

1986

H₂O

1986

Ahlrichs Reinhart,
Brode Stefan.

nomerus.
greepuud,
pacrēm.

Compuet. Phys. Com-
men. 1986, 42 (1),
59-64.

(cell. NH₃; III)

H_2O

1986

5 Б4601. Фотодиссоциация H_2O в переходах между индивидуальными состояниями в применении к астрономическим мазерам на радикалах OH . State to state photodissociation of H_2O with applications to astronomical OH masers. Andresen P. «Dév. récents dyn. réact. Colloq. int., Aussois, 10—14 juin, 1985», Paris, 1986, 375—377 (англ.)

(Обзор)

Обзорный доклад, обобщающий два цикла работ, выполненных с участием автора, по исследованию фотодиссоциации (ФД) молекул воды. В работах 1-го цикла молекулы воды охлаждали в сверхзвуковом молек. пучке и облучали светом 157 нм лазера на F_2 . Методом лазерно-индуцированной Фл изучали распределения по внутр. энергиям радикала OH — продукта ФД. Обнаружена высокая селективность заселения состояний Λ -дублета (преимущественно заселяется более антисимм. состояние). Это приводит к инверсии заселенности $^2\Pi_{3/2}$ -состояния, ответственной за накачку мазера на OH . Селективность заселения компонентов

X. 1987, 19, N 5.

А-дублета сильно зависит от конечного вращат. состояния ОН и вращат. т-ры исходной молекулы воды. В работах 2-го цикла перестраиваемым ИК-лазером возбуждали одно индивидуальное вращат. состояние молекулы воды в моде асимм. вал. кол. при 2,7 мкм. Возбужденные молекулы воды облучали светом 193 нм эксимерного лазера на ArF и методом лазерно-индуцированной Фл изучали продукты послед. фрагментации. Показано, что распределения ОН по состояниям сильно зависят от начально приготовленного квант. состояния: даже состояния H_2O с одним и тем же значением квант. числа полного момента кол-ва движения J , но с различными проекционными квант. числами, дают разные распределения продукта ОН по состояниям. Библ. 14.
В. Е. Скурат



H₂O

1986

2 Д112. Предельные возможности расчетов, проводимых методом полного конфигурационного взаимодействия, на примере расчета систем H₂O, F, и F⁻. Benchmark full configuration-interaction calculations on H₂O, F, and F⁻. Bauschlicher C. W., Jr., Taylor P. R. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2779—2783 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Методом конфигурационного взаимодействия с учетом всех возбуждений (полным методом КВ) рассчитана энергия основного состояния молекулы H₂O при равновесной геометрии, а также при увеличении длины связи O—H в 1,5 и 2 раза. Полным методом КВ рассчитаны также корреляц. энергии атома F и иона F⁻. Базис включал сгруппированные гауссовы наборы [4s2p1d], [5s4p1d] и [2s] для O, F и H соответственно. Полученные полные энергии сравнены с полными энергиями, рассчитанными методом КВ с учетом только однократных и двукратных возбуждений (КВОД),

теорет. расчет

(72) ☒

ср 1987, 18, № 2

методом КВОД с выбором набора исходных конфигураций, найденного многоконфигурац. методом ССП (вариант полного пространства активных МО), а также ограниченным методом КВ с учетом поправки Давидсона на несвязанные кластеры. Результаты расчетов полным методом КВ и методом КВ с набором исходных конфигураций для молекулы воды и атома фтора практически совпадают. В случае иона F^- учет корреляц. поправок с той же точностью, что и для атома требует включения более чем четырехкратных возбуждений.

А. И. Дементьев

H_2O

1986

3 Б1023. Расчеты H_2O , F и F^- методом полного конфигурационного взаимодействия высокого уровня. Benchmark full configuration-interaction calculations on H_2O , F, and F^- . Bauschlicher Charles W., Jr., Taylor Peter R. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2779—2783 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Проведены расчеты энергии основного электронного состояния молекулы H_2O для геометрич. конфигураций r_e , $1,5r_e$, $2r_e$, где r_e — равновесное межъядерное расстояние O—H, а также энергий F и F^- методом полного конфигурац. взаимодействия (КВ). В отличие от прежних расчетов потенциальной Пв для симм. диссоциации молекулы H_2O методом полного КВ в расчетах использован двухэкспонентный базис, дополненный поляризац. функциями. При расчетах F и F^- базис построен на основе двухэкспонентного набора, дополненного диффузными и поляризац. ф-циями. Приведены

М.П.

(42) ☒

X. 1987, 19, N3

также результаты вычислений различными вариантами метода КВ с использованием в кач-ве исходных конфигураций единственной хартри-фоковской ф-ции, либо функции метода МК ССП в полном активном пространстве. Рассмотрены также варианты метода функционала связанных пар.

А. В. Немухин

H_2O

1986

7 12 Д99. Вычисление энергии колебательно-вращательных уровней молекул H_2O и C_3 с использованием гамильтониана нежесткой изгибно-вращательной модели. Rotation-vibration energy, levels of H_2O and C_3 calculated using the nonrigid bender hamiltonian. Beardsworth R., Bunker P. R., Jensen Per, Kraemer W. P. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 118, № 1, 50—63 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Эффективный изгибно-вращательный гамильтониан нежесткой трехатомной молекулы, полученный в предыдущей работе, (см. реф. 12 Д98) применен для вычисления энергии колебательно-вращательных уровней молекул H_2O и C_3 . При этом использованы значения гармонических силовых постоянных, кубических и квадратных коэф. аугармоничности, вычисленные авторами ранее неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО с учетом конфигурац. взаимодействия. Расхождения между вычисленными и измеренными значениями для энергии

М.П.

Д (4)

ср. 1986, 18, № 12

чисто колебательных уровней достигает 50 см^{-1} , а для вращательных уровней составляет при $J < 10$ около 5 см^{-1} . Расчеты выполнены также с использованием гамильтониана, в котором в нулевом приближении изгибное колебание отделено от вращения, и показано, что учет изгибно-вращательного взаимодействия в нулевом приближении сильно отражается на результатах расчета.

М. Р. Алиев

H_2O

1986

1 Б1142. Колебательно-вращательные уровни энергии H_2O и C_3 , рассчитанные с помощью гамильтониана нежесткой деформационной модели. Rotation-vibration energy levels of H_2O and C_3 calculated using the non-rigid bender hamiltonian. Beardsworth R., Bunker P. R., Jensen Per, Kraemer W. P. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 118, № 1, 50—63 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

М.П.

Полученный авторами (см. пред. реф.) гамильтониан нежесткой деформационной модели для трехатомных молекул использован при нахождении колебательно-вращательных энергетических уровней по заданной Пв потенциальной энергии. Расчет выполнен с помощью варианта программы, позволяющего систематически учитывать все сингулярные члены и зависимость энергетических знаменателей в поправках теории возмущений от колебательных и вращательных квантовых чисел. В качестве примера приведены результаты расчета колебательно-вращательных уровней молекулы C_3 при использовании неэмпирической потенциальной

(4) X

X. 1987, 19, №1

Пв и молекулы H_2O при использовании как неэмпирич.,
так и восстановленной по эксперим. данным потенци-
альных поверхностей. Б. И. Жилинский



H₂O

[Om. 26247]

1986

Beardsworth R., Bunker P. R. et al.,

Kon. Grass,
Yprobiu

J. Mol. Spectrosc., 1986,
118, N1, 50-63.

H₂O

1986

Belov S.P., Kozin Y.N.,

et al.,

Proceedings of the IXth In-
ternational Conference on
High Resolution Infrared
Spectroscopy, Liblice near
Prague September 8-12,
1986, 83.

83

Крайзатемн.
посмотр.

H_2O

1986

10 Д116. Неэмпирические расчеты равновесной геометрии, высоты барьера инверсии в H_3O^+ и сродства к протону H_2O . An ab initio calculation of the equilibrium geometry and barrier height to inversion of H_2O^+ and the proton affinity of H_2O . Botschwina Peter. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 11, 6523—6524 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

В расчетах применялось приближение связанных электронных пар (Meyer W., «J. Chem. Phys.», 1973, 58, 1017). Получены следующие величины параметров: 0,9745 Å — равновесное расстояние в H_3O^+ , $16,94^\circ$ — равновесный угол между связями, полная энергия в равновесной конфигурации — 76,346947 а. е., сродство к протону H_2O 721,4 кДж/моль, межатомное расстояние в плоской геометрии H_3O^+ 0,9674 Å, высота барьера инверсии в H_3O^+ 678,9 см⁻¹. Полученные в расчете величины хорошо согласуются с последними эксперим. данными. Г. К.

