекулы оценен как 102°), тогда как в случае $\tilde{A}$ состояния вращение перпендикулярно плоскости. Этот результат подтверждает предсказания модели, базирующейся на данных неэмпирических расчетов.

А. А. Бучаченко

М.А.

X, 1990, № 15

HXNX
(X=O,S)

HN₂

1990

114: 30462s On the rotational isomerism of one rotor molecules. A comparative study of the hydrogen sulfide and oxide (HSSH and HXNX) (X=O,S) series of molecules. Cardenas-Jiron, Gloria I.; Cardenas-Lailhacar, Cristian; Toro-Labbe, Alejandro (Fac. Cienc., Univ. Chile, Santiago, Chile). *THEOCHEM* 1990, 69, 279-89 (Eng). Ab initio torsional potential functions are presented for a series of representative S-contg. mols. A few interesting parameters detg. the relevant characteristics of the intermediate conformations were formulated and used to rationalize the isomerization processes. Although theor. results concerning mol. structures and energies are in quite good agreement with the available exptl. data, we show that a much better comparison of potential functions can be obtained when conveniently defined scaling factors are introduced.

recompue,
paren

⊗(H) HN₂

C.A. 1991, 114, N4

HNO_2

Om 35120

1990

113: 141166x The ν_1 fundamental band of trans-nitrous acid. Guilmot, J. M.; Carleer, M.; Godefroid, M.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys. Mol., Univ. Libre Brussels, 1050 Brussels, Belg.). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 143(1), 81-90 (Eng). The spectrum of trans-nitrous acid was recorded at a resolu. of about 2.5×10^{-3} cm in the region from 3200 to 3800 cm^{-1} . Over 500 lines are assigned to the ν_1 fundamental band (O-H stretching). Rovibrational consts. are obtained for ν_1 . Systematic perturbations affecting some of the levels are attributed to a b-type Coriolis interaction involving the $2\nu_3 + \nu_5 + \nu_6$ level.

ν_1 , транс.
ностаен.,
ИК спектр

Р. А. 1990, 113, N 16

1991

HONO

13 Б1060. Неэмпирическое исследование азотистой кислоты. Геометрия, силовые постоянные, фундаментальные частоты и поверхность потенциальной энергии для цис-транс изомеризации. An ab initio study of nitrous acid: Geometries, force constants, fundamental frequencies, and potential surface for cis-trans isomerization / Coffin J. M., Pulay Peter // J. Phys. Chem.—1991.— 95, № 1.— С. 118—122.— Англ.

Неэмпирическим методом с учетом эффектов электронной корреляции по теории возмущений Мёллера — Плессета 4-го порядка и в рамках метода обобщенных валентных схем проведены расчеты геометрии, квадратичного силового поля и фундаментальных частот колебаний цис- и транс-изомеров азотистой кислоты HONO (I) и ее D-изотопомера. Отмечается, что расчеты на уровне ССП не дают адекватного описания I, вследствие большого вклада эффектов электронной корреляции. Рассчитанное силовое поле цис-изомера I очень хорошо согласуется с эксперим. результатами. Проанализировано изменение энергии и силовых постоянных вдоль координаты р-ции цис-транс-изомеризации I.

И. Н. Сенченя

М.А.

X. 1991, N 13

HNO_2

1991

7 Д97. Неэмпирическое изучение азотистой кислоты: геометрия, силовые постоянные, частоты колебаний и потенциальная поверхность цис-трансизомеризации. An ab initio study of nitrous acid: geometries, force constants, fundamental frequencies, and potential surface for cis-trans isomerization / Coffin J. M., Pulay Peter // J. Phys. Chem.— 1991.— 95. № 1.— С. 118—122.— Англ.

Проведен квантовохимич. расчет геометрич. параметров, силовых постоянных и колебательных частот молекулы азотистой кислоты. Использовалась локальная теория возмущений Меллера—Плессета 4-го порядка и двухчастичные волн. ф-ции обобщенной валентной связи (при вычислении аналитич. градиентов). Отмечается, что полученные значения силовых постоянных и частот для транс-изомера хорошо согласуются с известными из литературы эксперим. данными. Силовые постоянные, геометрич. параметры и значения энергии определены также для цис-изомера и для 5 переходных (на пути превращения цис-транс) состояний, различающихся значением угла кручения с шагом в 30° .

