

1984

H_2O

1984

6 Д80. О некоторых новых аспектах общепринятой теории колебательно-вращательных состояний молекул. On some new aspects in the conventional theory of vibration-rotation states of molecules. Makushkin Yu. S., Naumenko O. V., Ulenikov O. N. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 103, № 2, 221—230 (англ.)

Представлено приближение, позволяющее рассматривать задачу определения энергетич. спектра молекул с колебаниями большой амплитуды в рамках стандартной теории Нильсена без использования модели Хогена—Банкера—Джонса. В качестве примера рассмотрена молекула H_2O и показано, что указанное приближение позволяет исследовать поведение вращательных и центробежных постоянных состояний $(0v0)$ с возрастающим квантовым числом v не только на качественном уровне, но и количественно.

Н. В.

ср. 1984, 18, № 6

H₂O

[Om. 18349]

1984

Kuharski R.A., Rossky P.J.,

кв. мех.
визуал
структура

Chem. Phys. Lett., 1984,
103, N5, 357-362.

H₂O

1984

7 Д96. Расширенные базисы плавающих сферических гауссовых функций для молекул. Процедура построения и результаты для H₂O. Extended floating spherical Gaussian basis sets for molecules. Generation procedure and results for H₂O. Adamowicz Ludwik, Bartlett Rodney J. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 2, 167—170 (англ.)

Предложена процедура оптимизации всех параметров базисов плавающих сферических гауссовых ф-ций (ПСГФ) для молекулярных расчетов. Процедура включает построение фокиана молекулы в достаточно полном базисе декартовых гауссовых ф-ций (ДГФ) и последующую минимизацию собств. значений внешней проекции этого фокиана на подпространство, натянутое на варьируемый базис ПСГФ. При этом не возникает необходимости вычисления двухэлектронных интегралов на каждом шаге минимизации (требуется только значения интегралов перекрывания ПСГФ и ДГФ). Выпол-

ср. 1984, 18, № 7

нена оптимизация базиса из 60 ПСГФ для молекулы H_2O . Исходный базис ДГФ включал 56 ф-ций. Отмечено, что полные энергии в полученном базисе ПСГФ и в базисе ДГФ совпадают с точностью до 10^{-4} ат. ед. Оптимизированные базисы ПСГФ предполагается использовать для построения гауссовых геминалей в расчетах корреляционной энергии по теории возмущений.

А. В. Зайцевский

H₂O

1984

13 B1024. Расширенные базисы плавающих сферических гауссовых функций для молекул. Процедура построения и результаты для H₂O. Extended floating spherical gaussian basis sets for molecules. Generation procedure and results for H₂O. Adamowicz L., Bartlett R. J. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 2, 167—170 (англ.)

Предложена процедура оптимизации всех параметров плавающих сферич. гауссовых функций (ПСГФ) для молек. расчетов. Процедура включает построение фокиана молекулы в достаточно полном базисе декартовых гауссовых функций (ДГФ) и последующую минимизацию собственных значений внешней проекции этого фокиана на подпространство варьируемого базиса ПСГФ. При этом не возникает необходимости вычисления двухэлектронных интегралов на каждом шаге минимизации (требуется только значения интегралов перекрывания ПСГФ и ДГФ). Выполнена оптимизация базиса из 60 ПСГФ для молекулы H₂O. Исходный базис ДГФ

расчет
М.П.

X. 1984, 19, N 13

включал 56 функций. Отмечено, что полные энергии в полученном базисе ПСГФ и в базисе ДГФ совпадают с точностью до 10^{-4} ат. ед. Оптимизированные базисы ПСГФ предполагается использовать для построения гауссовых геминалей в расчетах корреляц. энергии по теории возмущений.

А. А. Сафонов

H₂O

1984

Adamowicz Ludwik,
Bartlett Rodney J.

papers

Chem. Phys. Lett.,
1984, 110, N4, 365-368.

● (C₆₀LiH; III)

H_2O

1984

3 Б1092. Вычисление магнитного экранирования ядер с С АВ initio волновыми функциями. Аминов Р. М. «Хим. физ.», 1984, 3, № 9, 1240—1244

Проведены неэмпирич. расчеты в базисе ОСТ—3ГФ молекул H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCN . С помощью метода градиентно-инвариантных атомных орбиталей и разложения атомных орбиталей по гауссовым функциями рассчитаны константы ядерного магнитного экранирования в этих молекулах. При расчете протонного магнитного экранирования в молекуле этилена, а также экранирования кислорода в молекуле воды для нахождения возмущенной магнитным полем M_0 π -типа использован вариационный метод.

Автореферат

расчет м.п.

(+6) ☒

Х. 1985, 19, N 3.

H₂O

1984

21 Б1071. Производные дипольного момента H₂O и H₂S. Dipole moment derivatives of H₂O and H₂S. Amos R. D. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 108, № 2, 185—190 (англ.)

С помощью связанной самосогласованной теории возмущения рассчитаны производные дипольных и квадрупольных моментов H₂O и H₂S. Использован сгруппированный базис 9s7p4d для O, 6s3p1d для H и 10s8p4d для S. Результаты для H₂O сопоставлены с лит. данными неэмпирич. расчетов и эксперимента. А. Е. С.

расчет

⊗ (H) H₂S

X. 1984, 19, № 21

H₂O

Am. 19425

1984

Angell C.A., Rod-
gers V.,

блужный
ИК спектр

J. Chem. Phys., 1984,
80, N12, 6245-6252.

H_2O

От. 18641

1984

7 Л333. Исследование динамики молекулярной преддиссоциации методом многофотонной ионизационной спектроскопии. Состояние $\tilde{C}^1B_1$ молекул H_2O и D_2O . Molecular predissociation dynamics revealed through multiphoton ionization spectroscopy. I. The $\tilde{C}^1B_1$ states of H_2O and D_2O . Ashfold M. N. R., Bayley J. M., Dixon R. N. «Chem. Phys.», 1984, 84, № 1, 35—50 (англ.)

Получены спектры многофотонной ионизации с трехфотонным резонансом для перехода $\tilde{C}^1B_1 - X^1A_1$ молекул H_2O и D_2O . Наблюдаемые различия между эксперим. спектрами и рассчитанными по методу, предложенному в работе (Dixon R. N., Bayley J. M., Ashfold M. N. R. «Chem. Phys.», 1984, 84, 21), объяснены эффектами преддиссоциации из состояния $\tilde{C}$. Идентифицированы два различных преддиссоциационных механизма: гетерогенный и гомогенный. В первом случае

спектры

7(4)

ф. 1984, 18, № 7

D_2O

преддиссоциация индуцируется вращательным связыванием устойчивого состояния B_1 с отталкивательным состоянием, имеющим симметрию A_1 . Во втором случае происходит связывание состояния B_1 с другим диссоциативным состоянием такой же симметрии. На основании полученных результатов по динамике преддиссоциации состояния $\tilde{C}$ предсказаны спектры двухфотонного поглощения для перехода $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ молекул H_2O и D_2O . Библ. 36. В. А. Елохин

H_2O

От 18641

1984

12 Б1151. Динамика молекулярной преддиссоциации по данным спектроскопии многофотонной ионизации. I. Состояния C^1B_1 H_2O и D_2O . Molecular predissociation dynamics revealed through multiphoton ionisation spectroscopy. I. The C^1B_1 states of H_2O and D_2O . Ashfold M. N. R., Bayley J. M., Dixon R. N. «Chem. Phys.», 1984, 84, № 1, 35—50 (англ.)

Измерены спектры четырехфотонной ионизации молекул H_2O и D_2O , связанные с трехфотонным переходом в состояние $\tilde{C}^1B_1$. Анализ спектров проводился на базе теории сил линий трехфотонного поглощения для асимм. волчка. Показано, что отличие наблюдаемых спектров от предсказанных теорией обусловлено преддиссоциацией молекул в состоянии $\tilde{C}$. Предложено два механизма преддиссоциации: 1) гетерогенный, связанный с взаимодействием (посредством вращения вокруг оси

спектр

17(4) D_2O

X. 1984, 19, n/2

«а») первоначально возбуждаемого состояния B_1 с отталкивательной Пв близлежащего электронного состояния симметрии A_1 , 2) гомог., обусловленный чисто электронным взаимодействием с другим, отталкивательным состоянием B_1 . Существенно большая скорость предиссоциации для уровня $(010)H_2O(\tilde{C})$ объяснена резонансным взаимодействием его с сильно предиссоциированным состоянием D^1A_1 . Предсказаны спектры двухфотонного поглощения $(\tilde{C}-\tilde{X})$ молекул H_2O и D_2O .
С. Б. Осин

Ом. 21/99 1984

16 Б1183. Переходы $4s \leftarrow 1b_1$ и $3d \leftarrow 1b_1$ между ридберговскими состояниями молекул H_2O и D_2O : спектроскопия и динамика преддиссоциации. The $4s \leftarrow 1b_1$ and $3d \leftarrow 1b_1$ Rydberg states of H_2O and D_2O : spectroscopy and predissociation dynamic. Ashfold M. N. R., Bailey J. M., Dixon R. N. «Can. J. Phys.», 1984, 62, № 12, 1806—1863 (англ.; рез. фр.)

С использованием лазеров на красителях с накачкой от эксимерного XeCl-лазера исследованы спектры 4-фотонной ионизации молекул H_2O и D_2O . Идентифицированы 3-фотонные резонансы в обл. $84\,000\text{--}88\,000\text{ см}^{-1}$ соотв. колебательно-вращат. структуре электронных переходов из основного состояния X^1A_1 на возбужденные ридберговские состояния $4sa_1(D'^1B_1)$ и $3db_2(D''^1A_2)$. В приближении жесткого асимм. волчка выполнен анализ вращат. структуры полос. Обнаружена преддиссоциация состояния D' , сильно зависящая от дейтерирования и обусловленная однородными возмущениями в пределах D' -состояния, и преддиссоциация состояния D'' , обусловленная неоднородным кориолисовым взаимодействием между электронным и колебат. движением.

Е. В. Алиева

М.П.

41

X-1985, 19, N16

H₂O

[Ом. 21 199] 1984

9 Л210. Ридберговские состояния $4s \leftarrow 1b_1$ и $3d \leftarrow 1b_1$ молекул H₂O и D₂O. Спектроскопия и динамика преддиссоциаций. The $4s \leftarrow 1b_1$ and $3d \leftarrow 1b_1$ Rydberg states of H₂O and D₂O: Spectroscopy and predissociation dynamics. Ashfold Michael N. R., Bayley J. Mark, Dixon Richard N. «Can. J. Phys.», 1984, 62, № 12, 1806—1833 (англ.; рез. фр.)

В спектрах четырехфотонной ионизации H₂O и D₂O зарегистрированы трехфотонные резонансы в области 84 000—88 000 см⁻¹, приписанные двум новым электронным состояниям. Модельные расчеты распределения интенсивности вращательных линий в рамках теории трехфотонных переходов асимметричного волчка и

М.Н.,
предиссоц.

④ D₂O

ф. 1985, 18, № 9

вращательный анализ спектров позволили идентифицировать состояния как B_1 и A_2 . Трехфотонные резонансы обусловлены переходами $4sa_1 \leftarrow 1b_1 (\tilde{D}'^1B_1 - \tilde{X}^1A_1)$ и $3db_2 \leftarrow 1b_1 (\tilde{D}''^1A_2 - \tilde{X}^1A_1)$. Идентификация однофотонного запрещенного перехода $^1A_2 - ^1A_1$ вместе с данными по ВУФ спектру поглощения H_2O -позволили идентифицировать все 5 членов комплекса $3d \leftarrow 1b_1$. Установлено, что состояния $\tilde{D}'$ и $\tilde{D}''$ преддиссоциируют как по однородному, так и по неоднородному механизмам. Преддиссоциация состояния $\tilde{D}'$ по однородному каналу обнаруживает большой изотопич. эффект (H_2O преддиссоциирует почти на два порядка быстрее, чем D_2O). Неоднородная преддиссоциация показывает нерегулярные вибронную и изотопич. зависимости, которые могут быть объяснены случайными резонансами с уровнями значительно более сильно преддиссоциированного состояния $\tilde{D}^1A_1$. Различия неоднородной преддиссоциации уровней (000) состояния $\tilde{D}''^1A_2$ молекул H_2O и D_2O приписаны эффектам электронно-вращательного взаимодействия. Библ. 65.

В. С. Иванов

H₂O

OM

21 199

1984

102: 86984h The $4s \leftarrow 1b_1$ and $3d \leftarrow 1b_1$ Rydberg states of water and water-d₂: spectroscopy and predissociation dynamics. Ashfold, Michael N. R.; Bayley, J. Mark; Dixon, Richard N. (Sch. Chem., Univ. Bristol, Bristol, UK BS8 1TS). *Can. J. Phys.* 1984, 62(12), 1806-33 (Eng). Two new electronic states of H₂O and D₂O were identified in the energy range 84,000-88,000 cm⁻¹ as 3-photon resonances in 4-photon ionization spectroscopy. Simulations of the rotational intensity distributions using asym. top 3-photon line strength theory, and rotational analyses, characterize the states as B_1 and A_2 . These Rydberg states were assigned to the excitations $4sa_1 \leftarrow 1b_1(\bar{D}'^1B_1-X^1A_1)$ and $3db_2 \leftarrow 1b_1(\bar{D}''^1A_2-X^1A_1)$ on the basis of equil. geometries, quantum defects, and the polarization dependence of their 3-photon transition probabilities. The identification of the 1-photon forbidden $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ transition, together with published vacuum UV absorption spectra, permits a consistent assignment for all 5 members of the $3d \leftarrow 1b_1$ complex. The $\bar{D}'$ and $\bar{D}''$ states are predissociated via both homogeneous and heterogeneous mechanisms. The homogeneous channel from the $\bar{D}'$ state shows a dramatic isotope effect, being ~2 orders of magnitude faster in H₂O than from equiv. levels of D₂O. The heterogeneous predissocn. exhibits

reproduces

(H₂O) D₂O

c.A. 1985, 102, N10

irregular vibronic and isotopic dependencies, that can be rationalized in terms of the intercessional role of accidental near resonances with levels of the heavily predissociated $\tilde{D}^1A_1$ state. The (000) levels of the $\tilde{D}''^1A_2$ states of H_2O and D_2O show contrasting heterogeneous predissocn. behavior, which can be interpreted with a knowledge of the relevant potential energy surfaces and the electronic-rotational Coriolis interactions that couple the states.

H₂O

1984

Bartlett Rodney J.,
Dykstra C. E., et al.

meop.
pacrim
(0089)

Adv. Theor. and Computational
Approaches Electron. Struct.
Mol. Proc. NATO Adv. Res. Wor-
kshop Vectorizat., Colorado Sp-
rings, Colo, Sept. 25-29, 1983.
Dordrecht e.a., 1984, 127-159.
(see Pacrim no xxxy, BH; III)

H₂O

1984

Behrens-Griesenbach A.,
Luck W. A. P., et al.

UK екстр
позволен.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1984, pt 2, 80,
N5, 579-588.

(circle OH; III)

H₂O

1984

Benjamin J., Buck V.,
et al.

chemmp

Chem. Phys. Lett.,
1984, 107, N6, 515-521.

( car. O₃ ; III)

H₂O

1984

2 Л179. Новые верхние оценки поглощения чистой воды между 400 и 580 нм. Absorption by pure water: new upper bounds between 400 and 580 nm. Bohren Craig F. «Appl. Opt.», 1984, 23, № 17, 2868 (англ.)

Пересмотрены полученные ранее (Smith R. C. et al. «Appl. Opt.», 1981, 20, 177) эксперим. данные по поглощению воды в области 400—580 нм. Предложено вычислить коэф. поглощения воды по ф-ле $a = K - b$, где a — коэф. поглощения воды, K — коэф. диффузного ослабления излучения, b — коэф. молекулярного рассеяния. Показано, что прежние оценки коэф. поглощения воды приводят к завышенным примерно на 20% значениям.

Е. Н. Т.