ш.п.

(+)

ср. 1986, 18, N 10



H_3O^+ (высота барьера инверсии)

H₂O

[Om. 24686]

1986

Botschwina P.,

(ab initio)
Ap

J. Chem. Phys., 1986, 84,
N11, 6523 - 6524.

H_2O

1986

8 Б1284. Спектр поглощения $H_2^{18}O$ в коротковолновом диапазоне. Быков А. Д., Савельев В. Н., Сердюков В. И., Синица Л. Н., Улеников О. Н., Цыганова Е. В. «Тр. 7 Всес. симп. по молекул. спектроскопии высок. и сверхвысок. разрешения, Томск, 16—27 июня, 1985. Ч. 3». Томск, 1986, 115—117

Х. 1987, 19, № 8

H₂O

1986

1 Б1313. Вращательные и центробежные параметры H₂¹⁷O и H₂¹⁸O в состоянии (010). Rotational and centrifugal parameters of H₂¹⁷O and H₂¹⁸O (010) states. Bykov A. D., Saveliev V. N., Ulenikov O. N. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 118, № 1, 313—315 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

С учетом новых данных по колебательно-вращат. (полоса ν_2) и вращат. спектрам изотопомеров молекулы H₂O рассчитаны улучшенные наборы вращат. постоянных (A, B, C) и параметров центробежного искажения ($\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J, \delta_K, \delta_J, H_K, H_{KJ}, H_{JK}, H_J, h_K, h_J, L_K, L_{KKJ}, l_K, l_{JK}, P_K, p_K, Q_K, R_K$) молекул H₂¹⁷O и H₂¹⁸O в состоянии (010). В. М. Ковба

М.П.

X. 1987, 19, N 1

H₂O

1986

9 Б1076. Об определении параметров гамильтониана и дипольного момента для сильно возбужденных колебательных состояний молекулы H₂¹⁶O. On the determination of the parameter of the hamiltonian and dipole moment for highly-excited vibrational states of the H₂¹⁶O molecule. Bykov A. D., Ulenikov O. N., Zhilyakov A. S. «Proc. 9th Int. Conf. High Resolut. Infrared Spectrosc., Liblice near Prague, Sept. 8—12, 1986. Progr. Sess. Abstr. Pap.» Prague, s. a., 97 (англ.)

В рамках модели, явно учитывающей наличие резонансов, проведен анализ спектроскопич. данных и решена обр. спектроскопич. задача для 2-й гексады колебат. состояний H₂O: (111)—(031)—(012)—(210)—(130)—(050). По эксперим. данным об интенсивностях переходов определены также параметры эффективного оператора дипольного момента. Б. И. Жилинский

М.П.

X. 1987, 19, №9

$H_2^{18}O$

(Dm - 26 261)

1986

Bykov A.D., Saveliev V.N.,
Ulenikov O.N.,

0100000.,
M.N.

J. Mol. Spectrosc.,
1986, 118, N 1,
313-315.

H₂O

1986

3 Б1207. Спектроскопия колебательных обертонов связанных и преддиссоциирующих состояний перекиси водорода охлажденной при сверхзвуковом расширении. Vibrational overtone spectroscopy of bound and predissociative states of hydrogen peroxide cooled in a supersonic expansion. Butler L. J., Ticich T. M., Likar M. D., Crim F. F. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 4, 2331—2332 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

(м.п.)
С низким ($0,3 \text{ см}^{-1}$) и высоким ($0,05 \text{ см}^{-1}$) разрешением измерены спектры молекул перекиси водорода, охлажденных в сверхзвуковой струе, в обл. обертонов $4\nu_{\text{HO}}$ ($13200\text{—}13500 \text{ см}^{-1}$, связанные состояния) и $6 \nu_{\text{OH}}$ ($\sim 19000 \text{ см}^{-1}$, преддиссоциированные состояния, лежащие выше предела диссоциации по связи O—O). Исходя из измеренной ширины линий оценен верхний предел времени жизни преддиссоциирующих молекул HOON , $\tau \approx 3,5 \text{ пс}$.
В. М. Ковба

X. 1987, 19, № 3

H₂O

1986

12 Б1101. Об устранении неоднозначности параметров Паде-аппроксимантов эффективного вращательного гамильтониана молекулы. On elimination of ambiguity of parameters in the effective rotational Pade Hamiltonian operator of the molecule. Burenin A. V. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 115, № 1, 163—168 (англ.)

Обсуждено использование представления эффективного вращат. гамильтониана в виде Паде-аппроксимант для невырожденного колебат. состояния молекул типа асимм. волчка. Предложена редуцированная форма гамильтониана в виде Паде-оператора, содержащего только миним. число параметров, однозначно восстанавливаемых по эксперим. данным. Обсуждены результаты применения данной формы эффективных операторов к описанию вращат. структуры молекул H₂O и H₂S в основном колебат. состоянии. Б. И. Жилинский

И. П.

(71) X

X. 1986, 19, № 12

1986

8 Б1400. Основное и возбужденное колебательное состояния воды. Исследование вращательного спектра и спектра фундаментальной полосы. Ground and Excited Vibrational States of Water. Pure Rotational and Fundamental Band Spectrum Investigation. Belov S. P., Kozin I. N., Polvansky O. L., Tretyakov M. Yu., Zobov N. F. «Proc. 9th Int. Conf. High Resolut. Infrared Spectrosc., Liblice near Prague, Sept. 8—12, 1986. Progr. Sess. Abstr. Pap.» Prague, s. a., 83 (англ.)

Получены новые данные по микроволновым спектрам поглощения молекул H_2^{16}O и D_2^{15}O в колебат. состояниях (000) и (010). Выполнен совместный анализ полученных и лит. данных и рассчитаны наборы молек. параметров, воспроизводящие как чисто вращат. спектр, так и данные по фундаментальной полосе $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$.

В. М. Ковба

М.П.

Х. 1987, 19, N 8. D_2O

$H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$

1986

105: 51002w Rotational and centrifugal parameters of water ($H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$) (010) states. Bykov, A. D.; Saveliev, V. N.; Ulenikov, O. N. (Inst. Atmos. Opt., 634055 Tomsk, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 118(1), 313-15 (Eng). Rotational and centrifugal parameters of $H_2^{18}O$ and $H_2^{18}O$ (010) states were calcd. by solving the inverse problem. The problem is considered of detg. the (010)-state parameters of $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ based on precise line centers of the ν_2 bands as well as on the energy levels of the (000) states. The energy levels (E_{exp}^i) for the (010) states obtained from exptl. data were used as initial information in detg. the rotational and centrifugal distortion consts.

(u.n.)

C.A. 1986, 105, N 6

H₂O

1986

20 Б1109. Аналитические функции потенциальной энергии для трехатомных и четырехатомных молекул. Analytical potential energy functions of triatomic and tetra-atomic molecules. Carter S. «Comput. Phys. Rept», 1986, 3, № 4, pp. 210—271, ill. (англ.)

Описан метод аналитич. представления ф-ций потенциальной энергии для трех- и четырехатомных молекул, использующий спектроскопич. и термодим. эксперим. данные и результаты неэмпирич. квантовохим. расчетов. Предложена форма аналитич. Пт, позволяющая с помощью многочастичного разложения правильно воспроизвести все качеств. особенности потенциальной Пв, связанные с наличием диссоциац. пределов и с многозначностью потенциальных Пв в тех случаях, когда существуют точки конич. пересечения. В кач-ве примеров рассмотрены потенциальные Пв молекул H_2O , HO_2 , H_2CO , H_2C_2 , HCN , SO_2 , LiFH , H_2F . Б. И. Жилинский

потенциальная поверхность

☑ (7)

X. 1986, 19, № 20

H₂O

1986

№ 10 Д59. Аналитические функции потенциальной энергии трех- и четырехатомных молекул. Analytical potential energy functions of triatomic and tetra-atomic molecules. Carter S. «Comput. Phys. Rept», 1986, 3, № 4, pp. 210—271, ill. 210—271 (англ.)