В. А. Морозов

М.П.

ф. 1991, № 7

HNO_2

1991

* 115: 163649x The ν_4 fundamental bands of trans- and cis-nitrous acid. Kriener, I.; Guilmet, J. M.; Carleer, M.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys. Mol., Univ. Libre Bruxelles, 1050 Brussels, Belg.). *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 149(2), 341-7 (Eng). The spectra of trans- and cis- HNO_2 were recorded at an apodized resolu. of $1.86 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ in the region of 600 to 1000 cm^{-1} . Some 1950 lines of a-type are assigned to the ν_4 fundamental band of trans- HNO_2 and over 3100 lines of a- and of b-types to the ν_4 fundamental band of cis- HNO_2 . Relative intensity information is discussed.

U.A.

C.A. 1991, 115, N16

HONO

1991

См. также
Pi. 1991

114: 235411w Analytic gradients for coupled-cluster energies that include noniterative connected triple excitations: application to cis- and trans-nitrous acid (HONO). Lee, Timothy J.; Rendell, Alistair P. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1991, 94(9), 6229-36 (Eng). An efficient formulation of the analytic energy gradient for the single and double excitation coupled-cluster method that includes a perturbational est. of the effects of connected triple excitations, denoted CCSD(T), is presented. The formulation presented here has a smaller computational cost than any previous formulation, and the algebraic manipulations that lead to the addnl. savings may be applied generally to the analytic gradient of Moeller-Plesset perturbation theory energies. The energy contribution from connected triple excitations scales as $n_o^2 n_v^4 + n_o^4 n_v^2$, and the addnl. work needed for the gradient scales as $2n_o^3 n_v^4 + 2n_o^4 n_v^3$, where n_o is the no. of doubly occupied orbitals and n_v is the no. of unoccupied orbitals. The new formulation has been implemented in an efficient set of programs that utilize highly vectorized algorithms, and has been used to investigate the equil. structures, harmonic vibrational frequencies, IR intensities, and energy sepn. of cis- and trans-HONO.

C.A. 1991, 114, 24

HONO

1991

20 Б1146. Спектры внутреннего вращения HONO и HSSH. Internal rotation spectra of HONO and HSSH /Leterrier Ricardo, Toro-Labbé Alejandro, Utreras-Díaz Constantino A. //Spectrochim. acta. A .—1991 .—47 ,№ 1 .—29—33 .—Англ. Место хранения ГПНТБ

Две альтернативные процедуры использованы при решении независящего от времени ур-ния Шредингера для торсионного колебания в молекулах HONO и HSSH. Использовались неэмпирически рассчитанные ранее потенциальные ф-ции в виде след. выражений: для HONO — $V(\alpha)$ (в см^{-1}) = $1787,3 - 227,4 \cos \alpha - 1622,8 \cos 2\alpha - 115,3 \cos 3\alpha - 52,4 \cos 4\alpha$; для HSSH — $V(\alpha)$ (в см^{-1}) = $-1011,4 - 357,3 \cos \alpha + 1623,6 \cos 2\alpha - 220,2 \cos 3\alpha - 34,7 \cos 4\alpha$. Молекула HONO имеет две стабильные конформации транс- и цис-; молекула HSSH имеет стабильный гош-конформер и два максимума на потенциальной кривой внутр. вращения, к-рые отвечают транс- и цис-конформациям. Приведены рассчитанные и эксперим. торсионно-колебат. уровни энергии для указанных стабильных конформеров и соотв-щие суммы по состояниям. Обсуждены нек-рые аспекты динамики внутр. вращения.

В. М. Ковба

□

①

X. 1992, № 20

М.А.