поглощение

ср. 1985, 18, №2

H₂O

1984

16 Б1119. Расчет поверхностей потенциальной энергии методом конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями. Симметричная диссоциация H₂O в двухэкспонентном базисе. Multireference configuration interaction treatment of potential energy surfaces: symmetric dissociation of H₂O in a double-zeta basis. Brown Franklin B., Shavitt Isaiah, Shepard Ron. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 4, 363—369 (англ.)

расчет терм.,
структурн.,
E;

На примере расчета Пв потенциальной энергии основного состояния молекулы воды, отвечающей одно-временной диссоциации по обоим связям O—H, рассмотрены проблемы построения многоконфигурац. волновых функций. Сопоставлены лит. данные по энергии, вычисл. в двухэкспонентном базисе в приближении полного конфигурац. взаимодействия (КВ) (что соответствует учету 100% корреляц. энергии), в приближении КВ с построением одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений от одной исходной хартри-фоксовской конфигурации, в приближениях многоча-

X. 1984, 19, N 16

стичной теории возмущений и связанных кластеров, а также новые результаты, полученные в приближении КВ с учетом одно- и двукратных возбуждений от нескольких исходных конфигураций (КВ—НИК). В число НИК включены все конфигурации, возникающие при использовании многоконфигурац. (МК) метода ССП в варианте полного пространства активных орбиталей. Соответственно, в расчетах КВ—НИК использованы МО, оптимизированные в приближении МК ССП. В наиболее усовершенствованном варианте число активных МО в ф-ции МК ССП составляло 9, число исходных конфигураций 1436, число конфигураций в задаче КВ—НИК 52 452 (число конфигураций при полном учете КВ составляло 256 473). Подобный подход позволяет учесть 99,95% корреляц. энергии для расстояния R_{0-n} , равного равновесному R_e , 99,92% для $R_{0-n}=1,5 R_e$, 99,95% для $R_{0-n}=2 R_e$, 99,97% для $R_{0-n}=100 R_e$. Подобное же постоянство корреляц. вкладов для разных значений R_{0-n} отмечено и при др. вариантах разумного выбора исходных конфигураций с числом активных МО в схеме МК ССП >6 . В отличие от подхода КВ—НИК др. варианты расчета (КВ с одной исходной конфигурацией и с учетом даже 4-кратных возбуждений, теория возмущений) хотя и могут приводить к лучшим значениям корреляц. энергии в одной точке потенциальной Пв (как правило, для $R_{0-n}=R_e$), все же характеризуются пониженной точностью при росте R_{0-n} . Сделан вывод, что для правильного описания всей потенциальной Пв от области равновесия до диссоциации необходимы приближения с несколькими исходными конфигурациями.

А. В. Немухин

H₂O

1984

100: 162070h Multireference configuration interaction treatment of potential energy surfaces: symmetric dissociation of water in a double-zeta basis. Brown, Franklin B.; Shavitt, Isaiah; Shepard, Ron (Dep. Chem., Ohio State Univ., Columbus, OH 43210 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 105(4), 363-9 (Eng). Multiconfiguration SCF and multireference CI calcns. were performed for the H₂O mol. in a double-zeta basis for 4 sym. geometries, for comparison with full CI results. Unlike single-ref. results, the energy errors are almost independent of geometry, allowing unbiased treatments of potential energy surfaces.

meop. pacem

C.A. 1984, 100, 420

№20

1984

8 Д63. Описание поверхностей потенциальной энергии методом конфигурационного взаимодействия с несколькими основными конфигурациями: расчет симметричной диссоциации H_2O в двухэкспонентном базисе. Multireference configuration interaction treatment of potential energy surfaces. Symmetric dissociation of H_2O in a double-zeta basis. Brown Franklin B., Shavitt Isaiah, Shepard Ron. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 4, 363—369 (англ.)

На примере молекулы H_2O исследована эффективность метода конфигурационного взаимодействия с учетом двукратных возбуждений нескольких основных конфигураций (КВ НОК) для расчета потенц. поверхностей с использованием двухэкспонентных базисов сгруппированных гауссовых ф-ций. МО для построения конфигураций генерировались многоконфигурационным методом ССП с полным учетом возбуждений в активном пространстве (ССП ПАП); основными считались все конфигурации, входящие в волн. ф-цию метода ССП. Исследованы случаи размерности активного пространства ПАП от 6 до 9, что соответствовало размер-

расчет

ср. 1984, 18,
№8

ностям пространств конфигураций от 2078 до 52 452. Получены значения энергии H_2O при различных расстояниях $\text{O}-\text{H}$ вплоть до диссоциации. Показано, что в тех случаях, когда приближение ССП ПАП правильно описывает диссоциационный предел ($n_{\text{АП}} \geq 7$), потенциальные кривые в приближении КВ НОК параллельны кривым, найденным полным методом КВ, что важно для химических и спектроскопич. приложений. Метод КВ НОК позволяет учесть от 96,41% ($n_{\text{АП}} = 6$) до 99,95% ($n_{\text{АП}} = 9$) полной корреляционной энергии при равновесной геометрии. Отмечено, что метод КВ с учетом трех- и четырехкратных возбуждений одной основной конфигурации более эффективен, чем КВ НОК, в области равновесной точки, но приводит к несбалансированному описанию разных областей потенц. кривой. Библи. 35. А. В. Зайцевский



H₂O

1984

8 Б1056. Об определении структурных параметров и потенциальной функции для молекулы H₂O. On Determining the Structural parameters and the Potential Function of the H₂O Molecule. Bryukhanov V. N., Makushkin Yu. S., Naumenko O. V., Ulenikov O. N. «Proc. 8th Int. Conf. High Resolut. Infrared Spectrosc., Liblice near Prague, Sept. 3—7, 1984. Progr. Sess.: Abstr. Pap.» Prague, s. a., 91 (англ.)

По эксперим. данным для различных изотопомеров молекулы воды рассчитаны структурные параметры и постоянные ангармоничности. Расчет проведен при использовании аналитич. выражений, связывающих молек. и спектроскопич. постоянные. Б. И. Жилинский

расчет
структурн
и потенц-
ф-ии

Х. 1985, 19, № 8

H_2O

УМ 20785 1984

7 Д55. Вариационный расчет энергии колебательных уровней трехатомных молекул с использованием численных величин волновых функций. A variational description of the vibrational states of tritomic molecules using numerical wavefunctions. Burden F. R., Quiney H. M. «Mol. Phys.», 1984, 53, № 4, 917—927 (англ.)

С использованием колебательного гамильтониана, записанного в нелинейных внутренних координатах, и численных значений потенц. энергии и волн. ф-ций, полученных неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО, вариационным методом вычислены энергии ряда низких колебательных уровней основного колебательного состояния молекул H_2O , SO_2 и HCN . Расхождение между вычисленными и измеренными значениями энергии уровней не превышает 150 см^{-1} . Показано, что при аппроксимации потенц. поверхности комбинацией ф-ций Морзе для связей и полиномов Лежандра для углов недиагональные матричные элементы колебательного гамильтониана очень малы. При этом недиагональные по колебательным состояниям матричные элементы тензора инерции в колебательно-вращательном гамильтониане также оказываются малыми. М. Р. Алиев

$V_i, M, N;$

⊗ (+2)

ф. 1985, 18, № 7

3^{1/2} am. MON-TH

H₂O

Om 20785 1984

102: 86589h A variational description of the vibrational states of triatomic molecules using numerical wavefunctions. Burden, F. R.; Quiney, H. M. (Chem. Dep., Monash Univ., Clayton, 3168 Australia). *Mol. Phys.* 1984, 53(4), 917-27 (Eng). A variational procedure using numerical wave functions is presented for the detn. of the vibrational frequencies of triat. mols. The procedure is applicable to both linear and bent mols., and is demonstrated by application to the systems H₂O, SO₂, and HCN.

(Di)
расчет и
вспомог. ф-ции

(+2)  
C.A. 1985, 102, N 10

НОМ

[Om. 20765]

1984

Burdett J.K., Lawrence N.J.,
et al.,

Inorg. Chem., 1984, 23,
N16, 2419-2428.

электро-
отрицат,
структура
и связь в
молекулах

H₂O

От. 18723

1984

13 Б1202. Об определении колебательных спектроскопических постоянных молекулы Н₂¹⁶О. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Утеников О. Н. «Оптика и спектроскопия», 1984, 56, № 3, 425—429
Описан метод решения обр. спектроскопич. колебательной задачи, к-рый используется затем для определения гармонич. частот ω_i , ангармонич. постоянных χ_{ij} , J_{ijk} , нек-рых из z-постоянных, резонансных постоянных молекулы Н₂¹⁶О. Средняя восстанавливаемость всех известных в лит. центров колебательно-вращательных полос с найденным набором параметров $\sim 0,35$ см⁻¹, что значительно лучше, чем с любым из известных в настоящее время наборов параметров. Резюме

ν_i, μ, n_i

Х. 1984, 19, N 13

H₂O

Дм. 18723 1984

7 Д71. Об определении колебательных спектроскопических постоянных молекулы H₂¹⁶O. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. «Оптика и спектроскопия», 1984, 56, № 3, 425—429

Описывается метод решения обратной спектроскопической задачи, который используется затем для определения гармонич. частот ω_k , ангармонич. постоянных, некоторых из α -постоянных, резонансных постоянных молекулы H₂¹⁶O. Средняя восстанавливаемость всех известных в литературе центров колебательно-вращательных полос с найденным набором параметров $\sim 0,35 \text{ см}^{-1}$, что значительно лучше, чем с любым из известных в настоящее время наборов параметров.

Резюме

М.П.

ср. 1984, 18, № 7

H₂O

Om. 18723

1984

101: 45632c Determination of vibrational spectroscopic constants of a water (H₂¹⁶O) molecule. Bykov, A. D.; Makushkin, Yu. S.; Ulenikov, O. N. (USSR). *Opt. Spektrosk.* 1984, 56(3), 425-9 (Russ). A method is briefly described for the detn. of the inverse spectroscopic vibrational problem, which is subsequently used for the detn. of the harmonic frequency $\omega\lambda$, anharmonic consts. $x\lambda\mu$, $y\lambda\nu$ of several z states resonance consts. of H₂O.

M-N.

C.A. 1984, 101, N 6

H₂O

1984

(ν_i)

100: 76560m Refined vibrational data for water isolated in deuterium oxide cubic ice. Bertie, John E.; Devlin, J. Paul (Dep. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, AB Can. T6G 2G2). *J. Phys. Chem.* 1984, 88(3), 380-1 (Eng). There has recently been a rapid and significant advance in the structural and dynamical modeling of the condensed phases of water. To an appreciable extent this advance has depended on the availability of relatively complete vibrational data for the internal modes of ice (H₂O and D₂O) as well as for the isotopically decoupled frequencies of D₂O, HOD, and H₂O isolated in ice matrixes. Of these data the positions of ν_1 and ν_2 for H₂O isolated in D₂O ice were assigned with the least confidence. In this work the FT IR data required for the assignment of ν_1 and ν_2 of isolated H₂O were reevaluated at 90 K in a different spectroscopic lab. and, also, at a lower temp. (15 K). The reduced temp. and the use of slightly higher diln. ratios permitted a somewhat clearer observation of the isolated mol. spectrum, but basically the tentative values for ν_1 and ν_2 were affirmed. The suggested values for ν_1 , ν_2 , and ν_3 are 3215, 1740, and 3262 cm⁻¹ at 15 K and 3225, 1735, and 3270 cm⁻¹ at 90 K.

c.A./1984, 100, N 10

H_2O

1984

6 Л342. Экспериментальные и теоретические спектры энергий связи и распределения моментов для валентных орбиталей H_2O . Experimental and theoretical binding energy spectra and momentum distributions for the valence orbitals of H_2O . Cambi R., Ciullo G., Sgamellotti A., Brion C. E., Cook J. P. D., McCarthy I. E., Weigold E. «Chem. Phys.», 1984, 91, № 3, 373—381 (англ.)

спектр

С использованием $(e, 2e)$ -электронного спектрометра получены спектры энергий связи электронов для молекул H_2O в области 10—46 эВ. Для повышения чувствительности спектрометра использован позиционно-чувствительный детектор электронов. Обнаруженная впервые структура в области ~27 эВ отнесена к ионизации $(2a_2)$ -орбитали H_2O . Распределения моментов для трех наружных молекулярных орбиталей получены из анализа изменений формы спектров, полученных при различных углах отбора вторичных электронов в диапазоне 0° — 25° . Результаты сопоставлены с данными других авторов, полученными методами $(e, 2e)$ -спектроскопии и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также теоретич. расчетами в многочастичном приближении. Библ. 30.

Ф. 1985, 18, № 6.

H₂O

1984

7 Б1098. Экспериментальные и теоретические спектры энергий связи и импульсные распределения для валентных орбиталей H₂O. Experimental and theoretical binding energy spectra and momentum distributions for the valence orbitals of H₂O. Cambi R., Ciullo G., Sgamellotti A., Brion C. E., Cook J. P. D., McCarthy I. E., Weigold E. «Chem. Phys.», 1984, 91, № 3, 373—381 (англ.)

В результате измерения спектров квазиупругого выбивания ($e, 2e$) исследован спектр энергий связи (ЭС) валентных электронов молекулы H₂O в области 10—46 эВ и импульсные распределения (ИР) валентных МО. Методом конфигурац. взаимодействия с несколькими исход-

спектр

Х. 1985, 19, № 7

ными конфигурациями (КВ НИК) и в расширенном приближении 2 частицы — 1 дырка метода Тамма-Данкова (РТД) рассчитаны ЭС и относит. интенсивности пиков в спектре ЭС. В эксперим. спектре ЭС при энергии ≈ 27 эВ обнаружен слабый пик, отнесенный на основании данных неэмпирич. расчетов к ионизации $MO\ 2a_1$. Область эксперим. спектра с ЭС от 25 до 46 эВ сопоставлена с результатами расчетов методами КВ НИК и РТД, а также с результатами рентгеноэлектронных исследований молекулы H_2O . Показано, что структура спектра ЭС от 28 до 38 эВ лучше описывается данными расчетов методом КВ НИК, чем результатами расчетов методом РТД. С использованием лит. молек. волновых функций рассчитаны ИР $MO\ 1b_1$, $3a_1$ и $1b_2$. Наилучшее соответствие теор. и эксперим. ИР получено при расчете ИР в приближении обобщенной амплитуды перекрывания.

И. А. Тополь

H₂O

1984

101: 97999x Potential energy surface intersections for triatomic molecules. Carter, S.; Mills, I. M.; Dixon, R. N. (Dep. Chem., Univ. Reading, Reading, UK RG6 2AD). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 106(2), 411-22 (Eng). The different types of surface intersection that can occur in a linear configuration of triat. mols. are discussed, particularly with regard to the way in which the degeneracy is split as the mol. bends. The Renner-Teller effect in states of symmetry Π , Δ , Φ , etc., and intersections between Σ and Π , Σ and Δ , and Π and Δ states are discussed. A general method of modeling such intersecting potential surfaces is proposed, as a development of the model previously used by J.N. Murrell, et al., (1979, 1981), C., et al., (1980, 1982), P. Knowles, et al., (1983) for single-valued surfaces. Some of the lower energy surfaces of H₂O, NH₂, O₃, C₃, and HNO are discussed.

no merits.
not reproduced

(+4) 

NH₂



O₃, C₃, HNO

C.A. 1984, 101, v 12

H₂O

1984

Ceperley D. M.,
Alder B. J.

meop.
pacrim

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 12, Pt 2, 5833,
5844.

(see H₃; III)

H₂O

1984

11 Б1080. Многомерная оптимизация структурных изменений молекул при ионизации в расчетах факторов Франка—Кондона. Multidimensional optimization of structural changes of molecules upon ionization in Franck—Condon factor calculations. Chau Foo Tim. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 103, № 1, 66—74 (англ.)

Предложена процедура определения изменений координат симметрии или нормальных координат молекулы при ее фотоионизации, а также определения равновесной конфигурации иона по соотв. данным для молекулы. Процедура основана на минимизации среднеквадратичного отклонения между рассчитанными и эксперим. факторами Франка—Кондона. Для поиска минимума рассмотрено два метода: метод сопряженных градиентов и метод прямого поиска (в форме процедуры распознавания образов). Конкретное рассмотрение проведено на примере колебат. структуры фотоэлектронного перехода ${}^2B_1 \leftarrow {}^1A_1$ молекулы H₂O. Отмечено, что градиентный метод оказался менее эффективным.