Обзор работ по конструированию аналитич. ф-ций потенц. энергии трех- и четырехатомных молекул на основе спектроскопич., термохимич. и неэмпирич. данных. Предложены и обсуждаются потенц. ф-ции, которые дают точные диссоциационные пределы, спектроскопич. силовые константы и правильные стабильные конфигурации молекул. Рассмотрены способы подбора параметров потенц. поверхностей, которые обеспечивали бы совпадение расчетных экспериментальных спектроскопических и термохимич. констант. Рассмотрены конкретные поверхности потенц. энергии молекул H₂O, HO₂, HCN, HNC, SO₂, LiFH, H₂F, H₂CO, H₂C₂.
Б. Ф. Гордиец

(обзор)

18

ф. 1986, 18, п 10

H_2O

1986

2 Л149. Первая гексада {(040), (120), (021), (200), (101), (002)} $H_2^{18}O$: экспериментальные энергетические уровни и интенсивности линий. The first hexad {(040), (120), (021), (200), (101), (002)} of $H_2^{18}O$: experimental energy levels and line intensities. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. «Can. J. Phys.», 1986, 64, № 6, 746—761 (англ.; рез. фр.)

Методом фурье-спектроскопии в области 5900—8000 cm^{-1} исследован ИК-спектр поглощения $H_2^{18}O$ при $t \sim 300$ К. С точностью $\sim 10^{-3}$ cm^{-1} определены положения 2147. колебательно-вращательных линий, обусловленных переходами в 1-ю шестерку взаимодействующих колебательных состояний. Представлена интерпретация линий. Для 437 линий определены точные положения вращательных подуровней в возбужденных колебательных состояниях. Отмечено, что впервые измерены частоты колебательно-вращательных переходов в состояния (040), (120) и (002) $H_2^{18}O$. Для 726 линий с точностью 6% измерены интенсивности поглощения линий.

В. К.

(м.п.)

ср. 1987, 18, № 2

H_2O

1986

6 Л160. Горячая полоса $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ $H_2^{18}O$ между 4800 и 6000 cm^{-1} : положения и интенсивности линий. The $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band of $H_2^{18}O$ between 4800 and 6000 cm^{-1} : line positions and intensities. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1986, 36, № 4, 395—399 (англ.)

В области горячей колебательно-вращательной полосы $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, 4800—6000 cm^{-1} , изучен ИК-спектр поглощения паров $H_2^{18}O$ при $t \approx 300$ К, полученный с помощью фурье-спектрометра. С инструментальным

(м.п.)

ф. 1987, 18, № 6

разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ измерены положения 190 линий полосы и представлена их интерпретация. Для 63 линий методом кривых роста с точностью 8% измерены абс. интенсивности. Отмечено, что в сочетании с данными о положении и интенсивности линий полос $3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$ H_2^{18}O , полученными авторами ранее (Cheviřlard J.-P. et al. «Can. J. Phys.», 1985, 63, 1112), приведенные результаты дают подробную картину поглощения H_2^{18}O в области $4400\text{—}6100 \text{ см}^{-1}$ при T -ре 300 К.

В. К.

H_2O

1986

7 Л180. Спектры испускания паров H_2O при т-ре 2900 K в области 1—9 мкм. Spectral emissivities of H_2O vapor at 2900 K in the 1-9- μm region. Coppalle A., Vervisch P. «J. Quant. spectrosc. and Radiat. Transfer», 1986, 35, № 2, 121—125 (англ.)

В области 1—9 мкм исследовано испускание пламенем горелки при сжигании смеси природного газа с кислородом под давл. 1 атм. Для участка пламени однородного по т-ре, 2900 K, и по химич. составу получен ИК-спектр, обусловленный испусканием продуктов сгорания; H_2O , CO_2 и CO при конц-ях 0.58, 0.25 и 0.10 моль. Представлена интерпретация спектра и для ряда полос H_2O , с учетом полос CO_2 исследованных в ранее (A. Coppalle at all., «JQSRT», 1985, 33, 465), приведено сравнение наблюдаемого контура испускания с рассчитанным в приближении статистич. модели. Библ. 24.

В. К.

М.П.

Ф. 1986, 18, № 7.

H₂¹⁸O

1986

105: 234766t The $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band of oxygen-18-labeled water between 4800 and 6000 cm⁻¹: line positions and intensities. Chevillard, J. P.; Mandin, J. Y.; Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1986, 36(4), 395-9 (Eng). For H₂¹⁸O, 190 lines belonging to the $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ hot band were assigned at 4800-6000 cm⁻¹. The intensities of 63 of these were measured with an av. uncertainty of 8%. The new results improve the knowledge of H₂O-vapor absorption at 300 K in the specified spectral region.

(cremp)

C.A. 1986, 105, N 26

H₂¹⁸O

1986

уробул
илмил

105: 142450g The first hexad [(040), (120), (021), (200), (101), (002)] of water(H₂¹⁸O: experimental energy levels and line intensities. Chevillard, J. P.; Mandin, J. Y.; Camy-Peyret, C.; Flaud, J. M. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., Cent. Natl. Rech. Sci., 91405 Orsay, Fr.). *Can. J. Phys.* 1986, 64(6), 746-61 (Eng). The spectrum of H₂¹⁸O vapor was recorded at 5900-8000 cm⁻¹, with the aid of a Fourier-transform spectrometer. Its anal. allowed the detn. of 437 accurate rotational levels belonging to the hexad of interacting states [(040), (120), (021), (200), (101), (002)] of H₂¹⁸O. Among these vibrational states, (040), (120), and (002) were never obsd. before. Moreover, 726 line intensities belonging to the 4ν₂, ν₁+2ν₂, 2ν₂+ν₃, 2ν₁, ν₁+ν₃, and 2ν₃ bands were measured with an uncertainty of 6%.

C.A. 1986, 105, N16

H₂O

1986

Douketis C., Anex D.,
et al.

Vi; Proc. Soc. Photo-Opt. Instr
um. Eng. 1986. 669. C.
137-143.

(cell. CH₃OH; III)

H₂O

1986

Durrant M.C.,
Hegde M.S., et al.

et al.
J. Chem. Phys., 1986,
85, N 11, 6356-6360.

(see H₂O·BF₃; III)

H₂O

1986

19 Б1093. Молекулярное излучение из [состояния] $\tilde{C}^1B_1$, H₂O/D₂O и динамика фотодиссоциации на поверхности B^1A_1 . Molecular emission from H₂O/D₂O $\tilde{C}^1B_1$ and photodissociation dynamics on the B^1A_1 surface. Docker M. P., Hodgson A., Simons J. P. «Mol. Phys.», 1986, 57, № 1, 129—147 (англ.)

потенц. поверхн.

Исследованы механизмы фотодиссоциации молекул H₂O или D₂O с участием возбужденных электронных состояний. Измерен спектр флуоресценции $\tilde{C}^1B_1 \rightarrow \tilde{A}^1B_1$, сопровождающей двухфотонное возбуждение молекул H₂O/D₂O. Оценки времени жизни для данного радиац. перехода дают значение от >7 нс до 30—90 нс, сравнимые с временем жизни 2p—3s-перехода изоэлектронного объединенного атома Ne. Полученные данные позволяют моделировать механизмы переходов с участием состояния $\tilde{B}^1A_1$, потенциальная Пв к-рого характеризуется наличием конич. пересечения с Пв основного со-

Х. 1986, 19, № 19

стояния $\tilde{X}^1A_1$ и связью с $\tilde{A}$ -состоянием в линейной конфигурации. Проанализированы возможные распределения вращательных состояний продуктов диссоциации ОН или OD ($A^2\Sigma^+$). Отмечено, что теорет. модели для описания фотодиссоциации в данной системе обязательно должны принимать во внимание неадиабатич. эффекты.

А. В. Немухин

H₂O

1986

7 12 Д159. Анализ «разрешенных» барьеров инверсии для H₂O и NH₃: неполнота соображений Вудворда—Гофмана о симметрии высшей занятой и низшей вакантной МО, обусловленная пренебрежением членами $\langle \varphi_j^0 | \Delta N A | \varphi_j^0 \rangle$. Analyses of the «allowed» inversion barriers of H₂O and NH₃: Incompleteness of the Woodward—Hoffmann HOMO—LUMO symmetry ideas due to neglect of $\langle \varphi_j^0 | \Delta N A | \varphi_j^0 \rangle$ molecular orbital terms. Edmiston C., Jarvie J., Bartleson J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 12, 6907—6915 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в больших базисах, во 2-м порядке теории возмущений и в рамках интегр. теоремы Гельмана—Фейнмана проанализированы зависимости различных компонент энергии взаимодействия от валентных углов для H₂O и NH₃. Отмечено, что правила Уолша правильно связывают

М.А.