HONO

1991

114: 216965p Internal rotation spectra of nitrous acid (HONO) and dihydrogen disulfide (HSSH). Letelier, Ricardo; Toro-Labbe, Alejandro; Utreras-Diaz, Constantino A. (Dep. Quim., Univ. Chile, Santiago, Chile). *Spectrochim. Acta, Part A* 1991, 47A(1), 29-33 (Eng). Two numerical methods are used to solve the time independent Schroedinger equation for the torsional potential functions for HONO and HSSH. High accuracy energy levels are obtained with a relatively low computational cost. Theor. results are compared with the exptl. data and different aspects of the dynamic of internal rotation are discussed.

checkmp,

M.A.

Δ

④ HSSH

C.A. 1991, 114, ~22

HO-NO

1992

22 Б1050. Анализ влияния орбитального базиса на торсионный потенциал HO—NO. Analisis del efecto de la base de orbitales sobre el potencial de torsion de HO—NO /Cardenas-Jiron Gloria I., Toron-Labbe Alejandro //An. quim .—1992 .—88 ,№ 1 .—С. 43—48 .—Исп. ;рез. англ.

Неэмпирическим методом ССП МО в базисах OCT-3ГФ, 4-31ГФ, 6-31ГФ, 4-31ГФ* и 6-31ГФ* рассчитан ПТ внутр. вращения молекулы азотистой к-ты HO—NO. Торсионный ПТ представлен в виде суммы двух вкладов, допускающих простую физ. интерпретацию. Выведена ф-ла, описывающая барьер вращения как ф-цию трех параметров потенциала — торсионных силовых постоянных цис- и транс-ротамеров и разности их энергий. Расчетные результаты, особенно в расширенных базисах, хорошо согласуются с экспериментом. В. Я. Беспалов

М.П.

X. 1992, N 22-24

1992

F: HNOO

P: 3

17Б1148. Электронная структура и мономолекулярные реакции пероксида имина HNOO. [Квантово-химическое изучение]. Electronic structure and the unimolecular reactions of imine peroxide HNOO / Fueno Takayuki, Yokoyama Keiichi, Takane Shin-ya // Theor. chim. acta. - 1992. - 82, 3-4. - С. 299-308. - Англ.

Рнху 1997

HNOO
HOON

1992

спуки. и
неприм. бр.
V₀, меор. паи

117: 14598x Electronic structure and the unimolecular reactions of imine peroxide, HNOO. Fueno, Takayuki; Yokoyama, Keiichi; Takane, Shinya (Fac. Eng. Sci., Osaka Univ., Toyonaka, Japan 560). *Theor. Chim. Acta* 1992, 82(3-4), 299-308 (Eng). The electronic structure and possible unimol. reaction paths are studied of formation of HNOO by addn. of $\text{NH}(\text{}^3\Sigma^-)$ $\text{O}_2(\text{}^3\Sigma^-)$ $\text{O}_2(\text{}^3\Sigma_g^-)$ by the SCF and MRD-CI calcs. employing the 6-31G** basis functions. The HNOO in its ground state ($^1A'$) is an ozone-like diradicaloid, whose N-O binding energy is only 27 kJ/mol. Geometries and excitation energies of various diradical (excited) states, both singlet and triplet, are examd. The isomerization paths of the ground-state HNOO($^1A'$) are traced by a multi-configuration (MC) SCF procedure and the activation barrier heights evaluated by the CI treatment. The most favorable is the 1,3-hydrogen migration to give hydroperoxynitrene NOOH($^1A'$) with the barrier height of 62 kJ/mol. The nitrene should be extremely unstable; it is liable to be decompd. to NO + OH with virtually no activation barrier.

C. A. 1992, 117, N 2

HNO_2

1992

Gadre Shridhar R.,
Kulkarni S.A. et al.

et. n. J. Chem. Phys. 1992.
96, N7, C. 5253-5260.

(Cell.  NH_3 ; III)

HONO

1992

16 Б1156. Инфракрасные колебательные полосы HO-NO. Infrared vibrational bands in HONO /Guilmot J. M., Mélen F., Herman M. //47th Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc., Columbus, Ohio, June 15—19, 1992. —Columbus (Ohio), 1992. —С. 140. —Англ.

В области $650-11\,000\text{ см}^{-1}$ с высоким разрешением (фурье-спектрометр) измерена вращат. структура 16 полос спектра поглощения молекул HONO (использовалась смесь $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, длина поглощающего слоя варьировалась в широких пределах).