Б. И. Жилинский

спектр,
расчет

X. 1984, 19, № 11

H₂O

1984

6 Д110. Многомерная оптимизация структурных изменений молекул при ионизации с использованием вычислений множителей Франка — Кондона. Multidimensional optimization of structural changes of molecules upon ionization in Franck-Condon factor calculations. Chau Fo Tim. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 103, № 1, 66—74 (англ.)

геометр,
структура

Для оценки структурных изменений молекулы при ионизации предложено два итерационных метода вычисления соответствующих структурных параметров, значения которых минимизируют разницу между вычисляемыми с использованием этих параметров и измеряемыми на опыте множителями Франка — Кондона. Применение методов иллюстрируется на примере изучения структурных изменений молекулы H₂O при переходе ${}^2B_1 \leftarrow {}^1A_1$. — В. А. Морозов

ф. 1984, 18, № 6

H₂O

1984

Chen Zhixing, Su Ying-
Zhong.

Рассет
геометр.,
структ.

Чжунхуань гасюа сю-
эбао. Чжунхуань кэсю-
эбань, Acta Sci. Natur.
univ. Sunyatseni, 1984,
N4, 62-67. ●

(сер. H₂; III)

H₂O

1984

Cremer Dieter, Kraka
Elfi.

Angew. Chem., 1984,
96, N 8, 612-614.

●
(c.c. C₂H₆; III)

H₂O

От. 19405

1984

ТТ Д81. Численный вариационный метод для расчета интервалов между колебательными уровнями изогнутых трехатомных молекул. A numerical variational method for calculating vibration intervals of bent triatomic molecules. Cropek Donald, Carney Grady D. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 9, 4280—4285 (англ.)

Разработан эффективный алгоритм расчета колебательных уровней и волн. ф-ций для изогнутых симметричных трехатомных молекул. Комбинацией методов конечных разностей Нумерова, вариац. подхода и матричной диагонализации решается стационарное уравнение Шрёдингера в криволинейных координатах, описывающих изменение длин связей и валентного угла у центрального атома. Исследованы молекулы H₂O, O₃, H₂D⁺, H₂T⁺ и D₂T⁺. Обсуждаются точность и сходимость метода, определяемые в основном числом квадратурных

расчет V_i ,

М. П. ~~14~~ 4

ср. 1984, 18; N 11

точек, а также числом конфигураций при построении
вариант. ф-ции. Отмечается, что при переходе от 10
квадратурных точек к 15 еще заметен сдвиг уровней,
а при переходе от 15 к 20 энергия уровней с точностью
до сотых долей см^{-1} не меняется. Что касается сходи-
мости по числу конфигураций, то тут оказалось доста-
точным использовать базис из 25 симметричных и
25 антисимметричных функций. А. А. Зембеков

H₂O

От 19405 1984

22 Б1084. Численный вариационный метод для расчета колебательных переходов в нелинейных трехатомных молекулах. A numerical variational method for calculating vibration intervals of bent triatomic molecules. Сторек Donald, Carney Grady D. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 9, 4280—4285 (англ.)

Описана вычислит. схема для расчета вариационного метода колебательных уровней энергии симметричных нелинейных трехатомных молекул. Используются естественные внутренние координаты: две длины связи и валентный угол, в которых проведено перераспределение слагаемых полного гамильтониана, так чтобы выделить фрагментные гамильтонианы одномерных колебаний и связывающий член Δh . Базисные функции для вариационного расчета построены из собственных функций фрагментных гамильтонианов. Выписаны функции для матричных элементов Δh и указаны два способа их расчета — численным квадратурным методом и методом, основанным на полиномиальном

расчет V_i

х. 1984, 19, № 22

представлении потенциального вклада. Применены наиболее усовершенствованные алгоритмы численного интегрирования и диагонализации матриц. В кач-ве приложения рассмотрены колебания молекул H_2O , O_3 , H_2D^+ , D_2H^+ , H_2T^+ , T_2H^+ , D_2T^+ и T_2D^+ . Исследовано влияние выбора квадратурных точек при интегрировании матричных элементов, а также размерности системы базисных функций на точность расчета колебат. уровней. При сравнении с эксперим. данными проведены оценки станд. отклонения, достигающего 8 см^{-1} . А. В. Немухин



$(H_2O)_2$

1984

3 Д106. Теоретическое изучение природы второго вертикального ионного состояния димера воды. Theoretical investigation into the nature of the second vertical ionic state of the water dimer. Curtiss L. A. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 112, № 5, 409—411 (англ.)

Неэмпирическим методом МО выполнены расчеты вертикальных потенциалов ионизации димера воды.

у;

сб. 1985, 18, №3

H₂O

ОМ. 20318

1984

2 Д57. Полностью симметричные колебания в изогнутых симметричных молекулах XY₂ и обобщенные деформационные колебания. Totally symmetrical vibrations in bent symmetrical XY₂ and the generalized bending. Cyvin S. J., Cyvin B. N. «Spectrosc. Lett.», 1984, 17, № 9, 541—550 (англ.)

Рассмотрены колебания молекул A₁ в изогнутой симметричной модели XY₂. Обобщенные деформационные колебания (частота ω) определялись таким образом, что учитывались обычные деформационные колебания (Дециуса); деформационные колебания Кетинга; несвязанные валентные колебания (типа Юри—Бредли) и симметричные валентные колебания связей. Исследовалась зависимость от Ω силовой постоянной $F_{12}(\Omega)$. Приведен численный пример расчета H₂O: $F_{12}(\Omega) = 0$ для $\Omega = 107,2^\circ$, что близко к значению равновесного угла между связями: $2A = 104,53^\circ$. Некоторые численные результаты получены также для NO₂, O₃, SO₂, ClO₂, F₂O, Cl₂O и Cl₂S. Обсуждаются преимущества и недостатки различных типов координат, в том числе координат Кетинга.

Н. В. В.

расчет ξ_i ,
м.п;

17

ф. 1985, 18, № 2.

H₂O

От 20318

1984

3 Б1171. Полносимметричные колебания в симметрично изогнутых молекулах XY₂ и обобщенная деформация. Totally symmetrical vibrations in bent symmetrical XY₂, and the generalized bending. Cyvin S. J., Cyvin B. N. «Spectrosc. Lett.», 1984, 17, № 9, 541—550 (англ.)

Обсуждено описание колебаний симметрии A₁ молекул XY₂(C_{2v}) в рамках различных моделей координат и силовых полей. Деф. кол. связанное с изменением угла, ω , рассматривается как: только изменение валентного угла (I), как деформация Китинга (II), как вал. кол. несвязанных атомов (поле типа Юри — Бредли) (III), как симметричное вал. кол. всех атомов (IV). Даны выражения для элементов соотв. блока матриц G и F в трех системах координат (валентная, центральная и Китинга). Для молекулы H₂O рассмотрена зависимость F₁₂ от угла α (между вектором смещения концевго атома и направлением прилежащей связи)

см. лосм,

м.п.

☑ (+7)

Х. 1985, 19, № 3.

и сделан вывод, что силовое поле Китинга (II) лучше, чем I, III и IV. Численные результаты (F_{11} , F_{12} , F_{22} , валентно-силовое поле и силовое поле Китинга) приведены также для молекул NO₂, O₃, SO₂, ClO₂, F₂O, Cl₂O и Cl₂S, однако однозначного вывода о преимуществах использования той или иной модели не делается. Дана формула для расчета средних амплитуд колебаний (l) и поправочных коэффициентов перпендикулярных амплитуд (K). Для H₂O и D₂O приведены вычисленные значения l и K (O...H, H...H). В. М. Ковба



H2O

Om 20318

1984

101: 160301f Totally symmetrical vibrations in bent symmetrical XY_2 , and the generalized bending. Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N. (Div. Phys. Chem., Univ. Trondheim, N-7034 Trondheim, Norway). *Spectrosc. Lett.* 1984, 17(9), 541-50 (Eng). The A_1 mol. vibrations of the bent sym. XY_2 model are considered. A generalized bending, ω , is defined in such a way that the (1) ordinary (Decius') bending, (2) Keating's bending, (3) the nonbonded (Urey-Bradley-type) stretching and (4) sym. bond stretching all become special cases. The force const. denoted $F_{12}(\Omega)$ is of interest as a function of Ω . In the numerical example of H_2O , $F_{12}(\Omega) = 0$ holds for $\Omega = 107.2^\circ$, which is not far from the interbond equil. angle, $2A = 104.53^\circ$. This is consistent with $F_{12}^A = 0$, where the force const. pertains to the Keating coordinates. In the same connection, one finds the KFF (Keating force field) to be superior to the VFF (valence force field) as well as CFF (central force field). Some numerical results are also given for NO_2 , O_3 , SO_2 , ClO_2 , F_2O , Cl_2O and Cl_2S . In these cases no general conclusion can be drawn with regard to the superiority of the different coordinate types. Explicit formulas are given for the mean amplitudes of vibration and perpendicular amplitude correction coeffs. of the mol. model. Numerical values for water are reported.

(17)

A

C.A. 1984, 101, N 18

Ha 88.

NO_2 , O_3 , SO_2 , ClO_2 , F_2O , Cl_2O ,
 Cl_2S

H2O

Am. 20308

1984

Czarnota I.,

Gp. High Temp. - High Pressu-
res, 1984, 16, N3,
295-302.

H₂O

1984

5 Б1075. О градиенте поля на протонах льда I_h .
On the proton field gradient of ice I_h . Davidson
Ernest R., Morokuma Keiji. «Chem. Phys. Lett.»,
1984, 111, № 1—2, 7—10 (англ.)

С целью интерпретации меньших значений градиента электрич. поля на протонах во льду I_h , чем в газ. молекулах H_2O неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО вычислены эффективные заряды q на Н в мономере H_2O , димере и во льду. Для мономерной молекулы использован сгруппированный базис (14s, 8p, 2d/10s, 3p, 2d) → [8s, 6p, 2d/6s, 2p, 1d]; для димера базис Даннинга [4s, 3p, 1d/2s1p]. С использованием полученной зависимости q от длины связи (ОН) для мономера, димера и льда вычислено отношение $[(q \text{ (лед)})/q \text{ (димер)}] \cdot [(димер)/q \text{ (мономер)}] \cdot [мономер)/q \text{ (газ)}]$. Из анализа компонент этой величины сделан вывод, что уменьшение градиента электрич. поля на протонах во льду обусловлено удлинением связи ОН, прямым электростатич. взаимодействием протона с Н-связанными молекулами воды и косвенным взаимодействием с более удаленными молекулами H_2O .

Э. Герман

X. 1985, 19, N 5

H₂O

От. 18538/1984

8 Д247. Молекулярные свойства воды. Molecular properties of water. Davidson Ernest R., Feller David. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 104, № 1, 54—58 (англ.)

Произведен квантовомеханич. расчет свойств молекулы воды (расстояние O—H, угол HOH, энергия основного состояния, дипольный и квадрупольный моменты, градиент электр. поля на протоне и др.) для расширенного набора атомных волн. ф-ций (АВФ) с учетом конфигурац. взаимодействия. Расчет выполнен для эксперим. геометрии молекулы воды. Результаты сопоставляются с расчетами других авторов. Показано, что увеличение числа АВФ в основном наборе уменьшает расхождение между теоретическими и эксперим. значениями константы квадрупольного взаимодействия с ~10 до 3%.

Ю. В. Гуриков

Молекулы. ср.-вс,

кв. мех
расчет

ср. 1984, 18, № 8

H₂O

Am. 18538 1984

13 B1025. Молекулярные свойства воды. Molecular properties of water. Davidson Ernest R., Feller David. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 104, № 1, 54—58 (англ.)

Проанализированы прежние неэмпирич. квантовомех. расчеты и выполнены новые расчеты св-в молекулы воды для теоретич. равновесных межъядерных расстояний. Использован метод конфигурац. взаимодействия (KB) с отбором по энергии конфигурац. ф-ций, отвечающих одно- и двухкратным возбуждениям по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Расширенные базисы ОГТ (до 90 ф-ций) включали орбитали типа f на кислороде и d на водороде, причем был проведен тщательный подбор схемы группирования ф-ций. Получена наиболее низкая полная энергия молекулы среди всех вариационных расчетов. Для неэнергетич. св-в погрешность оценивается в 3%. Отмечено, что переход от при-

Davidson
et al.

x. 1984, 19, n 13

ближения Хартри—Фока к КВ улучшает значения дипольного момента и градиента силового поля на кислороде, тогда как градиент силового поля на протоне при этом становится хуже (по сравнению с экспериментом). Основные ошибки расчета отнесены к недостаткам базисных ф-ций в области вблизи ядер. А. В. Немухин

H₂O

1984

7 Л144. Влияние УФ-облучения на спектры ИК-поглощения паров воды в области 5—50 см⁻¹. The effect of ultraviolet radiation on water vapour absorption between 5 and 50 cm⁻¹. Dias-Lalcasa P., Packham N. J. C., Gebbie H. A. «Infrared Phys.», 1984, 24, № 5, 437—441 (англ.)

В лабор. условиях исследовано влияние облучения УФ-светом из области 240—400 нм на спектры длинноволн. ИК-поглощения паров воды в области 5—50 см⁻¹. Установлено, что УФ-облучение приводит к сильному изменению относит. интенсивности отдельных линий поглощения, сопровождаемому увеличением или уменьшением пропускания для отдельных спектральных участков. Конкретный характер изменения пропускания на данной частоте зависит от интенсивности облучения, т-ры образца и его относит. влажности. Полученные результаты сопоставлены с результатами исследования атмосферного пропускания в условиях сильной солнеч-

спектр

ср. 1985, 18, № 7

ной освещенности. Установлено, что изменчивость набор. спектров хорошо согласуется с аномалиями, наблюдаемыми в атмосферном поглощении. Высказано предположение, что аномалии атмосферного поглощения в области $5-50 \text{ см}^{-1}$ обусловлены влиянием УФ-излучения Солнца.

К. Э. М.



H₂O

1984

11 Л197. Гетеродинные радиометрические измерения вращательной линии при 557 ГГц молекулы Н₂О. Heterodyne radiometry measurements of the 557 GHz H₂O rotational line. Dionne Gerald F., Fetterman Harold R., Erickson Neal R., Parker Christopher D., Fitzgerald James F. «IEEE J. Quantum Electron.», 1984, 20, № 3, 188—190 (англ.)

Построен гетеродинный субмиллиметровый радиометр для диапазона частот вблизи 557 ГГц на базе лампы обратной волны с мощностью 1—2 МВт. и частотой ≈ 300 ГГц. По измерению интенсивности линии вращательного перехода $1_{10}—1_{01}$ при 557 ГГц определена вращательная т-ра молекул воды в сверхзвуковой струе.

М. Р. Алиев

М. П.

ср. 1984, 18, N 11

H₂O

Om.

19007

1984

100: 147613u An improved basis set for water. Test on Rydberg excited states. Durand, Gerard; Volatron, Francois (Lab. Chim. Theor., Cent. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(5), 1937-42 (Eng). The optimization of a basis set for H₂O is presented via the test and improvement of 2 std. and 2 adapted to H₂O basis sets. The valence + polarization part is optimized at the SCF level; then, a new method for detg. Rydberg orbital exponents is presented at the SCF + CI level. The achieved basis is tested on the calcn. of the electronic spectrum of H₂O. Results are compared to theor. and exptl. data.

no pen.
pracem

C.A. 1984, 100, N 18

H₂O

19007

1984

9 Д118. Улучшенная базисная система для H₂O. Тестирование на возбужденных ридберговских состояниях. An improved basis set for H₂O. Test on Rydberg excited states. Durand Gérard, Volatron François. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 5, 1937—1942 (англ.)