④

ср. 1986, 18, N 12

изогнутость H_2O и пирамидальность NH_3 с занятостью МО $1\pi_z \rightarrow 3a_1$, не занятых в линейном BeH_2 и плоском BH_3 , однако причины этого явления объяснены некорректно, поскольку не принимаются во внимание члены $\langle \phi_j^0 | \Delta N A | \phi_j^0 \rangle$. (NA — оператор притяжения ядер). Эти члены также необходимо учитывать при анализе корреляционных диаграмм, ввиду чего представляются неполными правила Вудворда—Гофмана, рассматривающие только симметрию граничных МО, что может привести к неправильным заключениям. В. Л. Лебедев



H₂O

1986

/ 105: 66808n Analyses of the "allowed" inversion barriers of water and ammonia: incompleteness of the Woodward-Hoffmann HOMO-LUMO symmetry ideas due to neglect of $\langle \phi_i^0 | \Delta N A | \phi_i^0 \rangle$ molecular orbital terms. Edmiston, C.; Jarvie, J.; Bartleson, J. (Dep. Chem., Univ. Wyoming, Laramie, WY. 82071 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(12), 6907-15 (Eng). For the H₂O and NH₃ molecules the electronic and mol. structures and intramol. potential energies (inversion barriers) were analyzed via Mulliken-Walsh MO-energy correlation diagrams, which were calcd. by using (a) 2nd-order perturbation theory [SOPT] with Woodward-Hoffmann [W-H] symmetry rules for calcg. HOMO-LUMO mixing terms [MXT's], and (b) the integral Hellmann-Feynman theorem [IHFT] in a form analogous to the perturbation theory. The IHFT gave better results than SOPT, since the IHFT results included (in addn. to MXT's) a significantly large static term $\langle \phi_i^0 | \Delta N A | \phi_i^0 \rangle$ arising from attraction between the protons and the electronic d., which was not obtained with SOPT and the W-H rules.

(V₀ кинет.)(H) ☒C.A. 1986, 105, N 8NH₃

H_2O

1986

7 11 Д65. Нелинейная динамика колебательно-вращательных взаимодействий: жестко изгибающаяся модель молекулы H_2O . Nonlinear dynamics of vibration-rotation interactions: rigid bender H_2O . Frederick John H., McClelland Gary. M. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 8, 4347—4363 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР.

Методами классической нелинейной динамики проведен анализ колебательно-вращательного взаимодействия в молекулах типа H_2O в рамках жестко изгибающейся модели молекулы: в этой модели связи $O-H$ рассматриваются жесткими, а изгибный потенциал описывается ф-цией Морзе. Развита классич. теория возмущения, основанная на канонич. преобразовании ф-ций действие — угол, для описания колебательно-вращательной динамики. Численными методами изучены классич. траектории движения в фазовом пространстве, зависимость траекторий от вращательных квантовых чисел, сечения Пуанкаре и случайные резонансы уровней, обусловленные колебательно-вращательным взаимодей-

М.П.

ср. 1986, 18, № 11

ствием. Показано, что для состояний с высокими J и с большим избытком полной энергии резонансы, обусловленные центробежным искажением, очень важны для стабилизации областей фазового пространства, окруженных хаотич. траекториями.

М. Р. Алиев



H₂O

1986

511 Д61. О точности силовых постоянных высоких порядков, вычисленных методом самосогласованного поля. On the accuracy of higher-order force constants calculated at the self-consistent field level of theory. Gaw Jeffrey F., Handy Nicholas C. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 128, № 2, 182—188 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых орбиталей вычислена энергия молекулы H₂O при различных значениях длины связи ОН и валентного угла НОН, из которой затем методом наименьших квадратов вычислены квадратические, кубические и квартичные силовые коэф. Из силовых коэф. вычислены χ -константы ангармоничности и получено хорошее согласие с измеренными величинами χ -констант.

М. Р. Алиев

М.А.

ф. 1986, 18, № 11

H₂O

1986

105: 159117b Third and fourth derivatives of the Hartree-Fock energy: formalism and applications. Gaw, J. F.; Handy, N. C. (Chem. Lab., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). NATO ASI Ser., Ser. C 1986, 166(Geom. Deriv. Energy Surf. Mol. Prop.), 79-93 (Eng). For analytic evaluation of the 3rd derivs., with respect to the nuclear coordinates, of the RHF total energies of closed-shell mols., a generalized formula was derived which avoids numerical instability due to the near or actual degeneracy of orbital energies in the soln. of the coupled-perturbed-Hartree-Fock equations. For the H₂O and NH₃ mols., the anharmonic force consts. were calcd. by using a no. of different basis sets, and were compared with the existing exptl. data.

anharmonic
calc. no. 11.

(41) ~~10~~ NH₃

c. A. 1986, 105, 118

H₂O

1986

Geertsen Jan, Oddershe-
de Jens, et al.

u.n.

Phys. Rev. A : Gen. Phys.,
1986, 34, N2, 1104-1111.

( cu. H₂ ; III)

H₂O

1986

№ 14 Б1095. Квазиклассический метод самосогласованного поля для колебаний многоатомных молекул. Использование гиперсферических координат для H₂O и CO₂. The semiclassical self-consistent-field method for polyatomic vibrations: Use of hyperspherical coordinates for H₂O and CO₂. Gibson Lester L., Roth R. M., Ratner Mark A., Gerber R. B. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 6, 3425—3431 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

расчет спектров
вал. колебан.

Квазиклассическим методом ССП рассчитаны спектры вал. кол. молекул H₂O и CO₂. Найдено, что использование модельных колебат. гамильтонианов в гиперсферич. координатах позволяет существенно повысить точность расчетов по сравнению с подходами, основанными на использовании модельных гамильтонианов в нормальных или локальных координатах.

В. Б. Павлов-Веревкин

Х. 1987, 19, № 14

H₂O

1986

12 Д160. Молекулярный электростатический потенциал некоторых простых молекул. The molecular electrostatic potential of some simple molecules. Hall G. G., Tsujinaga K. «Theor. chim. acta», 1986, 69, № 5—6, 425—436 (англ.)

Представлены табличные и графич. результаты расчетов молекулярных электростатич. потенциалов для молекул H₂O, HF и NH₃, основанные на использовании локализованных орбиталей Гаусса в качестве универсальных базисных ф-ций. Вычисления проводились численными методами с помощью специализированного комплекса программ, описание которого приведено в недавней работе (Smith C. M., Hall G. G. «Theor. Chim. Asta», 1986, 69, 63). Обсуждается возможность применения используемых методов для рассмотрения более сложных молекулярных систем. В. Г. Пальчиков

М.П.

(+2) ~~12~~

ср. 1986, 18, 412

H₂O

1986

21 Б1046. Молекулярный электростатический потенциал некоторых [простых] молекул. The molecular electrostatic potential of some simple molecules. Hall G. G., Tsujinaga K. «Theor. chim. acta», 1986, 69, № 5—6, 425—436 (англ.)

Для молекул H₂O, HF и NH₃ рассчитано их электростатич. поле, исходя из упрощенных моделей для электронной плотности. Изучены различные методы аппроксимации электронной плотности с помощью гауссовых волновых ф-ций, точечных зарядов и комбинированный метод. Отмечено, что комбинированный метод, основанный на использовании точечных зарядов в сочетании с одной диффузной гауссовой волновой ф-цией передает все основные черты электростатич. поля молекулы.

В. Б. Павлов-Веревкин

(М.П.)

(72)



X. 1986, 19, N 21

H_2O
 H_2O^+

1986

10 Д117. Диагональная поправка к приближению Борна—Оппенгеймера: ее влияние на синглет-триплетное расщепление для CH_2 и другие молекулярные эффекты. The diagonal correction to the Born—Oppenheimer approximation: its effect on the singlet-triplet splitting of CH_2 and other molecular effects. Handy Nicholas C., Yamaguchi Yukio, Schaefer Henry F. III. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 8, 4481—4484 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

В рамках предложенной ранее методики (Lengsfeld B. H., Yarkony D. R., «J. Chem. Phys.», 1986, 84, 348) с использованием решений связанных возмущенных хартри-фоковских уравнений и интегралов перекрывания рассчитаны диагональные поправки к приближению Борна—Оппенгеймера для H_2O , H_2O^+ , D_2O , D_2O^+ , CH_2 (I), HCF , H_5^+ и F_2 с использованием базисов от двухэкспонентного гауссового до трехэкспонентного с учетом поляризационных функций. Отмечено, что для I ве-

м.п.

10 (15)

ср. 1986, 18, N10

величина поправки (0,11 ккал/моль) для синглет-триплет-ного расщепления больше релятив. поправки. Величина расщепления для I оценена в $9,23 \pm 0,20$ ккал/моль, что очень близко к наилучшему неэмпирич. значению 9,4.