В. М. Ковба

М.П.

X. 1993, N 16

NO_2H^{2+}

1992

117: 14665s Considered onium ions. Part 40. Protonitronium dication, (NO_2H^{2+}). Olah, George A.; Rasul, Golam; Aniszfeld, Robert; Prakash, G. K. Surya (Donald P. and Katherine B. Loker Hydrocarbon Res. Inst., Univ. South. California, Los Angeles, CA 90089-1661 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114(14), 5608-9 (Eng). Protonitronium dication (NO_2H^{2+}) the assumed superelectrophile responsible for the nitration of deactivated aroms. as well as alkanes with nitronium salts in superacidic media, was found to be a min. at both HF/6-31G* and MP2/6-31G** levels of ab initio calcs. IGLO ^{15}N NMR chem. shift as well as IR frequencies were also calcd. Attempts to exptl. observe it under superacidic conditions by ^{15}N NMR and FT-IR (Raman) spectroscopy were so far unsuccessful, due to the expected low equil. concn.

(Di, meop. pac-
2em)

C. A. 1992, 117, N2

NO_2H^{2+}

1992

11 Д129. Дикатион протонитрония (NO_2H^{2+}). Protonitronium dication (NO_2H^{2+}) / Olah G. A., Rasul G., Aniszfild R., Surya Prakash G. K. // J. Amer. Chem. Soc.— 1992.— 114, № 14.— С. 5608—5609.— Англ.

С использованием неэмпирич. методов Хартри—Фока в базисе 6-31 ГФ* и Меллера—Плессетта 2-го порядка в базисе 6-31 ГФ** исследован дикатион NO_2H^{2+} (I). Показано, что I характеризуется короткими связями N—O₁ (1,055 Å) и N—O₂ (1,165 Å). Более короткая связь N—O₁ обусловлена сильным взаимодействием формально дважды занятых орбиталей p_y и p_z атомов кислорода с незанятыми орбиталями атома N, что предопределяет тройной характер связи. Связь N—O₂ обусловлена взаимодействием незанятой орбитали p_y атома N с занятой орбиталью p_y гидроксильного кислорода. Рассчитаны химич. сдвиг ЯМР ^{15}N и ИК-частоты.

М.А.

Ф. 1992, N 11-12.

НОНО

1992

11 Д87. Исследование классической динамики НОНО с использованием ограниченных траекторий. Classical dynamics study of HONO using constrained trajectories / Qin Yue, Thompson Donald L. // J. Chem. Phys.— 1992.— 96, № 3.— С. 1992—1999.— Англ.

С помощью метода классич. траекторий выполнено исследование внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (ВПКЭ), цис-транс-изомеризации и колебательно-вращательных взаимодействий в молекуле НОНО. Для определения различных молекулярных движений в процессе релаксации энергии колебания О—Н использовался подход «выключающих» множителей Лагранжа в уравнениях Гамильтона, ограничивающих выделенные движения. Показано, что изгибное колебание НОН в плоскости молекулы НОНО, а также крутильные колебания сильно влияют на процесс ВПКЭ на временах $> 0,5$ пс. Сильное взаимодействие между крутильным колебанием и изгибным НОН-колебанием является основной причиной существенного превышения скорости цис-транс-изомеризации НОНО над скоростью транс-цис-изомеризации. Обнаружено также, что при наличии крутильных колебаний вращательное движение существенно ускоряет процесс ВПКЭ.

М.А.

Ф. 1992, № 11-12

HONO

1993

119: 127304h Rovibrational parameters for trans-nitrous acid.
Guilmot, J. M.; Godefroid, M.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys.
Mol., Univ. Libre Bruxelles, B-1050 Brussels, Belg.). *J. Mol.
Spectrosc.* 1993, 160(2), 387-400 (Eng). The Fourier transform
absorption spectrum of HONO was recorded at high resolu. between
600 and 12,000 cm^{-1} using various exptl. conditions. The results
concerning the trans isomer are presented; i.e., the full rovibrational
anal. of the ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , and $2\nu_1$ bands and the vibrational anal. and
band contour simulation of the $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_3$, and $3\nu_1$
bands have been given. The results are combined with those of
previous literature investigations to obtain a complete set of
rovibrational parameters, including equil. rotational parameters, $A_e =$
 3.122 cm^{-1} , $B_e = 0.4230 \text{ cm}^{-1}$, and $C_e = 0.3724 \text{ cm}^{-1}$.