Оптимизированы нелинейные параметры базисных ф-ций в расчетах электронных спектров молекулы воды, включающих переходы на низколежащие ридберговские состояния. Исследовались базисы типов 6-31* ГФ, 6—311* ГФ, а также стандартные базисы из сгруппированных гауссовых ф-ций. Оптимизация параметров валентных и поляризац. ф-ций проводилась на стадии ССП с помощью итерационной процедуры, позволяющей последовательно оптимизировать АО на разных центрах. Экспоненты диффузных АО, аппроксимирующих ридберговские МО, подбирались в расчетах спектра H₂O методом конфигурац. взаимодействия с помощью вновь предло-

расчет ϵ_i

ф. 1984, 18, N 9

женной методики, основанной на стабилизации вертикальных энергий переходов. Полученные значения энергий синглет-триплетных переходов для H_2O указывают на высокую эффективность предложенной схемы оптимизации базиса в квантовомеханич. расчетах.

А. И. Дементьев

H₂O

Ом 19 007 1984

17 Б1045. Улучшенный базисный набор для H₂O.
Проверка на возбужденных ридберговых состояниях.
An improved basis set for H₂O. Test on Rydberg excited
states. Durand Gérard, Volatron Francois.
«J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 5, 1937—1942 (англ.)

Несколько различных базисных наборов для молекулы
H₂O, в том числе стандартный 6—31 ГФ, дополнены
поляризац. 3d_o и 2p_π и двухэкспонентными диффузны-
ми 3s_o и 3p_o орбиталями. Показатели экспонент 3d_o
и 2p_π ф-ций оптимизированы в неэмпирич. расчетах
методом ССП основного электронного состояния H₂O
(¹A₁), а 3s_o и 3p_o ф-ции — в расчетах методом ССП с
дополнит. учетом КВ энергий вертикальных переходов
из основного в ридберговы состояния ^{3,1}B₁ и ^{3,1}A₂.
Оптим. значения показателей экспонент диффузных
ф-ций существенно различны для разных базисов.
Кач-во базисов проверено сопоставлением вычисл. харак-
теристик электронного спектра H₂O с эксперим. данны-
ми.

В. Г. Соломоник

расчет ξ_i ,
м.п.

X. 1984, 19, № 17

H₂O

(DM 20 263)

1984

Eaker Ch. W., Schatz

G. C.

meop.
pariem.

J. Chem. Phys., 1984,

84, N5, 2394-99

H₂O

1984

16 Б1028. «Общие знаменатели» с помощью метода МОВС: структуры H₂O, H₂O₂ и их производных. «Common Denominators» by the MOVV method: the structures of H₂O, H₂O₂, and their derivatives. Epio-
tis N. D., Larson J. R., Eaton H. H. «Croat. chem. acta», 1984(1985), 57, № 5, 1031—1053 (англ.; рез. серб.-хорв.)

На основе развитого авторами качеств. метода молек. орбиталей — валентной связи объяснены изменения геометрии в рядах X₂O, X₃N (X=H, F, Cl, Br, CH₃, SiH₃), X₂S, X₃P, X₂Y₂ (X=H, F, Cl, Br, Y=O, S). Предсказаны изменения длин связей при конформац. переходах в H₂O (линейная → изогнутая), H₂O₂ (транс → гош), NH₃ (планарная → пирамидальная).

В. Я. Беспалов

(7) ~~18~~

кометр,
структура

X. 1985, 19, № 16

H_2O

1984

21 Б1004. Молекулы с дефицитом связей. Bond-deficient molecules. Epiotis Nicolaos D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 11, 3170—3174 (англ.)

Предложенная автором диаграммная теория валентных схем для молек. орбиталей (ВСМО), предназначенная для качеств. описания структурных особенностей строения молекул, применена к рассмотрению молекул H_2O , C_2H_2 , C_2Li_2 , Si_2H_2 , C_5H_6 . Идея метода ВСМО заключается в том, что по правилам построения валентных схем связываются МО фрагментов молекулы; при этом среди фрагментов выделяются (вообще говоря, произвольно) остов и лиганды. По ожидаемой величине интеграла перекрывания между орбиталями остова и лигандов делается заключение о приоритете той или иной валентной схемы и затем о приоритете той или иной геометрич. конфигурации. Детально разобрано строение молекулы H_2O с остовом O и лигандом H_2 . Показано, что метод ВСМО объясняет мостиковое строение (D_{2h}) молекулы C_2Li_2 , хотя водородный аналог C_2H_2 имеет

расчет
структурное

74

X. 1984, 19, ~21

линейную конфигурацию ($D_{\infty h}$). Мостиковая молекула C_2H_2 отнесена к т. н. соединениям с дефицитом связей — в подобной структуре не хватает одной связи, если пользоваться представлениями Льюиса для композиции: C_2 — остов и H_2 — лиганд. Аналогичные структуры м. б. выделены и в более сложных молекулах, напр., C_5H_6 : C_2 — остов и три лиганда CH_2 . Наличие структур с дефицитом связей не сопоставляется непосредственно со стабильностью той или иной геометрич. конфигурации.

А. В. Немухин



H₂O

1984

12 Л499. Разрешенная во времени люминесценция в области 360—600 нм, индуцируемая импульсным радиолизом паров воды. Time resolved 360 to 600 nm fluorescence produced by the pulse radiolysis to water vapor. Freeman C. G., Quickenden T. I., Sangster D. F. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2336—2339 (англ.)

В области 360—600 нм получен спектр люминесценции паров воды, возбуждавшихся импульсным пучком электронов с энергией 0,53 МэВ. В спектре отождествлены переходы серии Бальмера $H(\omega=4 \rightarrow \omega=2)$, $H(\omega=5 \rightarrow \omega=2)$ и $H(\omega=6 \rightarrow \omega=2)$, а также ряд переходов в ионе O^+ . Установлено, что тушение линий Бальмера молекулами воды характеризуется константами скорости (в $\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$): $(9,77 \pm 0,26) \cdot 10^{-9}$, $(10,67 \pm 0,45) \cdot 10^{-9}$ и $(12,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-9}$ для перечисленных переходов соответственно. Отмечено, что эмиссия ионов O^+ также тушится парами воды. Количественные измерения в последнем случае не проводятся вследствие недостаточной чувствительности регистрирующей системы.

спектр
люминесц.

Ф. 1984, 18, N 12

М. Т.

H₂O

1984

8.1147. Спектр высокого разрешения вращательно-го перехода $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ молекулы воды в матрицах аргона и криптона. High-resolution spectra of the $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ rotational transition of water in argon and krypton matrices. Fry Herbert A., Jones Llewellyn H., Swanson Basil I. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 5, 547—550 (англ.)

В области $10-60 \text{ см}^{-1}$ на фурье-спектрометре с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ исследованы спектры поглощения примесных молекул H_2O , H_2^{18}O , HDO , HD^{18}O , D_2O и D_2^{18}O в твердых матрицах аргона и криптона при 4 К. Линии вблизи 32 см^{-1} отнесены к вращательному переходу $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ примесных молекул. В области $10-60 \text{ см}^{-1}$ не обнаружено полос, относящихся к матричным фононам. Ширина полос и их матричные сдвиги удовлетворительно описываются в рамках модели вращательно-трансляционного взаимодействия. Температурная зависимость интенсивности полосы HDO такая же, как и для жесткой изолированной молекулы при тепловом равновесии.

М. Р. Алиев

спектр в
матрице,
В.И. М.П.

фр. 1984, 18, N 8

H₂O

1984

16 Б1248. Спектры высокого разрешения в области вращательного перехода $1(1,1) \leftarrow (0,0)$ воды в аргонных и криптоновых матрицах. High-resolution spectra of the $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ rotational transition of water in argon and krypton matrices. Fry Herbert A., Jones Llewellyn H., Swanson Basil I. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 5, 547—550 (англ.)

В области $10-60 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ измерены спектры воды в Ар- и Кр-матрицах при различных T -рах. Наблюдались полосы $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ чисто вращат. перехода H_2^{16}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{18}O . Определены максимумы полос, полуширина ($\nu_{1/2}$), сдвиг ($\Delta\nu$) относительно частот в газ. фазе за счет взаимодействия матрицы с газом. Максим. $\Delta\nu$ ($-5,6 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{1/2}$ ($0,5 \text{ см}^{-1}$) наблюдались для H_2^{18}O , миним. ($-0,6 \text{ см}^{-1}$ и $0,1 \text{ см}^{-1}$ соотв.) — для D_2^{18}O . Для всех изотопомеров $\Delta\nu$ в Кр больше, чем в Ар. Наблюдаемые закономерности объяснены с позиций теории

(ν_i)

Х. 1984, 19, N 16

вращательно-трансляц. взаимодействия в матрицах.
Найдено совпадение t -ных зависимостей эксперим. интегральных интенсивностей полос НДО и интенсивностей, вычисл. теоретически на основе предположения о больцмановском распределении энергии для жесткого волчка.

Н. Л. Арюткина

H₂O и изоморфизмизм.

1984

100: 182440g High-resolution spectra of the $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ rotational transition of water in argon and krypton matrixes. Fry, Herbert A.; Jones, Llewellyn H.; Swanson, Basil I. (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 105(5), 547-50 (Eng). The high-resoln. spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, HD¹⁶O, HD¹⁸O, D₂¹⁶O, and D₂¹⁸O isolated in Ar and Kr matrixes are reported at 10-60 cm⁻¹. The high resoln. was obtained by observing very dil. mixts. of water in the rare gases. No discrete absorbances attributable to pure Ar or Kr were found in this region. In all cases, the relative gas-matrix shifts of the isotopimers are consistent with the rotation-translation coupling model. The linewidths correlate with rotation-translation coupling. The integrated intensity of the $1(1,1) \leftarrow 0(0,0)$ transition of HDO exhibits a temp. dependence which does not deviate significantly from that expected from a Boltzmann distribution in rigid rotor energy levels.

чекм
&
матрице

C.A. 1984, 100, N 22

H₂O

[Om. 1902A]

1984

Fukuoka K., Ohtsu M.,
et al.,

спектр,
колебан.
частота

Jap. J. Appl. Phys.,
1984, ● Pt 2, 23, N2,
117 - 120.

H₂O

1984

12 Л186. Точные измерения длин волн линий поглощения в парах H₂O при помощи 0,8 мкм AlGaAs-лазера. Accurate wavelength measurements of the absorption lines in H₂O vapor by a 0.8 μ m AlGaAs laser. Fukuoka Kazuo, Ohtsu Motoichi, Takashi Toshiharu. «Jap. J. Appl. Phys.», 1984, PT2, 23, № 2, 117—120 (англ.)

Сообщены результаты точных измерений длин волн 6 спектральных линий поглощения колебательной полосы (2, 1, 1) в парах H₂O, выполненные при помощи интерференционного метода совпадений с использованием 0,8 мкм AlGaAs-лазера и стабилизированного He—Ne-лазера, длина волны которого в вакууме $\lambda_s = 632591,40$ нм была принята в качестве стандарта. Случайная ошибка измерений длин волн составляла от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $5,5 \cdot 10^{-8}$, систематич. ошибка не превышала значения $2,0 \cdot 10^{-8}$, что почти на порядок превышает

(Vi)

сб. 1984, 18, N12

точность измерений, достигаемую при помощи современных методов спектроскопии высокого разрешения. Обсуждена возможность дальнейшего повышения точности измерений за счет подбора частоты излучения AlGaAs-лазера, повышения точности изготовления оптич. деталей и использования малошумящих элементов электронных схем. А. М. М.

H₂O

1984

/ 100: 218196y Application of the rotational diffusion model to the CARS spectra of high-temperature, high-pressure water vapor. Greenhalgh, Douglas A.; Hall, Robert J.; Porter, Fiona M.; England, William A. (Eng. Sci. Div., AERE, Harwell/Oxfordshire, UK). *J. Raman Spectrosc.* 1984, 15(2), 71-9 (Eng). CARS spectra of water vapor at elevated pressures (1-10 bar) and temp. (300-800 K) were investigated exptl. and theor. A theor. model of the CARS spectrum of water vapor based on R. G. Gordon's (1966) rotational diffusion model was tested. The model was adapted to include the effects of vibrational relaxation and dephasing processes. Good agreement was found between expt. and theory for all conditions investigated. Rotational inelastic collisions are dominant and contribute ~65% to the overall individual mol. linewidths. As part of the data anal., a new measurement of $d\sigma/e\Omega$ (H₂O) = $1.10 \times 10^{-34} \pm 20\%$ m² sr⁻¹ was made.

(CARS)
cremp

C.A. 1984, 100, N 26

H₂O

1984

1 Б1002. Леннард-джонсовская лекция. Значение расчетов очень высокой степени точности в квантовой химии. The Lennard-Jones lecture: The value of very-high-accuracy calculations in quantum chemistry. Handy N. C. «Faraday Symp. Chem. Soc.», 1984, № 19: Symp. Mol. Electron. Struct. Calc. Meth. and Appl., Cambridge, 12—13 Dec., 1984, 17—37 (англ.)

Обсуждены результаты построения приближенных решений молек. электронного уравнения Шредингера высокого уровня точности. Отмечена реализация алгоритма полного метода конфигурац. взаимодействия (КВ) в заданном базисе АО, ориентированного на использование ЭВМ с векторными процессорами. Приведены результаты расчетов молекул H₂O, NH₂, Be₂, Be₃ и Be₄ с различными с базисными наборами. Описано использование приемов, характерных для реализации полного КВ, в задаче многочастичной теории возмущений Меллера—Плессета, позволяющее оценивать вклады

теорет.
расчеты

75

x. 1986, 19, N 1

очень высокого порядка (до 24-го в случае H_2O). Отмечены значит. принципиальные трудности применения теории возмущений к описанию потенциальных Пв вдали от области равновесия, приводящие к крайне медленной сходимости. Рассмотрено применение квантовых методов Монте-Карло для расчетов энергии малоэлектронных систем. Обсуждены результаты неэмпирич. расчетов кластеров бериллия Be_2 , Be_3 , Be_4 .

А. В. Немухин



H₂O

1984

1 Д118. Леннард-джонсовская лекция: значение очень точных расчетов в квантовой химии. ~~The Len-~~
~~nard-Jones lecture: The value of very-high-accuracy~~
calculations in quantum chemistry. Handy N. C.
«Faraday Symp. Chem. Soc.», 1984, № 19: Symp. Mol.
Electron. Struct. Calc. — Meth. and Appl., Cambridge,
12—13 Dec., 1984, 17—37 (англ.)

Кв.-мех.
расчет

Дан обзор современного состояния неэмпирич. расчетов малых молекул, проводимых на химич. факультете Кембриджского университета. Рассмотрены основные алгоритмы, положенные в основу программ, реализующих на ЭВМ расчеты молекулярных свойств метода-

ф. 1986, 18, №1

ми конфигурац. взаимодействия (КВ) и по теории возмущений (ТВ) с выбором нулевого гамильтониана по Меллеру — Плессета. Особое внимание уделено описанию алгоритмов, которые позволяют максимально эффективно использовать векторные процессоры современных ЭВМ. На примере молекул H_2O и NH_2 сравнены результаты расчетов полной энергии в различных вариантах метода КВ и в разных порядках ТВ вплоть до 24. Обсуждены также перспективы использования статистич. метода Монте-Карло для расчета молекул. Для молекул Be_2 , Be_3 и Be_4 приведены данные квантовомеханич. расчетов, демонстрирующие практич. важность получаемых результатов. В частности отмечено, что для молекулы Be_2 теоретически предсказанный минимум на потенц. кривой основного состояния был недавно обнаружен в эксперим. исследованиях.

Библ. 53. А. Дементьев

H₂O

1984

102: 120096g Density functional calculations for atomic clusters. Harris, J.; Mueller, J. E. (Inst. Festkoerperforsch., Kernforschungsanlage Juelich, D-5170 Juelich, 1 Fed. Rep. Ger.). *Local Density Approximations Quantum Chem. Solid State Phys., [Proc. Symp.]* 1982 (Pub. 1984), 531-58 (Eng). Edited by Dahl, Jens Peder; Avery, John. Plenum: New York, N. Y. Properties of the H₂O mol. (potential-energy curves, heat of dissocn., stretching and bending vibrations, and MO energies) and the NH₃ mol. (potential-energy curve, vibrational frequencies, and MO energies) were obtained in calcns. with the Hohenberg-Kohn-Sham [HKS] d.-functional [DF] theory by using localized muffin-tin-orbital [LMTO] basis sets. A discussion is also given on theor. aspects of the HKS-DF theory and LMTO basis sets in calcns. on at. clusters.