В. Л. Лебедев

H₂O

1986

21 Б1047. Электронное строение молекул H₂O, H₃O⁺, NH₂ и NH₄⁺ с 8 валентными электронами. И м о т о
М и н о р у. «Сэттяку, Technol. Adhes. and Seal.», 1986,
30, № 3, 97—99 (яп.)

Обсуждены результаты расчетов электронной и геометрич. структуры молекул воды и аммиака и их протонированных форм и барьеров перехода между возможными структурами неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО с использованием расширенных базисных наборов и учетом электронной корреляции по теории возмущения Мёллера—Плессета 2- и 3-го порядков.

И. Н. Сенченя

(И.Н.)

(+3) ☒

Х. 1986, 19, N 21

H₂O

1986

5 Д51. Адиабатическое разделение валентных и деформационных колебаний: применение к H₂O. Adiabatic separations of stretching and bending vibrations: application to H₂O. Johnson Bruce R., Reinhardt William P. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 8, 4538—4556 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Проведено детальное исследование применения адиабатич. приближения для описания валентных и деформационных колебаний молекул воды. Цель состояла в определении того, насколько эффективно это приближение в полном квантовомеханич. расчете трехатомной молекулы, которая имеет ангармоничность во всех порядках каждой из мод. Принимались меры, чтобы избежать возможных ограничений: использовались криволинейные координаты; точный оператор кинетич. энергии в этих координатах как базис для адиабатич. и полного трехмерного расчета; поверхности потенц.

(М.А.)

сб. 1987, 18, N5

энергии типа Сорби — Мюрреля. Кроме переменных по связям и углам связей, исследован слегка отличный набор криволинейных координат. Эти координаты позволяют дать почти разделимое описание и точного адиабатич. толкования этой проблемы. Адиабатич. приближение, в котором более медленные деформационные моды подвергаются действию эффективной силы благодаря усреднению по более быстрым валентным модам, является более точным для возбужденных состояний валентных колебаний. Показано, что адиабатич. приближение является очень эффективным для описания обертонов обоих типов колебаний в случае ангармонич. трехатомных систем.

Л. Д. Б.

H₂O

(Om. 26 179)

1986

Johnson B.R., Reinhardt
W.P.,

J. Geop. &
J. Ban. (meop.)

J. Chem. Phys., 1986,
85, N8, 4538-4556.

H2D

1986

Jones R., Sayyash A.,

J. Phys. C: Solid State

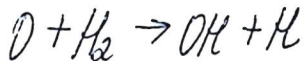
neopen.
pacrem Phys. 1986, 19(28),

L 653 - L 657.

Approximations in local density

C.A. 1986, 105, N24, 214172t (C.A. C₂'III)

functional calculations
for molecules and clusters:
applications to carbon molecule
(C_2) and water.



1986

23 Б4037. Характеристики поверхностей потенциальной энергии, энтропии переходного состояния и А-факторы. Ju Guan-Zhi, Feng Da-Cheng. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sin.», 1986, 44, № 6, 623—626 (кит.; рез. англ.

поверхность
потенц.
энергии

Вычислены энтропии переходного состояния, А-факторы и 8 потенциальных Пв для р-ции $O(^3P) + H_2(X\Sigma_g^+) \rightarrow OH(X^2\Pi) + H(^2S)$, построенных методами BEBO, WDH, DIM, PMOS, IW, HML, SL. Обсуждаются нек-рые соотношения между х-ками этих Пв и соотв. А-факторами. Резюме

Х. 1986, 19, № 23

H_2O

[Om. 24215]

1986

Jug K., *Epistis* N.D.; Buss S.

молекула.
структура,
мол. вес

J. Amer. Chem. Soc.,
1986, 108, N 13, 3640-3644.

H₂O

1986

Kaufmann Elmar,
Tidor Bruce, et al.

v.n. J. Comput. Chem., 1986,
7, N3, 334-344.

(see  LiH; III)

H₂O

1986

8 B1241. Исследование количественного фотопоглощения и флуоресценции H₂O и D₂O в области 50—190 нм. Quantitative photoabsorption and fluorescence study of H₂O and D₂O at 50—190 nm. Lee L. C., Suto Masako. «Chem. Phys.», 1986, 110, № 1, 161—169 (англ.)

В диапазоне 50—190 нм измерены сечения фотопоглощения (f_{σ}), силы осцилляторов (f) и квантовый выход флуоресценции (185—800 нм) H₂O и D₂O. Использовался синхротронный источник излучения. В спектре поглощения идентифицированы ридберговские серии nda_2 , ndb_1 , nda_1 , nra_1 , nrb_1 , сходящиеся к 1-му Пт ионизации молекул (H₂O—98,3 нм, $1b_1^{-1}$) и расположенные о обл. ~ 100 —140 нм. Наблюдались также широкие полосы, связанные с переходами H₂O(D₂O) $\rightarrow$ H₂O⁺(D₂O⁺) (состояния A, B) в обл. ~ 60 —100 нм и широкая полоса с максимумом ~ 167 нм. Флуоресценция возбуждаемая в обл. $\lambda > 100$ нм связана в ос-

М.П.

(7)
(X)

X. 1987, 19, N 5

новном с переходом $A-X$ радикала OH , получающегося в результате преддиссоциации ридберговских состояний. Низкий квантовый выход Фл в обл. $\lambda_{\text{возб.}} < 100 \text{ нм}$ (переходы $A-X$ и $B-A$ H_2O^+ , пороги соотв. при 89,59 и 72,13 нм) объяснен сильной преддиссоциацией состояний A и особенно B H_2O^+ . Обсуждены процессы, приводящие к появлению в спектре Фл бальмеровских линий водорода и переходов $A-X$ OH и OD . Оценен верхний предел энергии диссоциации D ($D-OD$) = 5,14 эВ.

В. М. Ковба

H₂O

1986

105: 66593p New ratios of reduced statistical sums according to the states of isotopic forms of molecules. Knyazev, D. A.; Myasoedov, N. F.; Bochkarev, A. V.; Blank, A. D. (Mosk. S-Kh. Akad., Moscow, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1986, 287(6), 1415-18 [Phys. Chem.] (Russ). An exact expression is derived for the title ratio, β , in the harmonic approxn. as a sum of factors of an infinite series of functions, explicitly and simply detd. by force consts., and geometry and at. masses of isotopic mols. An approx. variant of this expression in form of finite sum is also presented. The calcd. $\ln\beta$ values for H₂O, FNO, N₂O, SO₂, H₂, and NO₂ at 300°K obtained by using the exact and approx. expressions as well as the relative errors are presented.

В-прив. стан.
Сурма

(15) 17

C. A. 1986, 105, 18

H₂O

1986

→ 18 Б1248. Межмолекулярные взаимодействия и динамика молекул и кластеров, изолированных в матрицах из твердого аргона и CCl₄. Intermolecular interactions and dynamics of molecules and clusters isolated in solid argon and CCl₄ matrices. Knözinger E., Kollhoff H., Screms O., Langel W. «J. Mol. Struct.», 1986, 141, 399—404 (англ.)

Измерены ИК-спектры, а также спектры некогерентного неупругого рассеяния нейтронов молекул H₂O изолированных в тв. Аг, HCN в Аг и CCl₄ и CH₃CN в Аг. Показано, что использование комплексной спектроскопич. методики позволяет получать ценную информацию как о межмолек. колебаниях микрокластеров (напр., в димере CH₃CN и полимерах HCN в Аг), так и о вращат. переходах в малых молекулах. Установлено, что в случае HCN содержание мономеров и полимеров в матрице существенно зависит от методики осаждения. При конденсации из эффузионного молек.

М.П.

(72)
82

X. 1986, 19, N 18

пучка образуются, в основном, димеры, а из импульсно-го сверхзвукового пучка — тримеры и более высокие полимеры. На примере спектров HCN в Ag и CCl₄ проиллюстрировано влияние межмол. взаимодействия на внутримол. силовое поле. Показано, что скорость ассоциации зависит от т-ры матрицы, причем процесс протекает во временном интервале от секунд до нескольких часов.

С. Б. Осин



H₂O

1986

Knyazev D. A., Myasoe-
dor N. F., et al.

стат.
ссылка
по ссылке.

Zh. Fiz. Khim. 1986,
60 (9), 2293-8.

(см.  H₂; III)

H₂O

1986

8 Б1336. Исследование обертонов молекулы H₂O с использованием диодных лазеров в ближней инфракрасной области. Study of H₂O molecule overtones using diode lasers in the near IR range. Kosichkin Yu. V., Nadezhdinskii A. I., Penchev S. P. «Proc. 9th Int. Conf. High Resolut. Infrared Spectrosc., Liblice near Prague, Sept. 8—12, 1986. Progr. Sess. Abstr. Pap.» Prague, s. a., 92 (англ.)