(Pi)

Ar, Be, Ce

C.A. 1993, 119, N 12

CIS - HONO

1993

(Di)

119: 148737s Rovibrational parameters for cis-nitrous acid. Guilmot, J. M.; Melen, F.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys. Mol. Univ. Libre Bruxelles, B-1050 Brussels, Belg.). *J. Mol. Spectrosc.* 1993, 160(2), 401-10 (Eng). The authors have recorded the spectrum of cis-HONO at 600-11,000 cm^{-1} using various exptl. conditions. The full rovibrational anal. of the ν_1 , ν_2 , and ν_4 bands and the vibrational anal. of the $2\nu_1$, $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$, and $\nu_2 + \nu_4$ bands are presented. The results were combined with previous literature studies to obtain a set of rovibrational parameters that is as complete as possible.

C. A. 1993, 119, N 14

НОНО²⁺

1993

08173

0M

X. 1994, № 2

2 Б1026. Экспериментальные доказательства существования дикатиона протонитрония HONO^{2+} в газовой фазе и неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей поверхности потенциальной энергии. Experimental evidence for the existence of the protonitronium dication (HONO^{2+}) in the gas phase and ab initio molecular orbital calculations of its potential energy surface /Weiske Thomas, Koch Wolfram, Schwarz Helmut //J. Amer. Chem. .—1993 .—115 ,№ 14 .—С. 6312—6316 .—Англ.

Получены доказательства того, что в газ. фазе дикатион HONO^{2+} (I) является метастабильной частицей с миним. временем жизни $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ с. Этот дикатион может быть получен при диссоциативной ионизации HNO_3 . Генерация I путем ионизации HONO^+ не возможна вследствие ограничений, налагаемых принципом Франка—Кондона. Эксперим. выводы подтверждены расчетами неэмпирич. методом ССП с учетом корреляции электронов. Сделан вывод, что теория возмущений, основанная на одностермодантных волновых ф-иях, не применима для описания I. Разумные результаты могут быть получены с использованием многоэлектронного метода КВ по отношению к нескольким исходным конфигурациям.

Э. Д. Герман

HONO^{2+} (2)

Qm 37180

1993

/ 119: 56588r Experimental evidence for the existence of the protonitronium dication (HONO^{2+}) in the gas phase and ab initio molecular orbital calculations of its potential energy surface. Weiske, Thomas; Koch, Wolfram; Schwarz, Helmut (Inst. Org. Chem., Tech. Univ. Berlin, W-1000 Berlin, 12 Germany). *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(14), 6312-16 (Eng). As conjectured by Olah et al. (1992), the protonitronium dication (HONO^{2+}) is indeed a viable mol. which can be generated in the gas phase by dissociative electron impact ionization of HNO_2 . Charge stripping of HONO^{+} does not result in the formation of a detectable dication, as the vertical removal of an electron leads to a vibrationally hot HONO^{2+} mol. which undergoes spontaneous Coulombic explosion to generate H^+ and NO_2^+ . The kinetic energy release assocd. with this fragmentation has been detd. exptl. to $T_k = 3.48$ eV. State-of-the-art ab initio MO calcns. of the complete active space SCF/multireference CI type are used to calc. the relevant parts of the potential energy surface of HONO^{2+} , including its transition structures for the two charge sepn. reactions, i.e. formation of H^+/NO_2^+ and OH^+/NO^+ .