неопет. парен
рометис. p-uu,
Pi

⊗(4) NH₃

©. A. 1985, 102, N 14.

H₂O

[Om. 20571]

1984

Hartmann J.M., Levi Dile-
on R., et al.,

meopem.
paerem

J. Quant. Spectrosc.
and Radiat. Transfer,
1984, ● 32, N2, 119 -
127.

H_2O

1984

10 Л138. Вращательные переходы молекул H_2O в атмосферном окне 8—14 мкм. Pure rotational transitions of H_2O molecules in the 8—14 μm atmospheric window. Hinderling J., Sigrist M. W., Kneubühl F. K. «Infrared Phys.», 1985, 25, № 1—2: 3 rd Int. Conf. Infrared. Phys. (CIRP3), Zurich, 23—27 July, 1984, 491—496 (англ.)

вращательные
переходы

Измерена зависимость коэф. поглощения паров воды от давления азота на частотах генерации лазера CO_2 при т-рах 280—305 К. Определены сечения поглощения. На линиях 10P(40), 9P(38), 9P(10) обнаружен рост сечений при повышении т-ры. После учета вклада континуального поглощения рост сечения с т-рой обнаружен также на линии 9R(36). Наблюденная температурная зависимость связана с близким совпадением частот линий генерации лазера с частотами вращательных переходов молекулы H_2O . По температурной зависимости сечения найдена энергия начальных состояний. Выполнено отнесение наблюдаемого поглощения к конкретным вращательным переходам. Рассчитанная

фр. 1985, 18, №10

относит. интенсивность линий хорошо согласуется с
опытными данными, что подтверждает отнесение.
М. В. Т.

исх.
меж

№20

1984

12 Л187. Зависимость от температуры ИК-поглощения водяного пара. Temperature dependence of the IR water-vapor absorption. Hinderling J., Meyer P., Sigrist M. W. «Int. J. Infrared and Millimeter Waves», 1984, 5, № 4, 547—558 (англ.)

При помощи фотоакустич. метода с применением CO_2 -лазера исследована зависимость поглощения водяного пара в области длин волн 9—11 мкм от т-ры в интервале 300—345 К. Для наблюдения поглощения вблизи линии $976,01 \text{ см}^{-1}$ использовался лазерный переход $10R(20)$ при $975,93 \text{ см}^{-1}$, а в области континуума — лазерные переходы $10P(20)$, $10P(24)$ и $10P(30)$. Общее давление в смеси паров воды с азотом поддерживалось постоянным при различных т-рах путем варьирования кол-ва азота. Проведенные на основании полученных эксперим. результатов оценки полной

$\nu_i, E;$

ф. 1984, 18, N 12.

энергии электронной связи ($E_2 = -5,71$ ккал/моль) и энергии диссоциации ($E = 3,48$ ккал/моль) димерных молекул воды хорошо согласуются с известными литературными данными. Установлена линейная зависимость коэф. поглощения паров воды от t -ры в области линии поглощения и экспоненц. зависимость в области континуума. Подобная наблюдаемая в области континуума зависимость интенсивности поглощения находится в хорошем соответствии с зависимостью, предсказываемой моделью, основанной на предположении о вкладе димеров в континуум поглощения, однако она не может являться убедительным доказательством в пользу димерной модели, т. к. аналогичная зависимость может быть получена и в рамках полуэмпирич. теории контуров линий, учитывающей сильные парные столкновения между молекулами воды.

А. М. М.

H₂O

от 20 395

1984

4 ДТ02. — Расчеты методами полного КВ и АСК КВ ионизованных состояний, состояний с присоединенным электроном и триплетных возбужденных состояний H₂O. FcII CI and SAC CI calculations for ionized states, electron-attached states and triplet-excited states of H₂O. Hira o K., Hata no Y. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 111, № 6, 533—538 (англ.)

С использованием формализмов полного конфигурационного взаимодействия (ПКВ) и адаптированного по симметрии кластерного КВ (АСК КВ) в двухэкспонентном базисе выполнены расчеты потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергий триплетных возбуждений для ряда электронных состояний H₂O. Расчеты АСК КВ проделаны в двух приближениях с учетом некоторых несвязанных кластеров. Сравнение между собой результатов расчетов, полученных обоими методами, показало, что они хорошо согласуются, при этом в расчетах АСК КВ используется значительно

расчет
М.П., 9⁸⁴,

Ф. 1985, 18, № 4.

меньше параметров. Отмечено, что поскольку используемый базис не включал диффузных ф-ций, результаты, полученные для энергетич. характеристик отрицательных ионов и возбужденных состояний, не являются корректными, а расчеты для этих случаев проделаны лишь в целях выяснения эффективности расчетов с помощью формализма АСК КВ путем сравнения их результатов с результатами, найденными ПКВ. Библ. 17.

А. И. Колесников



H₂O

(Om. 20395)

1984

102: 12594j Full CI and SAC CI calculations for ionized states, electron-attached states and triplet excited states of water. Hirao, K.; Hatano, Y. (Coll. Gen. Educ., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 111(6), 533-8 (Eng). For the H₂O mol., the correlation energy, ionization potential, electron affinity, and triplet excitation energy were obtained in full CI calcs., and in calcs. with the previously described (K. H. and Y. H., 1983) symmetry-adapted-cluster (SAC) CI method.

(meop. parrem
Y, Ae.)

C. A. 1985, 102, N2.

H₂O

ОМ 20395

1984

7 B1026. Расчеты ионизованных состояний, состояний с избыточным электроном и триплетных возбужденных состояний H₂O методами полного КВ и КВ ПСК. Full CI and SAC CI calculations for ionized states, electron-attached states and triplet excited states of H₂O. Hirao K., Hatano Y. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 111, № 6, 533—538 (англ.)

Сопоставлены результаты расчетов потенциалов ионизации, энергий сродства к электрону и энергий возбуждения в триплетные состояния молекулы H₂O при равновесной геометрии основного состояния. В качестве данных сравнения использованы результаты полного метода конфигурац. взаимодействия (КВ) с двухэкспонентным базисом. С этим же базисом выполнены расчеты методом ССП и нек-рыми вариантами приближения приведенных по симметрии кластеров (ПСК) и КВ ПСК. При ограничении только двукратными возбуждениями метод ПСК позволяет учесть до 99% энергии корре-

расчет
м.п., $\mathcal{P}$, A_e ;

Х. 1985, 19, № 7

ляции для основного состояния. Число параметров при этом на 3 порядка меньше, чем число параметров (число конфигурац. функций) в методе полного КВ. Показано, что для разностей энергий (энергий ионизации, сродства к электрону, возбуждения) метод КВ ПСК также позволяет воспроизвести результаты полного КВ с погрешностью $\sim 1\%$ при правильном выборе процедуры. Погрешности метода ССП при вычислении разностей энергий находятся в пределах 3—10%. Число параметров в волновых функциях КВ ПСК во всех случаях не превышает 300, в то время как число конфигурац. функций в методе полного КВ составляет несколько сотен тысяч. Сделано заключение, что кластерные разложения обеспечивают примерно равный учет корреляц. поправок в состояниях, между к-рыми рассчитывается энергия перехода.

А. В. Немухин

H_2O

1984

20 Б4327. Селективная по квантовым состояниям фотодиссоциация $H_2O(\tilde{C}^1B_1)$. Quantum-state-selected photodissociation of $H_2O(\tilde{C}^1B_1)$. Hodgson A., Simons J. P., Ashfold M. N. R., Bayley J. M., Dixon R. N. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 107, № 1, 1—5 (англ.)

При двухфотонном возбуждении паров воды (давл. 5—100 мТорр) в области 247,9—248,6 нм перестраиваемым узкополосным эксимерным лазером на KrF (спектральная ширина $\sim 0,3$ см $^{-1}$, энергия импульсов $\sim 0,5$ Дж, частота следования 10 Гц, плотность потока энергии в фокусном пятне $\sim 10^9$ Вт/см 2) регистрировали вращательно-разрешенную Фл. ОН(A $\rightarrow$ X). При возбуждении происходит заселение индивидуальных состояний $J_k a_k c$ уровня (0,0,0) $H_2O(\tilde{C}^1B_1)$. Показано, что

спектр

X. 1984, 19, № 20

преддиссоциация в состояние $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v'=0)$ происходит лишь в случаях, когда преддиссоциирующий вращательно-колебат. уровень $\text{H}_2\text{O}(\tilde{C}^1B_1)$ имеет ненулевое значение для ожидаемой величины квадрата проекции на a -ось вращат. момента кол-ва движения, т. е. $\langle J_a^2 \rangle \neq 0$. Это означает, что вращение исходной молекулы влияет на вероятность заселения различных каналов электронной диссоциации. Вращательное распределение $\text{OH}(A)$ имеет максимум при меньших значениях квант. числа $N_p'=14$ по сравнению с однофотонной диссоциацией H_2O светом 123,6 нм, где $N_p'=20$.

H₂O

1984

Hodgson A., Simons J.P.,
et al.

Ber. Bunsenges. phys. Chem.

mpguc- 1985, 89, N3: Laser Stud.
eos. React. Kinet. Evangel.

Akad. Tutzing, 24-27 Sept,
1984, ● 251-254.

(see: D₂O; iii)

H₂O

1984

10 Б1100. Расчеты неэмпирическим методом МО кислотностей воды и метанола и энергий водородных связей сопряженных ионов с молекулой воды. Ab initio MO calculations on the acidities of water and methanol, and hydrogen bond energies of the conjugate ions with a water molecule. Ikuta Shigeru. «J. Comput. Chem.», 1984, 5, № 4: Mol. Mech. Symp. Indianapolis, Ind., June 23—24, 1983. Collect. Pap., 374—380 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием базисного набора 6—31* ГФ (БН1) и БН1, дополненного диффузными *p*-ГФ на атоме О, проведены расчеты геометр. строения молекул воды и метанола, соотв. им анионов и Н-связанных комплексов анионов с молекулой воды. Энергии всех систем уточнены расчетами с использованием базисов 6—311** (БН2), БН2, дополненного диффузными *p*-ГФ на атоме О, и базисов [5s4p1d/3s1p] (БН3), БН3 с тремя диффузными *s* и *p*-ГФ и [5s4p2d/3s2p], при учете электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета 3-го порядка и по методу configuraц. взаи-

расчет
геометр.,
структур

X. 1985, 19, N 10

CH₃OH

модействия (КВ) с учетом двукратных переходов. Оценена поправка на энергию нулевых колебаний. Приведены рассчитанные значения полных энергий и кислотностей молекул воды и метанола, геометрич. характеристики всех систем, энергии Н-связей в комплексах $\text{OH}^- \dots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{O}^- \dots \text{H}_2\text{O}$. Рассчитанная с учетом всех поправок разность к-тностей молекул воды и метанола составляет 7 ккал/моль (эксперимент 9,5—12,5). Обсуждено влияние эффектов сольватации в водн. р-рах на шкалу кислотности. И. Н. Сенченя.

ных
на

H₂O

1984

12 Л233. Экспериментальное определение сечения линий поглощения в области 590 нм. Капитанов В. А., Кочанов В. П., Лопасов В. П., Тырышкин И. С. «Докл. АН СССР», 1984, 277, № 2, 351—353

Измерены абс. интенсивности S-линии 590,1468 нм; 1-1—2-2 полосы 401 молекулы H₂O. Измерения проведены с помощью спектрометра на основе 30-м многоходовой оптич. кюветы и лазера непрерывного действия на красителе родамин 6 Ж. Разрешение спектрометра составляло $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, длина оптич. хода $\approx 1900 \text{ м}$. Получены значения $S = (2,71 \pm 0,14) \cdot 10^{-24} \text{ см/мол}$, оптич. сечения $\sigma_v = (4,93 \pm 0,25) \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$, параметров самоуширения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 11,5 \text{ МГц/мм рт. ст.}$ и уширения воздухом $\gamma_{\text{возд}}^0 = 4,54 \pm 0,46 \text{ МГц/мм рт. ст.}$ Данные измерения позволили произвести абс. калибровку по коэф. поглощения измерений относит. интенсивностей 282 линий H₂O в диапазоне 585—596 нм, выполненных ранее оптико-акустич. методом. (Antipov A. B. et al. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 449—459).

спектр

Автореферат

ф. 1984, 18, N 12.

H₂O (24)

1984

100: 91719p Quantum-mechanical contributions to the structure of liquid water. Kuharski, Robert A.; Rossky, Peter J. (Dep. Chem., Univ. Texas, Austin, TX 78712 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 103(5), 357-62 (Eng). Path-integral Monte-Carlo methods with the ST2 model (Stillinger, F. H.; Rahman, A., 1974) were used to study the effect of quantization of the orientational degrees of freedom of water (H₂O). A comparison of the classical and quantum atom-atom intermol. correlation functions showed that significant quant. effects are manifest in the results.

(смысл)

C.A. 1984, 100, N 12

H₂O

1984

Laidig William D.,
Bartlett Rodney J.

meopem.
pacrēu

Chem. Phys. Lett.,
1984, 104, N 5, 424 -
-430.

(cur. BeH₂; III)

Н₂O

1984

1 B1015. Можно ли с помощью простых локализованных связевых орбиталей и методов связанных кластеров надежно предсказывать энергию молекул? Can simple localized bond orbitals and coupled cluster methods predict reliable molecular energies? Laidig W. D., Purvis G. D., Bartlett R. J. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 11: 5th Amer. Conf. Theor. Chem., Grand Teton Nat. Park, Wyo., June 15—20, 1984, 2161—2171 (англ.)

Исследованы возможности использования в рамках методов связанных кластеров локализованных орбиталей типа связевых орбиталей, построенных из гибридных АО, вместо канонич. орбиталей ССП. Описана процедура построения ортогонализованного набора гибридных АО как обобщения функций Дель Рэ, используемых в полуэмпирич. подходах. Конкретные расчеты выполнены для молекул воды, метана, ацетилена, этилена и этана с использованием базисов типа двухэкспонентных и с добавлением в нек-рых случаях поляризац. АО. От-

расчет стр. Е

174

Х. 1986, 19, N1

CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆

мечено, что энергии, полученные с локализованными орбиталями в одноконфигурац. приближении, существенно хуже энергий канонич. расчета ССП: повышение энергии сравнимо с величиной корреляц. поправки. Однако расчеты методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений с использованием локализованных и канонич. МО согласуются между собой в пределах 1 ккал/моль. А. В. Немухин

H₂O

1984

Lawton S. A., Bragg
S. L.

Appl. Opt. 1984, 23(18),
3042-4.

оромо-
акцентир.
спектр
показания.

● (сер. CO; III)

H₂O

1984

Lee Yoon S., Kucharski
Stanislaw A., et al.

расчет ϵ ,
волновой,
структ.

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 12, Pt 2, 5906-5912

( лит. ВН; III)

$(H_2O)_n$

1984

Lochmann R., Weller
Th.

Int. J. Quantum Chem.,
1984, 25, N6, 1061-1067.

●
(cup. $(HF)_n$; III)

H₂O

1984

м. н.,
во. метр.,
сепрукт.

Luck W., Kumanova M.
Symp. Struct. Liquids and
Solut. commemorat. Ti-
bor Erdely-Griúz, Veszp-
rém. 27-30 Aug., 1984.
Collect. Abstr. Budapest,
1984, 87. (ser. H₂; III)

Констан. Францан.
уровни мол-л

1984

H₂O (примеч.)

/ 100: 93627f On some new aspects in the conventional theory of vibration-rotation states of molecules. Makushkin, Yu. S.; Naumenko, O. V.; Ulenikov, O. N. (Inst. Atmosp. Opt., 634055 Tomsk, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 103(2), 221-30 (Eng). An approach which enables consideration of the problem of detg. the energy spectrum of mols. contg. vibrations of large amplitude within the framework of the std. Nielsen theory without the use of the Hougen-Bunker-Johns model is presented. The use of the H₂O mol. as an example has shown that such an approach allows the behavior of rotational and centrifugal consts. of (0v0) states with the increasing quantum no. v to be described not only qual., but also quant.