Сообщается об измерениях ИК-спектра паров воды вблизи 0,89 мкм с использованием диодных лазеров.
Е. В. Алиева

М.П.

Х. 1987, 19, №8

H₂O

1986

№ 24 Б1040. Анализ распределений электронной плотности свободной и поляризованной молекулы H₂O на основе расчета в приближении локальной плотности. An analysis of the electron density distribution in the free and polarized H₂O molecule as calculated in the local density approximation. Krijn M. P. C. M., Feil D. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 1, 319—323 (англ.), Место хранения ГПНТБ СССР

Методом ССП $X\alpha$ ЛКАО проведен расчет молекулы воды. Вычислены дипольный момент и поляризуемость; с помощью карт электронной плотности для разных ориентаций внешнего поля обсуждены качеств. особенности электронных распределений молекулы воды. При расширении базиса АО гауссова типа до получения стабильных значений дипольного момента, что требует учета АО d - и f -типа, оценки методом конечного поля указанных величин близки к найденным методом типа конфигурац. взаимодействия. В. И. Пупышев

(м.п.)

X. 1986, 19, ~24

H₂O

1986

13 Б1237. Неупругое рассеяние нейтронов молекулами H₂O, изолированными в твердом аргоне. Inelastic neutron scattering of H₂O isolated in solid argon. L a n - g e l W., Knözinger E., Kollhoff H. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 124, № 1, 44—47. (англ.)

Получены спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов молекулами воды в матрице тв. аргона. В спектре энергетич. потерь идентифицированы линии, соотв. процессам орто-пара-перехода и свободных вращений мономера. Результаты нейтронографич. исследований соотнесены с соотв. лит. данными, полученными методом ИК-спектроскопии. В. П. Дмитриев

спектр

х. 1986, 19, N 13

H_2O

Оп. 25366

1986

У 4 Л441. Количественное изучение фотопоглощения и флуоресценции молекул H_2O и D_2O в области 50—190 нм. Quantitative photoabsorption and fluorescence study of H_2O and D_2O at 50—190 nm. Lee L. C., Suto Masako. «Chem. Phys.», 1986, 110, № 1, 161—169 (англ.)

С использованием синхротронного излучения измерены сечения фотопоглощения и квантовые выходы флуоресценции молекул H_2O и D_2O в области 50—190 нм. Определены силы осцилляторов ридберговских переходов: обсуждены механизмы возбуждения флуоресценции радикалов $H^*(n>2)$, $D^*(n>2)$, $OH^*(A)$ и $OD^*(A)$. Получена оценка сверху для энергии диссоциации $D-OD$ ($5,14 \pm 0,01$) эВ. Определен также верхний предел сечения возбуждения флуоресценции иона H_2O^+ в видимой области ($2 \cdot 10^{-19}$ см²). Обсуждены изотопич. эффекты в спектрах фотовозбуждения молекул H_2O и D_2O .

М. А.

(м.п.)

ф. 1987, 18, № 4

H₂O

1986

109: 137956 Raman studies on vibrational force constants of water molecules. Lee, Choo Ok; Park, Aejou; Oh, Sung Dahm; Kim, Jong Jean (Phys. Dep., Sookmyung Women's Univ., Seoul, 131 S. Korea). *So-Mulli* 1986, 26(5), 401-5 (Korean). Nine vibrational frequencies corresponding to H₂O, D₂O, and HDO as obtained from Raman scattering spectra were used to calc. various at. force consta. for H₂O mol. vibrations on the basis of the E.B. Wilson's et al. (1955) *F-G* matrix equation. The values (in mdyn/Å) were $f_1 \approx 4.474$, $f_a \approx 2.309$, $f_{rr} \approx 1.943$, and $f_{ra} \approx 0.834$.

Calc. no cm.
 f_{ij}

C.A. 1988, 109, N 16

H₂O

1986

19 B1336. Высокора разрешенные спектры паров воды в области 13 200—16 500 см⁻¹. The high-resolution spectrum of water vapor between 13 200 and 16 500 cm⁻¹. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Brault J. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 116, № 1, 167—190 (англ.)

На ИК-Фурье-спектрометре в газовой кювете с оптич. длиной пути 434 м при 300 К с разрешением 0,0127 см⁻¹ измерены спектры поглощения паров H₂O. Получены точные значения интенсивностей, положения полос, вращат. уровней энергии для возбужденных состояний. Сделано отнесение полос. В области 4ν перехода идентифицированы линии 3β₁+ν₃ и полосы H₂¹⁸O.

Н. Л. Арюткина

(Vi, M.N.)

X. 1986, 19, N19

H_2O

1986

1 J1192. Интенсивности линий в $\nu_1+2\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3$, $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_3$ и $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ полосах $H_2^{16}O$ между 6300 и 37 900 cm^{-1} . Line intensities in the $\nu_1+2\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3$, $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_3$, and $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ bands of $H_2^{16}O$, between 6300 and 7900 cm^{-1} . Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 118, № 1, 96—102 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

(м.п.)

Методом фурье-спектроскопии в области 6300—7900 cm^{-1} исследован ИК-спектр поглощения $H_2^{16}O$. С эксперим. разрешением $\sim 0,1 cm^{-1}$ для ряда комбинационных и обертоновых полос измерены частоты 428 линий вращательной структуры. Методом кривых роста со средней погрешностью 7% измерены интенсивности линий. Приведена таблица частот и интенсивностей линий с интерпретацией соответствующих колебательно-вращательных переходов. Библ. 28. В. К.

ср. 1987, 18, n1

H₂O

1986

106: 185170d Anharmonicity of water molecules in solutions. Markovic, Dusan M.; Ribnikar, Slobodan V. (Fac. Sci., Univ. Kragujevac, 34000 Kragujevac, Yugoslavia). *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 1986, 33(Suppl.), 37-40 (Eng). The anharmonicity of H₂O mols. was studied in dil. solns. of H₂O in CHCl₃, 1,2-dichloroethane, MeCN, acetone, and dioxane. The diverging changes of the harmonic frequencies ω_1 and ω_3 are caused either by the changed coupling const. x_{12} or a change of the resonance strength. Most of the recorded changes of all parameters point to a sym. perturbation of the dissolved H₂O mols. The increasing difference between the const. x_{11} and x_{13} should mean a real disturbance of the potential energy and the anharmonicity of the dissolved mols. Possible changes in bond lengths and of the equil. angle can not account for the differences found.

(P-P)

(построен.
ангармонич.)

с. А. 1987, 106, N 22

H₂O [Om. 23179]

1986

Madden P.A., Impey R.W.,

UK u
Раман
спектр

Chem. Phys. Lett., 1986,
123, N 6, 502-506.

1986

$H_2^{18}O$

$H_2^{17}O$

Макущенко Ю.С., Толмачев В.И.,

Рег. д. Изв. вузов. Рус. —

Томск, 1986, — 21с. Библиогр. 5 экз.

Рус. — дел. 22.04.86, № 2972-В.

расчет
фрагмент.
энергии

H₂O

(DM. 23671)

1986

104: 138584r The 'high-resolution' spectrum of water vapor between 13,200 and 16,500 cm⁻¹. Mandin, J. Y.; Chevillard, J. P.; Camy-Peyret, C.; Flaud, J. M.; Brault, J. W. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 116(1), 167-90 (Eng). High-resoln. Fourier transform spectra of water vapor between 13,200 and 16,500 cm⁻¹ were analyzed, leading to a precise and extensive set of line positions, line intensities, and rotational energy levels of highly excited vibrational states.

Спектр воды
20 страниц.

C.A. 1986, 104, N 16

H₂O

1986

21 Б1171. Использование (2+1)-резонансной многофотонной ионизации для высокочувствительной селективной регистрации выбранных квантовых состояний H₂O и D₂O. Sensitive quantum state selective detection of H₂O and D₂O by (2+1)-resonance enhanced multiphoton ionization. Meijer G., ter Meulen J. J., Andresen P., Bath A. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 12, 6914—6922 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

С использованием мощного ($\approx 0,1$ ГВт/см²) перестраиваемого лазера ($\lambda = 248$ нм) получены спектры трехфотонной ионизации молекул H₂O и D₂O в условиях резонансного двухфотонного возбуждения преддиссоциационного $\tilde{C}^1B_1$ -состояния. В спектрах выделен ряд четко обособленных пиков, отнесение к-рых проведено с помощью численного моделирования спектров на основе лит. значений сечений и энергий для двухфотонных электронно-вращательных переходов $X^1A_1 \rightarrow \tilde{C}^1B_1$. В этой же обл. значений λ (80 400—80 700 см⁻¹) измерены спектры возбуждения флуо-

и.п.