monomer, NO-
peroxo, NO-
paciem

C.A. 1993, 119, NG

HONO

1993

120: 253895k Many-body expansion of the potential energy function for HONO and dynamic study for the reaction of $\text{H} + \text{NO}_2$. Yu, Huang; Zhu, Zhenghe; Cheng, Jiyuan (Inst. Appl. At. Mol. Phys., Chengdu Univ. Sci. Technol., Chengdu, Peop. Rep. China 610065). *Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao* 1993, 10(3), 2809-17 (Ch). An explicit function has been derived for the potential-energy surface of the ground state of HONO with the six interat. distances as variables. This surface predicts that there exists a well on the reaction path from the reactant $\text{H} + \text{NO}_2$ to the product $\text{HO} + \text{NO}$ without a barrier in the entrance or exit channel. The surface has been used to calc. classical trajectories for the reaction $\text{H}(^2\text{S}) + \text{NO}_2 \rightarrow (\text{X}^2\text{A}_1) \rightarrow \text{OH}(\text{X}^2\text{II}) + \text{NO}(\text{X}^2\text{II})$. The angular distribution is nearly sym., and the reactive trajectories show a short-lived HONO complex with a lifetime of roughly 1.0×10^{-12} s. The cross section decreases with increasing the translational energy, implying this reaction with no threshold energy. From the 208K results an approx. rate const. has been obtained of $1.748 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, which is in good agreement with the exptl. value of $1.41 \pm 0.26 \times 10^{-10}$. In addn., the rate const. is obviously dependent on the temp. Only 23.2 per cent of the total energy released appears in translational energy, 22.8 per cent in vibrational and 19.3 per cent in rotational for HO, and 21.6 per cent in vibrational and 12.5 per cent in rotational for NO. The calcs. yield the following relative vibrational populations: for HO, $\text{N}_0:\text{N}_1:\text{N}_2:\text{N}_3 = 2.28; 1.0; 0.36; 0.04$; for NO, $\text{N}_0:\text{N}_1:\text{N}_2:\text{N}_3:\text{N}_4:\text{N}_5:\text{N}_6 = 1.41; 1.0; 0.65; 0.33; 0.17; 0.07; 0.04$.

homon. p-ur
 3 0 cettion
 00m00m00

C.A. 1994,
 120, N20

HONO

1994

120: 307930p Semiclassical treatment of tunneling effects in HONO cis-trans isomerization. Qin, Yue; Thompson, Donald L. (Dep. Chem., Oklahoma State Univ., Stillwater, OK 74078 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(9), 6445-57 (Eng). The classical-plus-tunneling method of Waite and Miller [*J. Chem. Phys.* 73, 3713 (1980)] has been used to study tunneling effects in the cis-trans isomerization of HONO. The calcd. classical-plus-tunneling rate coeffs. are two and three times larger than the corresponding purely classical values for trans→cis and cis→trans isomerizations, resp. The tunneling rate is governed by the rate of energy flow into the tunneling coordinate, the effective mass, and the tunneling frequency. An approxn. to the actual torsional potential used in the classical dynamics calcns. was developed to give an anal. soln. for the Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin (JWKB) barrier-penetration integral. The approxn. yields accurate results (compared to those obtained by solving the JWKB integral numerically using the true torsional potential) and a considerable redn. in computational expense.

ВУС - МАМС
УФОНУАВУС

C. A. 1994, 120, 1424

HNO_2 ,

изомеризация

к trans-

HONO

(ab initio
расчет)

1884

120: 307766q Electronic structure and the hydrogen-shift isomerization of hydrogen nitryl HNO_2 . Takane, Shin-ya; Fueno, Takayuki (Dep. Chem., Osaka Univ., Toyonaka, Japan 560). *Theor. Chim. Acta* 1994, 87(6), 431-9 (Eng). Electronic structure of H nitryl HNO_2 , a yet not identified entity, and the path of its possible isomerization to trans-HONO were studied by ab initio SCF and MRD-CI computations using the 6-31G** basis set. HNO_2 is C_{2v} -sym. and its ground state (1A_1) is less stable than trans-HONO by 66 kJ/mol (with the SCF vibrational zero-point energy correction). The lowest 2 excited singlet states (1A_2 and 1B_1) are nearly degenerate, their vertical excitation energies being predicted to be 4.8 eV. The isomerization path is traced by the CASSCF procedure and the activation barrier height is evaluated by the CI treatment. HNO_2 in its ground state isomerizes to trans-HONO by maintaining the planar (C_s -sym.) structure. The activation energy is calcd. to be 171 kJ/mol, which is clearly lower than the calcd. H-N bond energy (253 kJ/mol). The transition state seems to be more adequately described as an interacting system of proton and the nitrite anion rather than as a pair of 2 fragment radicals.