C.A. 1984, 100, N 12

H₂O

1984

100: 1984 Submillimeter spectroscopy of the major isotopes of water. Messer, J. K.; De Lucia, Frank C.; Helminger, Paul (Dep. Phys., Duke Univ., Durham, NC 27706 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 105(1), 139-55 (Eng). Extensive new measurements in the region 300-1100 GHz for the major isotopes of water in both the ground and 1st excited vibrational states are reported. These results were used as the basis for centrifugal distortion analyses of these species that are based solely upon microwave data. Comparisons were made with both earlier microwave work and with previous analyses based upon weighted data sets of microwave and high-resoln. IR data. The new measurements reported represent more than a 3rd of the total microwave data currently available.

(физм центр)

@.A.1984, 100, N22

H_2O

1984

10 Л177. Субмиллиметровая спектроскопия основных изотопов воды. Submillimeter spectroscopy of the major isotopes of water. Messer J. K., De Lucia Frank C., Helminger Paul. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 105, № 1, 139—155 (англ.)

На новом эксперим. материале (составляющем более 30% известных к настоящему времени данных) по спектрам молекулярного поглощения основных изотопов воды в области частот 500—1100 ГГц, осуществлена коррекция атласа спектральных переходов, молекулярных и спектроскопических постоянных H_2O , HDO и D_2O . Использована уточненная форма тамильтоннана взаимодействия, на основе которого проведена систематизированная обработка известных данных ИК- и микроволновых спектроскопич. исследований структуры вра-

субмилли-
метр. спектр.

ф. 1984, 18, 10

щательных молекулярных переходов основного и первого колебательного состояний. Критически сопоставлены известные результаты разных авторов, обсуждаются вопросы обоснования и достоверности принятой классификации наблюдаемых микроволн. линий и необходимой коррекции экстраполированных модельных данных для улучшения соответствия с используемой схемой энергетич. уровней рассматриваемых изотопов воды. В. И. Л. Библ. 58.

H₂O

1984

19 Б1333. Субмиллиметровая спектроскопия основных изотопов воды. Submillimeter spectroscopy of the major isotopes of water. Messer J. K., De Lucia F. C., Helminger P. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 105, № 1, 139—155 (англ.)

На МВ-спектрометре высокого разрешения в области частот 300—1100 ГГц измерены вращат. спектры основных изотопов воды, H₂O (I), HDO (II) и D₂O (III), в основном и 1-м возбужденном колебательных состояниях. Анализ спектров выполнен в приближении модели асимм. волчка с использованием гамильтониана Уотсона с квартичным, секстичным и октичным центробежным искажением. С учетом ранее выполненных измерений вращательные постоянные II и III в основном состоянии и III в возбужденном ν_2 состоянии, соотв., равны в МГц $M=701931,633(138)$, $462279,013(118)$ и $498675,977(341)$, $B=272912,747(71)$, $218038,411(68)$, и $220008,148(252)$, $C=192055,118(61)$, $145257,995(47)$ и $143591,670(117)$. Для I измерено 7 вращат. переходов в возбужденном ν_2 -состоянии. Приведенные данные позволяют выполнить расчет всех вращат. переходов II и III в основном состоянии вплоть до 1 ТГц.

С. Н. Мурзин

М. П.

Х. 1984, 19,
N 19

(+2)

H₂O

1984

2 Л324. Температурная зависимость линии комбинационного рассеяния обертона валентного колебания связи О—Н жидкой воды. Temperature dependence of the Raman OH-stretching overtone from liquid water. Monosmith W. B., Walrafen G. E. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 2, 669—674 (англ.)

Изучены поляризационные спектры комб. рас. (5500—8000 см⁻¹) жидкой воды при т-ре 20—95° С и возбуждении лазерной линией 488,0 нм мощностью 4,5 Вт. С учетом ангармонизма колебаний молекул H₂O проведен анализ контура и дисперсии степени деполяризации линии комб. рас. обертонов валентных колебаний связи О—Н. Описана процедура разложения сложного контура оберточной линии на 4 составляющие гауссова типа. Определены значения термодинамич. постоянных изолированных молекул H₂O и молекул, участвующих в образовании водородных связей. Идентифицированы компоненты оберточных линий колебаний изолирован-

Di, m. p., dH

ф. 1985, 18. № 2

ных молекул ($\Delta\tilde{\nu}=7030\text{ см}^{-1}$) и тримеров H_2O ($\Delta\tilde{\nu}=6850\text{ см}^{-1}$). Предположено, что линии 6665 и 6160 см^{-1} соответствуют колебаниям связей О—Н молекул H_2O , в которых каждая группа О—Н участвует в образовании водородных связей в тетрамерной структуре. Величина ΔH^0 водородной связи в жидкой H_2O составляет $-2,5\text{ ккал/моль}$. Отмечено подобие контуров и субструктуры линий комб. рас. фундаментальных колебаний и обертонов валентных колебаний связей О—Н молекул H_2O в жидкой фазе. И. В. А.

H_2O

1984

1 Д95. Применение метода Чебышева в неэмпирическом расчете ангармонического потенциала молекулы воды. Морозов В. П., Пинчук В. М., Сорочинская В. Е., Сулименко А. Н. «Ж. структур. химии», 1984, 25, № 4, 133—135

Метод представления полной электронной энергии молекулы как ф-ции межъядерных расстояний в базисе чебышевских ф-ций, развитый ранее для 2-атомных молекул (Безверхняя Г. И., Морозов В. П. «ТЭХ», 1980, 16, 649), применен для описания молекул с тремя колебательными степенями свободы. В качестве примера рассмотрена молекула воды. Значения электронной энергии молекулы воды получены неэмпирич. расчетом в приближении ССП МО ЛКАО с использованием базиса из гауссовских ф-ций. Приводится описание про-

расчет

ф. 1985, 18, N 1.

цедуры построения сетки в пространстве колебательных координат. Значения электронной энергии молекулы воды в 23 точках в пространстве колебательных координат приведены в таблице. С использованием этих значений определены коэф. ангармонич. потенциала молекулы воды. Отмечается, что согласие между полученными и известными значениями этих коэф. является вполне удовлетворительным.

В. А. Морозов

H₂O

1984

Mukhopadhyay A.K.,
Mukherjee N.G.

расчет,
 ΔH , ξ_e ;

Z. Phys. Chem., 1984,
265, N 2, 344-350.

(ср. CH₄; III)

H_2O

от. 20 661

1984

10 B1015. Приближенные однозначные представления многозначных поверхностей энергии. Approximate single-valued representations of multivalued potential energy surfaces. Murrell J. N., Carter S. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 21, 4887—4891 (англ.)

Предложен эффективный метод построения приближенных однозначных представлений Пв потенциальной энергии, для к-рых каждому диссоциац. пределу отвечает лишь один набор молек. состояний. Метод применен к построению Пв потенциальной энергии основного состояния молекулы воды. При этом учтено существование лишь двух диссоциац. пределов: $H_2(x^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$ и $OH(X^2\Pi) + H(^2S)$. Проведена оптимизация параметров полученной Пв с целью воспроизведения колебат. частот в молекулах H_2O и D_2O . На примере молекулы H_2O_2 показано, что развитый подход м. б. применен к построению приближенных однозначных представлений Пв потенциальной энергии четырехатомных молекул.

В. Б. Павлов-Веревкин

поверхность
потенциальной
энергии

(4) 

Х. 1985, 19, № 10

D_2O

№20

1984

17 Б1095. Определение равновесной структуры с помощью изотопических разностей r_z — структур. Модификация метода зависимости от масс и его применение к молекулам H_2O , H_2CO , H_2CS . Estimation of equilibrium structure by use of isotopic differences in the r_z structure: modification of the mass dependence method and application to H_2O , H_2CO , and H_2CS . Nakata Munetaka, Kuchitsu Kozo, Mills I. M. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 3, 344—348 (англ.)

Рассмотрена зависимость параметров геометрич. конфигурации ядер молекулы от типа изотопич. замещения при определении структурных параметров по данным о моментах инерции (r_z -структура) модифицированным методом Уотсона зависимости от масс. С помощью известных соотношений между параметрами равновесной конфигурации ядер и параметрами r_z -структуры показано, что по параметрам r_z -структуры для системы изотопомеров можно определить равновес-

геометрич.
структура,

М. П.

(12) ☒

X. 1984, 19, N 17

ную конфигурацию ядер. Предлагаемые теорет. выражения позволяют по разностям параметров r_2 -структур изотопомеров определить равновесные структурные параметры двухатомных, трехатомных и простых четырехатомных молекул. Упомянутые выражения получены с помощью линеаризации, однако высказано мнение, что гармонич. и ангармонич. поправки при расчете изотопич. разностей могут компенсироваться. Развиваемый метод детально изучен на примере молекул H_2O , H_2CO , H_2CS . В. И. Пупышев

H₂O

011. 20598

1984

9 Б1053. Расчет колебательно-вращательных спектров воды с помощью моделей «частицы на концентрических сферах». I. Основное валентное колебательное состояние. Calculation of rovibrational spectra of water by means of particles-onconcentric-spheres models. I. Ground stretching vibrational state. Natanson Gregory A., Ezra Gregory S., Delgado-Barrio Gerardo, Berry R. Stephen. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 8, 3400—3406 (англ.)

Предложен метод расчета частот деф. кол. и вращат. структуры основного и возбужденных деформационных состояний молекулы воды, который состоит в рассмотрении движения двух атомов водорода по сфере фиксированного радиуса вокруг атома кислорода. Радиус сферы и массы частиц являются эффективными параметрами. Для различных потенциалов, описывающих взаимодействие атомов в молекуле воды, проведено сравнение расчетов в рамках предложенного метода и нежесткой деформационно-вращательной модели Банкера и др. Б. И. Жилинский

21;

X. 1985, 19, № 9

H_2O

1984

13 Б1051. О квантовой теории валентности и химической связи с точки зрения неэмпирических расчетов. On the quantum theory of valence and bonding from the ab initio standpoint. Natiello Mario A., Medrano Jorge A. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 2, 180—182 (англ.)

На основе расчетов неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО молекул H_2O , CO , CH_4 , C_6H_6 проведена оценка анизотропии атомов L_A , валентностей V_A и степеней связывания B_{AB} [Armstrong D. R., Perkins P. G., Stewart J. J. P. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, 838] в базисах ОСТ-3 ГФ, 4—31 ГФ; двухэкспонентном, а также в двухэкспонентном, дополненном одной поляризац. ф-цией на каждом атоме. Рассчитанные величины изменяются немонотонно с расширением базиса. Обсуждена возможность использования рассмотренной методики для анализа природы связей в молекулах с помощью неэмпирич. расчетов. О. Гриценко

расчет

✱
(73)

х. 1984, 19, № 13

H₂O

1984

7 Д79. О квантовой теории валентности и связи с неэмпирической точки зрения. On the quantum theory of valence and bonding from the ab initio standpoint. Natiello Mario A., Medrano Jorge A. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 2, 180—182 (англ.)

Метод определения кратности и анизотропии химич. связи и валентности атомов в молекулах исходя из неэмпирически рассчитанных волн. ф-ций (Armstrong D. R., et al. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, 838) применен к молекулам H_2O , CO , CH_4 и C_6H_6 . Проведено сравнение результатов, полученных с различными базисными наборами сгруппированных гауссовых ф-ций: ОСТ-ЗГФ, 4-31ГФ, двухэкспонентным Хузина—Даннинга (ХД), ХД с поляризац. ф-циями (ХДП). При использовании базиса ОСТ-ЗГФ величины кратностей связей и валентности близки к классическим, однако при расширении базиса они значительно и немонотонно изменяются. Отмечено, что валентность атома Н, согласно расчетам в базисе ХДП, значительно превышает единицу.

А. В. Зайцевский

теор. расчет

⊗ (+3)

ор. 1984, 18, № 7

H₂O

1984

Nguyen T. T., Raychowdhury P. N., et al.

J. Comput. Chem., 1984;
5, N6, 640-649.

(see MF; III)

слож-
ная,
парем

H₂O Okno Koichi, Marada 1984
Yoshiya.

Local Density Approximat.
Quantum Chem. and Solid

Фомоз. State Phys. Proc. Simp., Copen-
снекмп hagen, 10-12 June, 1984.
New York; London, 1984, 761-
-770.

(see NH₃; III)

H₂O

От. 18931

1984

Влияние
давления
на
структ.
вооружен.
сферы

Pálinkás G., Bopp P.,
et al.,

Z. Naturforsch., 1984,
A39, N2, 179-185.

H₂O

Вм. 18642 1984

7 Д113. Расчеты методом МСФ-КВ как приближение к пределу полного КВ. Состояние X^1A_1 молекулы воды в двухэкспонентном базисе. Approaching the full CI limit with MRD CI calculations: the X^1A_1 state of water with a double-zeta basis. Phillips Robin A., Buenker Robert J., Bruna Pablo J., Peyerimhoff Sigrid D. «Chem. Phys.», 1984, 84, № 1, 11—19 (англ.)

расчет

С целью разработки метода оценки полной корреляционной энергии молекулярных систем выполнена серия расчетов электронной структуры молекулы воды для трех значений межатомных расстояний O—H методом одно- и двукратновозбужденных конфигураций из нескольких исходных конфигураций (МСФ-КВ) при постоянно увеличивающемся числе n (ИК) исходных конфигураций (n (ИК) = 1÷50). Расчеты проводились в том же двухэкспонентном базисе, в котором выполнены

ср. 1984, 18, № 7

«эталонные» расчеты Харрисона — Хэнди с полным КВ. Изучены результаты введения трех различных поправок для оценки энергии полного КЕ. Показано, что расчеты методом КВНИК, в которых полное число учитываемых конфигураций составляет не более 12—15 000, дают 99,7% полной корреляционной энергии. Отмечается, что основной способ улучшения результатов расчетов методом КВ — расширение атомного базиса при сохранении умеренного числа n (ИК). В. И. Барановский

H₂O

Дм. 18642

1984

12 Б1021. Приближение к пределу полного КВ в расчетах КВ—НИК. Состояние X^1A_1 молекулы воды с двухэкспонентным базисом. Approaching the full CI limit with MRD CI calculations: the X^1A_1 state of water with a double-zeta basis. Phillips Robin A., Bunker Robert J., Bruna Pablo J., Peyerimhoff Sigrid D. «Chem. Phys.», 1984, 84, № 1, 11—19 (англ.)

Методами конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям (КВ—НИК) с отбором и экстраполяцией по энергии рассчитаны значения полной энергии молекулы воды для геометрич. конфигураций с равновесным валентным углом и межъядерными расстояниями O—H, равными $1,0 R_e$, $1,5 R_e$, $2,0 R_e$, где R_e — равновесное расстояние. Использован двухэкспонентный набор орбиталей гауссова типа Хузинаги—Данинга (такой же, как и в расчетах Харрисона и Хэнди по методу полного КВ, с

расчет м.а.

X. 1984, 19, 412

результатами к-рых сопоставлены данные вычисления). Для учета высших возбуждений рассмотрены три различные поправки Давидсона, к-рые привели к практически неразличимым результатам. Число исходных конфигураций (ИК) варьировалось от 1 до 50, что позволило проследить экстраполяц. зависимости. Найдено, что для равновесной геометрии точки с разным числом ИК расположены на прямых линиях (разных или двух случаев: КВ—НИК и КВ—НИК с поправками на высшие возбуждения). При этом практически были воспроизведены результаты полного КВ, но с числом конфигурац. функций (13—15 тысяч), составляющим всего 5% от набора функций полного КВ. При удалении от равновесного межъядерного расстояния О—Н экстраполяц. зависимости становятся менее выраженными.

А. В. Немухин

H₂O

1984

спектр

8 Б1053: Одномерное приближение для эффективного вращательного гамильтониана. Основное состояние молекулы воды. One-dimensional approximation of the effective rotational hamiltonian. Ground state of water molecule. Polyansky O. L., Starukhina L. G. «Proc. 8th Int. Conf. High Resolut. Infrared Spectrosc., Liblice near Prague, Sept. 3—7, 1984. Progr. Sess.: Abstr. Pap.» Prague, s. a., 70 (англ.)