Х. 1987, 19, N 21

ресценции, соотв. переходам $\tilde{C}^1B_1 \rightarrow \tilde{A}^1B_1$ в H_2O/D_2O и $A^2\Sigma^+$, $v' \Rightarrow A \rightarrow X^2\Pi$, $v''=0$ в фрагментах OH/OD .
Определены коэф. ветвления для преддиссоциации, фотоионизации и излучательной релаксации состояния $\tilde{C}^1B_1$ и отмечено, что скорости фотоионизации и преддиссоциации для H_2O выше, чем для D_2O . О. А. Басченко

H_2O

1986

5 Б1117. Центробежные дипольные моменты второго порядка (M_{05}) молекул типа асимметричного волчка. Михайлов В. М., Перевалов В. И., Сулакшина О. Н. «Тр. 7 Всес. симп. по молекул. спектроскопии высок. и сверхвысок. разрешения, Томск, 16—27 июня, 1985. Ч. 3». Томск, 1986, 54—58

С учетом колебательно-вращат. взаимодействия и ангармонизма высоких порядков получены выражения для силы перехода молекул типа жесткого асимм. волчка, применимые к анализу вращат. спектра молекулы H_2O .

Из резюме

Х. 1987, 19, 45

H₂O

1986

Murrell J. N., Varandas
A. J. C.

потенц.

Mol. Phys. 1986, 57(2),

поверхн.

415-20.

(сер. Li₂ Na; III)

H₂O

(М.П.)

ср. 1986, 18, N 10

1986

Д 10 Л166. Спектр высокого разрешения паров воды между 13 200—16 500 см⁻¹. The high-resolution spectrum of water vapor between 13 200 and 16 500 cm⁻¹. Ma n - d i n J. - Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Brault J. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 116, № 1, 167—190 (англ.)

Методом фурье-спектроскопии с эксперим. разрешением $\sim 0,01$ см⁻¹ исследован спектр поглощения паров H₂O при т-ре 300 К и давл. 1,5, 17,4 мм рт. ст. В области 13 200—16 500 см⁻¹ с точностью $2 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹ измерены частоты ~ 2000 вращательных линий для 18 полос, обусловленных обертонными переходами в высокие колебательные состояния с суммой квантовых чисел $(v_1 v_2 v_3) = 4, 5, 6$. Представлена интерпретация наблюдаемой структуры полос, выполненная с учетом многочисленных резонансных взаимодействий; в случае 16 колебательных состояний определены положения вращательных подуровней, соответствующие наблюдаемым в спектре переходам. Для 690 линий с точностью 5—25% измерены их абс. интенсивности. В., К.

H₂O

1986

12 Б1024. Введение поляризационных функций в методе одноэкспонентных связевых орбиталей и применение метода к основному состоянию молекулы воды. The introduction of polarization functions in the single-zeta bond-orbital method and an application to the ground state of the water molecule. Musso Gian Franco, Costa Camilla, Magnasco Valerio. «J. Mol. Struct. Theochem», 1986, 135, 267—278 (англ.)

расчет м.п.

Предложено при расчете молекул методом связевых орбиталей дополнить миним. одноэкспонентный базис поляризац. ф-циями *d*-типа для атомов 2-го периода и *p*-типа для H. В рамках метода описывающие связь орбитали строятся в виде линейной комбинации двух гибридных орбиталей связанных между собой атомов; параметры полярности и гибридизации орбиталей определяются вариационным методом в одноэлектронном приближении. На примере расчета основного состояния молекулы воды рассмотрено влияние поляризац. ф-ций на

Х. 1986, 19, N 12

энергию, равновесную геометрию и дипольный момент. Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций $(11s7p1d)/(2s1p1d)$ на O и $(8s1p)/(1s1p)$ на H. Показано, что развиваемый подход позволяет получать результаты, по энергии близкие к результатам метода ССП в двухэкспонентном базисе, дополненном поляризац. функциями.

А. А. Сафонов



H₂O

1986

8 Б1168. Оценка равновесной структуры использованием изотопных разностей в r_z -структуре. Применение к некоторым симметричным гидридам. Nakata Munetaka, Kuchitsu Kozo. «Ниппон кагаку кайси, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1986, № 11, 1446—1450 (яп.; рез. англ.)

Равновесные (r_e) структуры H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S , PH_3 и SiH_4 оценены на основе изотопных разностей в средних структурах при нулевой r -ре (r_z) с использованием r_e -метода, и представляющего собой модификацию метода массовой зависимости Уотсона (r_m) («J. Mol. Spectrosc.», 1978, 48, 479) в применении к молекулам, включая гидриды. Зависящие от масс изотопов поправочные члены 2-го порядка в выражении Уотсона для моментов инерции скомпенсированы, благодаря чему в расчетах необходимо учитывать только ограниченное число изотопич. вращат. постоянных для основного колебат. состояния. Найденные этим методом

М.А.

(15)

Х. 1987, 19, № 8

r_e -структуры согласуются с лит. данными для r_e -структур, полученных с использованием вращат. постоянных для возбужденных колебат. состояний, в пределах $0,002\text{\AA}$ (для межъядерных расстояний) и $0,1^\circ$ (для углов). Исключение составляет угол HNH в NH_3 , где велико влияние взаимодействий высшего порядка.

В. П. Спиридонов



H₂O

(Om. 25259) 1986

106: 56217a Estimation of equilibrium structure by use of isotopic differences in the r_z structure. Application to several symmetric hydrides. Nakata, Munetaka; Kuchitsu, Kozo (Fac. Sci., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan 113). *Nippon Kagaku Kaishi* 1986, (11), 1446-50 (Japan). The equil. (r_e) structures of H₂O, NH₃, CH₄, H₂S, PH₃, and SiH₄ were estd. from isotopic difference in their zero-point av. (r_z) structures by application of the r_e recently developed method. This method is a modification of Watson's mass-dependence method (r_m) (1943). For extending its applicability to mols. including hydrides, the second-order correction terms, which depend on isotopic masses in Watson's expression of the moment of inertia, are compensated for and only a limited no. of the isotopic rotational consts. for the ground vibrational state are needed. The r_e structures thus obtained are in good consistency with the reported r_e structures derived using rotational consts. for excited vibrational states to within 0.002 Å and 0.1°, except for the H-N-H angle in NH₃, where the influence of higher-order interactions is significant.

список,
(r_e , r_z , r_m)

(+5) ☒ NH₃

● CH₄, H₂S, PH₃, SiH₄

C.A. 1987, 106, N8

H_2O

спектр

1986

Новиков А. Г., Лисичкин Ю. В., Фомичев Н. К.

Обобщенный спектр частот воды в области 300—600 К
// Журн. физ. химии. — 1986. — Т. 60, вып. 9. — С.
2233—2240.

Библиогр.: 30 назв.

— — 1. Вода — Структура — Спектроскопические исследования. 2. Спектроскопия нейтронная.

№ 5902

18 № 130

ВКП 26.01.87

Изд-во «Книга»

УДК 546.212

ЕКЛ 17.4

H_2O

1986

5 Д47. Силовые поля и колебательные спектры молекул H_2O и MOH ($M=Li, Na$) по данным неэмпирических расчетов методом МО ЛКАО ССП. Погребная Т. П., Соломоник В. Г., Виноградова В. Н., Годнева М. И. «Теор. и эксперим. химия», 1986, 22, № 6, 724—728

Исследованы геометрич. строение, силовые поля и колебательные спектры молекул M_2O и MOH ($M=Li, Na$). Размер d -базиса на атоме кислорода существенно влияет лишь на величину деформационной частоты ω_3 . Оценены не известные из эксперимента константы рассмотренных молекул. Резюме

М.А.

(+2) ~~17~~

$LiOH, NaOH$

ср. 1987, 18, N5

H_2O

1986

4 Л207. Спектроскопия высокого разрешения обратного комбинационного рассеяния паров воды в области полосы ν_1 . High-resolution inverse Raman spectroscopy of the ν_1 band of water vapor. Rahn L. A., Greenhalgh D. A. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 119, № 1, 11—21 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Изучены спектры обращенного КР паров воды при давл. 7 и 84 мм рт. ст. и т-рах 296 и 404 К, соответственно, в области Q-ветви полосы ν_1 ($3642\text{—}3657\text{ см}^{-1}$) с разрешением $0,003\text{ см}^{-1}$ и точностью определения частоты $0,001\text{ см}^{-1}$. Для первоначального отождествления линий использованы данные ИК-поглощения. Определены коэф. уширения 22 наиболее изолированных линий, которые оказались слабо зависящими от вращательного квантового числа J и в среднем равны $0,55\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ при 404 К. Отмечено, что эта величина меньше соответствующих значений для линий поглощения. Библ. 27. М. В. Т.