C. A. 1994, 120, N24

1996

F: HONO

P: 3

16Б195. Протонированный метилнитрит. Теоретическое исследование [неэмпирическими методами высокого уровня] структуры и устойчивости $(\text{MeO-NO})\text{H}\{+\}$ и сродства RO-NO ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) к протону. Protonated methyl nitrite. A theoretical investigation on the structure and stability of $(\text{MeO-NO})\text{H}\{+\}$ and the proton affinity of RO-NO ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) / Aschi Massimiliano, Grandinetti Felice [Chemical Physics Letters] // Chem. Phys. Lett. - 1996. - 258, N 1 - 2. - С. 123-128. - Англ.



РЖХ 1997

HNO_2 - C_{2v}
 $\text{HONO}_{\text{trans}}$

1997

127: 41473r Ab initio study of vibrational spectra of nitrous acid isomers. Wang, Xuefeng; Qin, Qizong (Inst. Laser Chem., Fudan Univ.,

/Shanghai, Peop. Rep. China 200433). *Wuli Huaxue Xuebao* 1997, 13(4), 308-310 (Ch), Beijing Daxue Chubanshe. The geometries and fundamental vibrational frequencies of trans- and C_{2v} -nitrous acid were detd. by ab initio calcns. at the MP2 level with 6-31G** and 6-311+G** basis sets. The calcn. results satisfactorily reproduce the exptl. structural and vibrational spectral features of trans-HONO. Calcns. at the same levels indicate that the C_{2v} - HNO_2 is also a stable conformer of nitrous acid. The calcd. frequencies of C_{2v} - HNO_2 are in good agreement with the matrix IR spectral features.

ab initio
param.
vi

C.A. 1997, 127, N3

F: HONO

P: 3

1999

131:107083 Theoretical study of the nitrous acid conformers: comparison o theoretical and experimental structures, relative energies, barrier to rotation, and vibrational frequencies. De Mare, George R.;

Moussaoui, Yahia (Laboratoire de Chimie Physique Moleculaire, Faculte des Sciences, Universite Libre de Bruxelles, Brussels B-1050, Belg.). Int. Rev. Phys. Chem., 18(1), 91-117 (English) 1999 The exptl. and theor. literature data for the trans and cis conformers of nitrous acid (HONO) are augmented by addnl. Hartree-Fock (HF), Moeller- Plesset second-order perturbation (MP2), Moeller-Plesset fourth-order perturbation (MP4), and d. functional (B3LYP) computations. The latter yield optimized theor. parameters and vibrational frequencies that are closest to the best exptl. values. Adding diffuse functions to a given basis set lowers the

C.A. 1999, 131

energy of the trans conformer relative to the cis at all levels of theory utilized in this work. There have been no convincing assignments of IR spectral bands to the ν_3 and ν_5 bending modes of cis-HONO, both of which are predicted to have very low intensities. Although IR spectral features about 40 cm^{-1} below ν_3 for trans-HONO has been tentatively assigned to ν_3 of cis-HONO, calcns. w/ unscaled and scaled quantum-mech. force fields invert this order. If the predictions are correct, ν_3 of cis-HONO would fall in the spectral region around 1300 cm^{-1} , where a no. of other compds. contg. N and O atom have IR bands (N_2O , N_2O_4 , etc.) and make it difficult to observe. The frequency calcns. for cis-HONO, with all the unscaled HF force fields, yield $\nu_5 > \nu_6$ (the torsional mode). The situation is reversed for all the frequency calcns. with the unscaled B3LYP and MP force fields. Transferring the scale factors obtained for the trans-HONO conformer HF/6 311G** force field to the corresponding force field of cis-HONO yields $\nu_5 = 590 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_6 = 673 \text{ cm}^{-1}$, a very good indication that ν_5 indeed at a lower frequency than ν_6 for the cis conformer.

HONO

2001

Francisco, Joseph S.,

(Ap) J. Chem. Phys. 2001,
115 (5), 2117-2122.

(Cu-HONO^+ , III)