Получены сходящиеся разложения для одномерных приближений к эффективному вращательному оператору для молекул типа асимм. волчка. Полученные операторы использованы для описания вращательных уровней основного колебательного состояния молекулы воды вплоть до $J=35$, $K=20$. Б. И. Жилинский

X. 1985, 19, N 8

H₂O

1984

Rao C.N.R., Kulkarni
G.V., et al.

расчёт
комер.,
структ.,
Do;

J. Mol. Struct., 1984,
108, n 1-2, Suppl.:
„Theochem“, 17, n 1-2,
113-119.

● (см. O₂; III)

H_2O

1984

12 Д80. Потенциальная функция локальных колебаний для молекулы воды. A local mode potential function for the water molecule. Reimers J. R., Watts R. O. «Mol. Phys.», 1984, 52, № 2, 357—381 (англ.)

Вариационным методом с использованием модели локальных колебаний и потенц. ф-ций Морзе выполнен расчет энергии и волн. ф-ций колебательных состояний ниже $20\,000\text{ см}^{-1}$ молекул H_2O , HDO и D_2O . Показано, что модель локальных колебаний с четырехпараметрической потенц. поверхностью удовлетворительно описывает эксперим. данные по энергии первых 56 колебательных уровней при использовании базиса, состоящего из 120 волн. ф-ций. В то же время для удовлетворительного описания первых 20 уровней в рамках модели норм. координат требуется базис из 680 волн. ф-ций. Вычислены также эффективные значения вращательных постоянных и энергии вращательных уровней с $J \leq 2$ колебательных состояний с возбуждением до 5 колебательных квантов, а также матричные элементы дипольного момента колебательных переходов. Получено хорошее согласие с эксперим. данными.

М. Р. Алиев

расчет V_i ,
М. Р.

ф. 1984, 18, ⁽⁺²⁾
N 12

H_2O

Om. 20 231

1984

Reimers J.R., Watts R.O.

ИК спектр,
поверхность
платины.
Жерниш

Chem. Phys., 1984,
91, N2, 201-223.

H_2O

ОМ- 21899

1984

22 Б1090. Потенциальная функция локальных колебаний молекулы воды. A local mode potential function for the water molecule. Reimers J. R., Watts R. O. «Mol. Phys.», 1984, 52, № 2, 357—381 (англ.)

Метод локальных колебаний применен к описанию колебат.-вращат. состояний молекулы воды при учете как вал., так и деф. колебаний. Колебат.-вращат. гамильтониан записан в локальных линейаризованных координатах. Потенциальная ф-ция представлена в виде четырехпараметрич. суммы Пт Морзе по всем координатам. Параметры Пт определены из сравнения рассчитанных энергий колебат. переходов с 56 экспериментально известными величинами для H_2O , D_2O , HDO . Собственные значения и собственные ф-ции колебат.-вращат. гамильтониана найдены вариацион. методом в базисе произведений ф-ций осцилляторов Морзе и сим-

потенц.
ф-ция

х. 1984, 19, № 22

метризованных вращат. ф-ций. Продемонстрирована хорошая сходимость использованных разложений. Найдены энергии колебательно-вращательных состояний с $I=0, 1$ и 2 и с не более чем пятиквантовым возбуждением колебаний. Получено хорошее согласие между рассчитанными и эксперим. энергиями. Определены средние значения ряда физ. величин (геометрич. параметры, дипольные моменты и т. д.) в различных колебат. состояниях.

Б. И. Жилинский

H₂O

CM-21899

1984

[101: 60428] A local mode potential function for the water molecule. Reimers, J. R.; Watts, R. O. (Res. Sch. Phys. Sci., Aust. Natl. Univ., Canberra, Australia). *Mol. Phys.* 1984, 52(2), 357-81 (Eng). The mol. rotation-vibration Hamiltonian is written in local coordinates, and a variational technique for calcg. accurate eigenfunctions and eigenvalues is described. The local mode approach is rapidly convergent, and no more difficult to apply than the normal mode method. A simple 4-parameter Morse potential function is fitted to 56 vibrational levels of H₂O, HDO and D₂O, and used to predict all rovibrational levels of up to 5 vibrational quanta with $J = 0, 1$ and 2. The agreement between calcd. and obsd. frequencies is remarkably good for a model contg. so few empirical parameters.

no metils.

gs-ue

(+2) 1X
C.A. 1984, 101, N 8

H₂O

1984

Rinaldi D., Ruiz Lopez
M. F., et al.

Vi, u.n., J. chim. phys. et phys.
cur. chim. biol., 1984, 81, NS,
noeu. 295-301.

(cur. CO; III)

H_2O

1984

24 Б1087. Расчеты молекулярных электростатических потенциалов методом $X\alpha$. Метод и его применение к воде и формамиду. Molecular electrostatic potentials from $X\alpha$ calculations. Method and application to water and formamide. Roch Michel, Weber Jacques, Coursot Annick, Penigault Edouard, Daul Claude. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 109, № 6, 544—549 (англ.)

С использованием волновых функций метода ССП- $X\alpha$ рассеянных волн ($X\alpha$ -РВ) предложен метод вычисления молекулярного электростатич. потенциала (МЭП). Метод основан на отнесении межсферной зарядовой плотности молекулы к каждому из атомов и последующим представлении полного МЭП в виде суммы одно-центровых потенциалов. Метод применен для расчетов МЭП молекул воды и формамида. Для сравнения те же самые МЭП, а также сродство к протону и координаты центров протонирования молекул воды и формамида рассчитаны методом ССП МО ЛКАО в различ-

расчет E;

⊗
④

X. 1984, 19, № 24

H^+CONH_2

ных базисах сгруппированных гауссовых функций (ГФ): ОСТ—3 ГФ, 4—31 ГФ, 6—31 ГФ и 6—31** ГФ. Показано, что эквипотенциальные поверхности МЭП, рассчитанные в приближениях $X\alpha$ -РВ и ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ—3 ГФ и 4—31 ГФ близки по форме и величинам. Сделан вывод, что приближение muffin—tin для Pt в методе $X\alpha$ -РВ слабо влияет на вычисляемые молек. электронные плотности, что позволяет использовать МЭП, рассчитанные в рамках метода $X\alpha$ -РВ, для качеств. анализа р-ционной способности координац. соединений.

И. А. Тополь



H₂O

от

20 209

1984

3 Б1076. Проверка адиабатического приближения для колебательных энергий H₂O. A test of the adiabatic approximation for vibrational energies of H₂O. Romanowski Hubert, Bowman Joel M. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 110, № 3, 235—239 (англ.)

В рамках адиабатич. приближения решена колебательная задача для молекулы H₂O. Рассмотрение вал. кол. проведено при ~~фиксированных~~ значениях деф. координаты. Потенциал для деф. колебаний построен из решений задачи для вал. кол. с учетом диагональной адиабатич. поправки. Полученные результаты сравнены с результатами решения колебательной задачи в приближении ССП с последующим учетом конфигурац. взаимодействия. Различия между энергиями состояний, найденными в адиабатич. приближении и в вариационном расчете для 22 низших колебательных состояний составляют от 1 до 15 см⁻¹. Б. И. Жилинский

расчет E, м.п.)

X. 1985, 19, №3.

H₂O

От. 20 209 1984

3 Д74. Испытание адиабатического приближения для расчета колебательной энергии молекулы H₂O. A test of the adiabatic approximation for vibrational energies of H₂O. Romanowski Hubert, Bowman Joel M. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 110, № 3, 235—239 (англ.)

Адиабатическая колебательная модель трехатомной молекулы, в которой два валентных колебания рассматриваются совместно при различных значениях норм. координаты деформационного колебания, а затем решается уравнение Шрёдингера для деформационного колебания, применена для вычисления энергии колебательных уровней ($\leq 17\,000\text{ см}^{-1}$) молекулы воды. При расчете использован квартичный ангармонич. потенциал, полученный неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО. Результаты сопоставлены с результатами расчетов по неадиабатич. модели, в которой все три колебания рассматриваются совместно. Расхождение между результатами двух расчетов не превышает 15 см^{-1} .
М. Р. Алиев

расчет М.Р.
Е

фр, 1985, 18, №3

H₂O

1984

Rinaldi D., Riviz Lopez

M.F., Rivail J.L.

Мемог
парема
сеновех
ноет.

J. Chim. Phys. et Phys. -
- Chim. Biol., 1984, 81, N5,
295-301.

(с. мемог парема с.н. ноет. сн; III)

H_2O

DM-19848

1984

19848

расчет

1 Д101. Определение молекулярных электростатических потенциалов по данным расчетов методом X_α и их применение к воде и формамиду. Molecular electrostatic potentials from X_α calculations. Method and application to water and formamide. Roch Michel, Weber Jacques, Goursoy Annick, Penigault Edouard, Daul Claude. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 109, № 6, 544—549 (англ.)

Предложен метод расчета молекулярных электростатич. потенциалов (МЭП) по волн. ф-циям метода X_α рассеянных волн, заключающийся в использовании разложения внутрисферных зарядов по схеме Карплуса, что приводит к МО, представленным в виде одноцентровых разложений, и введения приближения типа приближения нулевого диффер. перекрывания. Рассчитанные МЭП для H_2O и формамида хорошо согласуются с полученными из данных неэмпирич. расчетов в разных базах, что позволяет рассчитывать на использование МЭП для обсуждения реакционной способности координационных соединений. Библ. 38.

В. Л. Л.

см.

ф. 1985, 18, № 1.



1) формамед HCONH_2

H₂O

1984

Schäfer Eckhard,
Saykally Richard J.

n. n.,
vi;

J. Chem. Phys., 1984, 80,
N6, 2973-2974.

●
(ces. M₂ F⁺; III)

H₂O

1984

11 Д33. Неэмпирический расчет фундаментальных частот H₂O. Ab initio calculation for the fundamental frequencies of H₂O. Sexton G. J., Handy N. C. «Mol. Phys.», 1984, 51, № 6, 1321—1330 (англ.)

Обсуждена проблема выбора наиболее эффективных методов неэмпирич. расчета колебательных частот трехатомных молекул. Предложен способ выбора точек для расчета потенц. ф-ции и вида потенциала для аппроксимации рассчитанных точек методом наименьших квадратов. Обсуждена точность, которая может быть достигнута при использовании различных методов расчета электронных ф-ций. Метод расчета частот продемонстрирован на примере молекулы воды, для которой использована потенц. поверхность, найденная многоконфигурационным методом ССП с последующим учетом конфигурационного взаимодействия. Колебательные уровни энергии найдены вариационным методом. Отличие рассчитанных фундаментальных частот от экспериментальных для H₂O составляет 28 см⁻¹ для ν_1 , 10 см⁻¹ для ν_2 и 4 см⁻¹ для ν_3 . Библ. 25. Е. А. Ж.

ν_i , ab initio
расчет

ср. 1984, 18, № 11

H_2O

1984

20 Б1081. Неэмпирический расчет фундаментальных частот молекулы H_2O . Ab initio calculation for the fundamental frequencies of H_2O . Sexton G. J., Handy N. C. «Mol. Phys.», 1984, 51, № 6, 1321—1330 (англ.)

На примере молекулы воды рассмотрена проблема точного неэмпирич. расчета фундаментальных частот колебаний трехатомной молекулы. Обсужден оптим. выбор точек на Пв потенциальной энергии (ППЭ) молекулы, аналитич. аппроксимация ППЭ, необходимая точность решения электронной задачи, эффективность аналитич. вычисления производных энергии по координатам ядер. ППЭ H_2O рассчитана методом КВ с учетом всех одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Последние получены методом ССП в полном пространстве активных орбиталей. В отдельных случаях включали поправки по Дэвидсону для учета высших возбуждений. Сопоставлены два одноэлектронных базиса, по кач-ву лучшие, чем трехэкспонентные, и два варианта выбора активного пространства: 6 и 8 активных МО. Используются также результаты расчетов ППЭ методами ССП,

расчет

X. 1984, 19,
N 20

КВ и МК ССП+КВ, взятые из лит-ры. Решение колебательной задачи проведено вариационным методом в базисе из произведений собственных функций трех гармонических осцилляторов, соотв. нормальным координатам молекулы. Рекомендовано использовать равномерную сетку точек ППЭ с шагом, равным $1/3-1/4$ значения средней квадратичной амплитуды соотв. координаты в нулевом колебательном состоянии молекулы. Для H_2O достаточно 35 таких точек вблизи минимума. Информация о градиентах позволяет сократить количество точек не более чем в два раза. Поскольку время, затрачиваемое на одну точку, при вычислении градиентов возрастает по меньшей мере в 2 раза, использование градиентов в случае H_2O не уменьшает расчетов. Из двух рассмотренных аналитических потенциалов — степенных рядов типа Данхэма и типа Саймонса—Парра—Финлана — второй дает значительно лучшие результаты. Подчеркнута необходимость тщательного подбора одно- и многоэлектронных базисов. Расчеты в наиболее полном базисе привели к частотам фундаментальных переходов, отличающимся от экспериментальных всего на 28, 10 и 4 cm^{-1} для деф., вал. симм. и антисимм. колебаний соответственно.

В. Г. Соломоник

H₂O

1984

[100: 200005a Ab initio calculation for the fundamental frequencies of water. Sexton, G. J.; Handy, N. C. (Univ. Chem. Lab., Cambridge, UK CB2 1EW). *Mol. Phys.* 1984, 51(6), 1321-30 (Eng). The question of the best method to det. frequencies of triat. mols. by entirely ab initio methods is discussed, with ref. to H₂O. MCSCF-CI calcns. are reported at selected geometries, and were used to generate a potential surface from which the vibrational energies were calcd. by a variational method. The calcd. fundamental frequencies are in error by 28 cm⁻¹ (bend), and 10 cm⁻¹ and 4 cm⁻¹ (sym. and asym. stretch).

vi, ab initio
pccm

c.A. 1984, 100, N 24

H₂O

1984

Skellady D. D., Nguyen T. T.,
et al.

u.n.

J. Comput. Chem., 1984,
5, N 6, 640-649.

(Cor. HF; III)

H₂O

1984

8 Л216. Разрешенное по вращательным состояниям
выстраивание фотофрагментов и динамика диссоциации
H₂O и D₂O. Rotationally resolved photofragment align-
ment and dissociation dynamics in H₂O and D₂O. Si-
mons John P., Smith Andrew J., Dixon Ri-
chard N. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1984, Pt 2,
80, № 11, 1489—1501 (англ.)

С разрешением $\leq 0,026$ нм измерены поляризацион-
ные спектры флуоресценции радикалов — фотофрагмен-
тов OH и OD (A→X), образующихся при фотодиссоциа-
ции H₂O и D₂O при давлении паров 27—33 Па излуче-
нием атомарных резонансных линий 130,4 (O),
129,5 (Xe), 123,6 (Kr) и 121,6 (H) нм. Рассчитаны рас-
пределения OH и OD по вращательным уровням (N)'
состояния A²Σ⁺, v'=0 и определены зависимости вы-
страивания фотофрагментов от N'. Установлено, что вра-
щательное выстраивание фотофрагментов максимально

Vi

(4)

ср. 1985, 18, № 8

D₂O

для уровней со значениями N' , близкими к пределу, определяемому энергией поглощенного кванта. Заселенность более высоких уровней фотофрагментов, а также их выстраивание резко уменьшаются с ростом N' . На основе полученных данных обсужден вклад в фотодиссоциацию H_2O и D_2O возбужденных состояний $\tilde{B}^1A_1$, $\tilde{C}^1B_1$ и $\tilde{D}^1A_1$. Библ. 39. Резюме



H₂O

1984

Spiridonov V.P., Lyutsa-
rev V.S., Butayev B.S.

7, 2;

Chem. Phys. Lett.,
1984, 110, N1, 32-39.