(М. В. Т.)

ф. 1987, 18, № 4

A2D

1986

123227y High-resolution inverse Raman spectroscopy on the ν_1 band of water vapor. Rahn, L. A.; Greenhalgh, D. A. Combust. Res. Facil., Sandia Natl. Lab., Livermore, CA 94550 USA). J. Mol. Spectrosc. 1986, 119(1), 11-21 (Eng). The Raman spectrum of the ν_1 band of water vapor at 7 torr and 296 K, and at 10 torr and 404 K, was measured using high-resoln. inverse Raman spectroscopy. The frequencies and relative intensities of the obsd. transitions were compared to a spectral model based on IR data. Self-broadening coeffs. were detd. for 22 lines from $J = 0$ to $J = 8$.

(21)

C.A. 1986, 105, N 14

H_2O

1986

6 Л187. Микроволновая спектроскопия высокого разрешения ридбергова перехода $10G-10H$ молекулы H_2O . High-resolution microwave spectroscopy of the $10G-10H$ rydberg transition in H_2 . Sturru W. G., Hessels E. A., Lundeen S. R. «Phys. Rev. Lett.», 1986, 57, № 15, 1863—1866 Место хранения ГПНТБ СССР

Вблизи 10 ГГц зарегистрирован переход между ридберговскими состояниями $10G_5-10H_6$ молекулы H_2 в колебательно-вращательном состоянии с $v, R=0,1$ ионного остова H_2^+ . Для получения возбужденных молекул H_2 использовалась реакция перезарядки между быстрым пучком ионов H_2^+ (11 кэВ) и молекулами H_2 , а для детектирования МВ-поглощения использовалась схема ИК-возбуждения CO_2 -лазером на переходе с $n=10 \rightarrow 27$ с последующей ионизацией состояния $n=27$ внешним электрич. полем и масс-спектрометрич.

(м.п.)

ср. 1987, 18, № 6

детектированием образующихся ионов. Спектральное разрешение метода составляет 1,3 МГц. Наблюдалась СТС линии $10 G_5 - 10 H_6$, которая удовлетворительно описывается в рамках модели, учитывающей электрон-ядерные спин-спиновые и электронные спин-орбитальное, спин-вращательное и спин-спиновые взаимодействия.

М. Р. Алиев

H_2O

1986

6 Л156. Малопараметрическая модель для расчета и предсказания вращательных уровней изотопозамещенных нежестких молекул типа A_2B . Приложение к H_2O . Стариков В. И., Головки В. Ф., Тютчев Вл. Г. «Оптика и спектроскопия», 1986, 60, № 1, 39—43

Получена трехпараметрич. модель для расчета и предсказания значений вращательных уровней энергии изотопич. модификаций нежестких молекул типа A_2B . Она применена для описания вращательной структуры уровней основного (000) и возбужденного (010) колебательных состояний молекул H_2O^{17} , H_2O^{18} и D_2O . Наблюдается хорошее согласие между рассчитанными и наблюдаемыми значениями частот. Резюме

теорет.
расчет

ср. 1986, 18, № 6

H₂O

(Om. 24444)

1986

Swanton D. J.,

ab initio
расчет

Васкау G. B. et al.

мгновенн., Chem. Phys., 1986,

геометр., 107, N 1, 25-31.

ссыл. посыл..

H₂O

1986

2 J148. Анализ взаимодействующих колебательных состояний второй гексады молекулы H₂O. Analysis of the H₂O molecule second-hexade interacting vibrational states. Ulenikov O. N., Ushakova G. A. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 117, № 2, 195—205 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Дополнительно изучен полученный Флодом и др. (Floud J.-M., at all, «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 75, 339) колебательно-вращательный спектр поглощения H₂O, обусловленный переходами в группу взаимодействующих колебательных состояний (031), (111), (130), (210), (012). Представлен повторный анализ колебательно-вращательного спектра, выполненный с учетом возмущающего действия колебательного состояния (050) и рассмотрением ряда резонансных взаимодействий типа Ферми, Дарлингга—Деннисона и Кориолиса. В результате анализа определены значения постоянных резонансного взаимодействия, получены уточненные значения положений начала полос и молекулярных постоянных H₂O в возбужденных колебательных состояниях.

В. К.

(М.П.)

ф. 1987, 18, № 2

H₂O

Om. 25687) 1986

105:14352q Analysis of the water molecule second-hexade interacting vibrational states. Ulenikov, O. N.; Ushakova, G. A. (Inst. Atmos. Opt., 634055 Tomsk, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 117(2), 195-205 (Eng). The fitting of the exptl. vibration-rotation energy levels (J.M. Flaud et al., 1979) of the H₂¹⁶O interacting states (031)-(111)-(130)-(210)-(012) was made. The 6th vibrational state (050) was also taken into account. The rotational and resonance consts. obtained reproduce the exptl. data with an av. accuracy : about 0.04-0.5 cm⁻¹.

(all. n.)

C.A. 1986, 105, n2

H_2O

1986

16 Б1058. Неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей инфракрасных спектров комплексов водородной связью воды, аммиака и гидроксиламина. I. Влияние выбора базисного набора на предсказания геометрии и спектры мономеров. Ab initio molecular orbital calculations of the infrared spectra of hydrogen bonded complexes of water, ammonia and hydroxylamine. I. Effect of choice of basis set on the predicted geometries and spectra of the monomers. Yeo G. A., Ford T. A. «J. Mol. Struct.», 1986, 141, 331—340 (англ.)

расчет М.П.,
геометр.,
структур

Методом МО ЛКАО ССП в базисах 4-31 ГФ, 4-31 ГФ* и 6-31 ГФ** выполнены неэмпирич. расчеты равновесной геометрии, частот колебаний и интенсивностей ИК-спектров для молекул воды, аммиака, цис- и транс-гидроксиламина. Результаты сопоставлены с экспериментальными и другими теорет. расчетами. Проанализирована зависимость результатов вычислений от выбора ба-

Х. 1986, 19, № 16

NH_3 , NH_2OH

зиса. X-ки колебат. спектров во всех трех базисах передаются с приблизительно одинаковой точностью. Базис 4-31 ГФ как наиболее экономичный рекомендовано использовать в исследованиях комплексов изученных молекул.

В. Г. Соломоник



H_2O (a)

1986

' 104: 96092w A spectroscopic confirmation of the continuum concept of the water structure. Yashkichev, V. I. (Inst. Obshch. Neorg. Khim., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1986, 60(1), 267-8 (Russ). An anal. of spectral data on H_2O mols. in inert solvents indicates that previous analyses were wrong. The results actually support the continuum structure model for liq. H_2O .

(смысл не ясен)

c. A. 1986, 104, N 12

H₂O

1986

Chem. NO CM,
Структура

105: 121203p A strategy for the regional characterization of potential energy surfaces. Yeh, You Hsing; Fink, William H. Dep. Chem., Univ. California, Davis, CA 95616 USA). *J. Comput. Chem.* 1986, 7(4), 539-46 (Eng). The problem of characterization of a region of an n -dimensional potential energy surface with maximization of the quality of representation for a given amt. of computational effort is examd. with the aid of well known theorems from numerical anal. A choice of nonlinear grid and a representation of the potential expanded in Chebyshev polynomials is efficient. The strategy was applied to a 2-dimensional anal. representation of a transition state and to the ground-state equil. geometry region of the Hartree-Fock potential energy surface obtained with split-valence basis sets for H₂O, H₂S, and H₂Se. Results are reported for the equil. geometries and force consts. for these mols. Results are comparable to those obtained by others for H₂O and H₂S. A full set of values is reported for H₂Se.

(4) ~~2~~

H₂S,



H₂Se

C.A. 1986, 105, N 14

H₂O

Om. 23 593 1986

Yeo G.A., Ford T.A.,

meop.
pacem

J. Mol. Struct.,
1986, 141, 331-340.

H₂O

Am. 26565

1986

Yeh You-Hsing, Fink W.H.,

потенц.
поверхн.,
сил. пост.,
структура,
теорет.
расчет

J. Comput. Chem., 1986,
7, N 4, 539-546.