(see CO₂; III)

H₂O

1984

102: 35516z Calculation of the dependence of sextic constants of a water molecule on the quantum number v_2 . Starikov, V. I.; Makhancheev, B. N.; Tyuterev, V. G. (Inst. Opt. Atmos., Tomsk, USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 1984, 27(9), 75-80 (Russ). The dependence of sextic consts. of centrifugal distortion of a H₂O mol. on the v_2 quant. no. was calcd. using the earlier (S. and T., 1979) proposed technique. The results explain quant. the exptl. obsd. anomalous dependence of these consts. on the ν_2 bending vibration mode.

ресторан.
изготовление
расчетных.

C.A. 1985, 102, N 4.

H_2O

1984

2 Д61. Вычисление зависимости секстичных постоянных молекулы H_2O от квантового числа ν_2 . Стариков В. И., Маханчеев Б. Н., Тюттерев Вл. Г. «Изв. вузов. Физ.», 1984, 27, № 9, 75—80

В работе дано количественное и качеств. объяснение аномально сильной зависимости некоторых секстичных постоянных центробежного искажения молекулы H_2O от изгибной колебательной моды ν_2 . ← Резюме

расчет М. П.,
 ν_2 ,

ф. 1985, 18, N2.

H_2O

1984

5 Б1230. Изотопический сдвиг вращательной структуры уровней изгибных состояний в молекулах H_2O^x ($x=16, 17, 18$). Стариков В. И., Тютюрев В. Л. Г. «Изв. вузов. Физ.», 1984, 27, № 9, 80—84

Получены аналитич. соотношения, определяющие изотопич. сдвиг вращательных уровней $(0v_20)$ состояний молекул H_2O^x ($x=16, 17, 18$). Теоретически предсказаны вращательные уровни основного состояния молекул H_2O^{17} и H_2O^{18} с высокими значениями квантовых чисел I и K_a . Резюме

спектр

X. 1985, 19, N 5

H_2O

1984

2 Д62. Изотопический сдвиг вращательной структуры уровней изгибных состояний в молекулах H_2^xO ($x=16, 17, 18$). Стариков В. И., Тюттерев В. Л. Г. «Изв. вузов. Физ.», 1984, 27, № 9, 80—84

В работе получены аналитич. соотношения, определяющие изотопич. сдвиг вращательных уровней $(0v_20)$ состояний молекул H_2^xO ($x=16, 17, 18$). Теоретически предсказаны вращательные уровни основного состояния молекул $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ с высокими значениями квантовых чисел J и K_a .

Резюме

М.П., &c)

Ф. 1985, 18, № 2.

H_2O^x

1984

$x = 16, 17, 18$

/ 102: 35517a Isotopic shift in the rotational structure of bending state levels in H_2^xO molecules ($x = 16, 17, 18$). Starikov, V. I.; Tyuterev, V. G. (Inst. Opt. Atmos., Tomsk, USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 1984, 27(9), 80-4 (Russ). Anal. equations, describing the O isotope shift of rotational structure of $0\nu_20$ states in H_2^xO ($x = 16-18$) were derived. Good agreement was found between the available exptl. ground-state rotational levels of $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ with high values of the J and K_a quantum nos. and the levels calcd. using these equations from the data available for $H_2^{16}O$.

Грайсман
Уростел

C. A. 1985, 102, N4.

H₂O

[От 18247]

1984

расчет
м.п.

5 Д71. Влияние деформационного колебания на вращение и параметры центробежного искажения молекул XY₂. Применение к молекулам воды. Effect of bending vibration on rotation and centrifugal distortion parameters of XY₂ molecules. Application to the water molecule. Starikov V. I., Makhanchev B. I., Tyuterev V. I. G. «J. Phys. Lett.» (Fr.), 1984, 45, № 1, 11—15 (англ.; рез. фр.)

Рассчитаны параметры, описывающие центробежное искажение в эффективном вращательном гамильтониане молекулы H₂O. Обсуждается аномальная зависимость этих параметров как ф-ций квантового номера деформационного колебания H₂O.

фр. 1984, 18, № 5

H₂O

Om. 18247

1984

100: 76448f Effect of bending vibration on rotation and centrifugal distortion parameters of XY₂ molecules. Application to the water molecule. Starikov, V. I.; Makhanchejev, B. I.; Tyuterev, V. G. (Inst. Atmos. Opt., 634055 Tomsk, USSR). *J. Phys., Lett.* 1984, 45(1), 11-15 (Eng). The calcn. of the anomalous behavior of rotation and centrifugal distortion parameters of H₂O mol. with a Lorentz + quadratic zero-order potential is presented. Particular cases of general giving the dependence of these parameters with respect to the quantum no. ν_2 assocd. with the bending vibration are discussed.

Францман. и
Цермпер.
нет., атоманни

c. A. 1984, 100, N 10

№20

1984

4 Л136. Новые изотопические соотношения для центробежных постоянных основного состояния симметрично замещенных изотопов H_2O . Стариков В. И., Тютеров В. Л. Г. «Оптика и спектроскопия», 1984, 57, № 4, 763—765

Обсуждена проблема вычисления вращат. уровней основного состояния молекулы воды и ее изотопич. аналогов при высоких значениях квантовых чисел J и K_a . В предложенном авторами ранее модельном вращательном гамильтониане («Опт. и спектр», 1982, 53, 564), содержащем вместо традиционного разложения по степеням оператора $\hat{J}_z$ некоторую функциональную зависимость от $\hat{J}_z$ (производящую ф-цию), найдена связь коэффициентов разложения при $\hat{J}_z^{2l+2}$, $l=2-6$ и параметров производящей ф-ции. Проведены численные расчеты для пяти симметричных изотопзамещенных молекул воды.

Е. П. Смирнов

М-П.

ф. 1985, 18, №4.

H₂O

1984

/ 102: 35515y New isotopic relations for centrifugal constants of the ground state of symmetrically substituted water isotopes. Starikov, V. I.; Tyuterev, V. G. (USSR). *Opt. Spektrosk.* 1984, 57(4), 763-5 (Russ). Investigation of the isotopic dependence of product functions of the type $F(Zj_z)$ (S., T., 1982) gave isotopic relations for light-order centrifugal consts. H_k , L_k , P_k , Q_k , and R_k of a sym. substitute water mols. $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, D_2O , and T_2O . The isotope ratio for the parameter Z , $Z = 1/\mu \xi$ ($\mu = 2m_H m_O / (2m_H + m_O)$ -reduced mol. mass, ξ -isotropically invariant parameter) can be used for solving the reverse spectroscopic problem for these mols.

почт. пример -
белл. параметр

(42) ☒

C. A. 1985, 102, N4.

H_2O

1984

5 Б1064. Новые изотопические соотношения для центробежных постоянных основного состояния симметрично замещенных изотопов H_2O . Стариков В. И., Тютеров В. Л. Г. «Оптика и спектроскопия», 1984, 57, № 4, 763—765.

Исследованы нестепенные представления для эффективных вращательных гамильтонианов, предложенные авторами ранее («J. Mol. Spectrosc.», 1982, 95, 286). Найдена изотопич. зависимость входящих в эти гамильтонианы производящих функций, к-рая использована для описания вращат. структуры уровней основного состояния молекулы H_2O^{16} и ее симметрично замещ.

изотопов H_2O^{17} , H_2O^{18} , D_2O^{16} и T_2O^{16} . Полученная зависимость м. б. использована для вывода новых изотопич. соотношений между постоянными центробежного искажения высоких порядков в феноменологич. эффективных вращат. гамильтонианах, записанных в виде степенных разложений.

Б. И. Жилинский

м. л., расчит

Х. 1985, 19, N 5

H₂O

1984

Tanaka Kiyoshi, Teras-
hima Midemi.

et. al.

Chem. Phys. Lett., 1984,
106, N 6, 558-562.

( cell. H₂; III)

H_2O

1984

18 Б1088. Контрольные данные для расчетов нормальных координат. Test data for normal coordinate calculations. Tasumi M., Nakata M., Durig J. R., Jones R. N., Schutte C. J. H., Zerbi G. «Pure and Appl. Chem.», 1985, 57, № 1: Int. Conf. Chem. Thermodyn. and 39th Calorym. Conf., Hamilton, 13—17 Aug., 1984, 121—147 (англ.)

Приведены входные данные и результаты расчетов для проверки программ решения колебат. в гармонич. приближении задачи. Для четырех молекул H_2O , CH_4 , CH_3CN и Cl_2CCN_2 даны F - и G -матрицы, собственные вектора, частоты нормальных колебаний, собственные значения, распределения потенциальной энергии, якобианы.

Б. И. Жилинский

расчет М. П.

(+3) 17

X. 1985, 19, N 18.

H₂O

От. 18.922 1984

9 Д50. Потенциалы, связанные с изгибанием молекулы H₂O в основном и первых шести синглетных возбужденных состояниях. Bending potentials for H₂O in the ground and the first six singlet excited states. Theodorakopoulos Giannoula, Petsalakis Ioannis D., Buenker Robert J., Peyerimhoff Sigrid D. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 3, 253—257 (англ.)

Методом КВ с несколькими (4—8) базисными конфигурациями в расширенном гауссовом базисе рассчитана поверхность потенц. энергии молекулы H₂O в основном и шести низших синглетных состояниях возбужденных для $\angle \text{НОН} = 80-180^\circ$ и $R(\text{О—Н}) = 1,78-2,50$ ат. ед.. Минимум полной энергии для состояний 1B_2 и $\tilde{B}^1A_1$ наблюдается при линейной геометрии молекулы, а для состояний $\tilde{A}^1B_1$, 1A_2 , $\tilde{C}^1B_1$, и $\tilde{D}^1A_1$ равновесными являются структуры с углом НОН не намного большим, чем у основного состояния. В. И. Барановский

геометр.,
структура,
ε;

фр. 1984, 18, 19

H_2O .

Дм. 18922

1984

7 Д53. Деформационные потенциалы для H_2O в основном и первых шести синглетных возбужденных состояниях. Bending potentials for H_2O in the ground and the first six singlet excited states. Theodorakopoulos Giannoula, Petsalakis Ioannis D., Buenker Robert J., Peyerimhoff Sigrid D. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 3, 253—257 (англ.).

потенц. крив.
расчет

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом взаимодействия большого числа конфигураций рассчитаны деформационные потенц. кривые (ПК) (углы от 70 до 179,8°) для основного и 6 низших синглетных возбужденных состояний H_2O . Для различных фиксированных углов рассчитаны ПК как ф-ции длин связей в интервале 1,78—2,15 ат. ед. Показано, что при диссоциации H_2O на $H(^2S) + OH(A^2\Sigma^+)$ в случае однофо-

ор. 1984, 18, № 7

нонного возбуждения возможными путями является возбуждение в состояния $\tilde{C}^1B_1$ и $\tilde{D}^1A_1$ с последующим взаимодействием с состоянием $\tilde{B}^1A_1$, а также прямое возбуждение в состояние $\tilde{B}^1A_1$, а состояние 1B_2 в этом процессе, по-видимому, не участвует. В случае двухфотонного процесса может быть достигнуто первое состояние 1A_2 , а пересечение его ПК с ПК для состояния $\tilde{B}^1A_1$ согласуется с эксперим. данными вращательных спектров для $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$. В. Л. Лебедев

H₂O

Толмачёв В.И.,

1984

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
к ф.-м. наук, Томск, 1984.

Прецизионные методы интерпре-
тации и предсказания коле-
бательно-вращательных спектров
молекулы воды асимметри-
чного волчка.

H₂O

1984

(V_{rot.})

102: 120112j Calculation of rotational barriers in pure water. Toryanik, A. I.; Borodaevskaya, V. V. (Donetsk. Univ., Donetsk, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1984, 25(6), 71-4 (Russ). The rotational barriers, U , of H₂O in tetrahedral environment were calcd. for 2 intermol. potential functions for the cases of ordered and disordered structure. The change in U during disordering relates well with the activation energy of self-diffusion with increasing temp. The orientational structure plays the main role in kinetic processes in H₂O and aq. systems.

C. A. 1985, 102, N 14.

H_2O

От. 20762 1984

4 Л159. Обратная ангармоническая колебательно-вращательная задача с восстановлением собственных значений гамильтониана. Anharmonic vibration—rotation inverse problem with reconstruction of Hamiltonian terms. Tsaiue A. Ja., Golovko V. F. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 108, № 1, 82—98 (англ.)

Получены выражения для энергии колебательных состояний молекул типа H_2O , позволяющие решать обратную задачу восстановления силового поля. Считается, что силовое поле молекул не зависит от их изотопного состава. Исходя из известных геометрич. характеристик, наблюдаемых значений частот колебательных переходов и эффективных вращательных постоянных молекулы воды и ее дейтерозамещенных рассчитаны собств. значения колебательного гамильтониана этих молекул и константы ангармонич. силового поля. Найденные параметры силового поля приводят к хорошему согласию теоретич. и эксперим. значений колебательных частот и вращательных постоянных H_2O , D_2O и HDO . Библ. 52. Н. Ф.

М.П.

Ф. 1985, 18, № 4.

H₂O

от 20 7 62 1984

7 Б1078. Обратная ангармоническая колебательно-вращательная задача с перегруппировкой членов гамильтониана. Anharmonic vibration—rotation inverse problem with reconstruction of Hamiltonian terms. Tsai H. A. Ja., Golovko V. F. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 108, № 1, 82—98 (англ.)

Получены выражения для энергии колебательных состояний многоатомных молекул при нетрадиц. классификациях членов гамильтониана по порядку малости. Выписаны ф-лы, учитывающие разложение потенциальной функции вплоть до секстичных членов. Полученные результаты применены к нахождению ангармонич. силового поля для различных изотопных модификаций молекулы воды, H₂O, D₂O, HDO. Показано, что использование гамильтониана с перегруппированными по порядку малости членами позволяет добиться лучшего согласия с эксперим. данными по сравнению с решением обр. задачи при стандартной классификации членов гамильтониана.

Б. И. Жилинский

4
(+2)

х. 1985, 19, № 7

H₂O

1984

1 Б1049. Исследования зависимостей колебательных характеристик Н-связанных групп ОН от геометрии Н-связи. Calculations on vibrational properties of H-bonded OH groups, as function of H-bond geometry. Van Duijneveldt-Van de Rijdt J. G. S. H., Van Duijneveldt F. B., Kanters J. A., Wil-

liams D. R. «J. Mol. Struct.», 1984, 109, № 3—4, Suppl.: «Theochem.», 18, № 3—4, 351—366 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе ГФ («J. Mol. Struct.», 1982, 89, 185) проведены расчеты энергий (ΔE) димеризации H₂O, а также сдвигов поглощения (ΔJ) в ИК-спектрах и удлинений (Δr) ($\Delta \nu$) частоты колебания ОН, изменений интенсивности расстояния ОН, обусловленных образованием Н-связи. Исследована корреляция между ΔE , ΔJ , Δr и $\Delta \nu$ и их зависимость от расстояния R между атомами О, углом θ между осью C_{2v} акцепторной молекулы H₂O и линией О...С, и углом ϕ между связью ОН молекулы с

расчет ΔE

х. 1985, 19, №1

донорным атомом Н и линией О ... О. Найдено, что смещение $\Delta\nu$ обусловлено в основном увеличением Δr (ОН) при образовании Н-связи, что приводит к линейной корреляции между $\Delta\nu$ и Δr . С увеличением R возрастает интенсивность J и повышается энергия взаимодействия E^2 2-го порядка. Между J и E^2 обнаружена почти линейная корреляция. Смещена ΔJ слабо зависит от R , но очень чувствительно к величине угла θ . Зависимость J от θ почти симметрична вблизи $\theta=0^\circ$, а ΔE имеет хорошо выраженный максимум при $\theta=50^\circ$. Полученные данные использованы для идентификации тех Н-связей О—Н...О, которые приводят к появлению узких линий, наблюдаемых в ИК-спектрах кристаллов сахаридов. Э. Д. Герман

H₂O

[Om. 21 272]

1984

Van Roosmalen O. J.,
Benjamin J., et al.,

neopem.
pracem

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 12, Pt 2, 5986-
5997. ●

H₂O Werner Hans-Joachim, 1984
Reinsch Ernst-Albrecht.

Adv. Theor. and Computational Approaches Electron.,
Struct. Mol. Proc. NATO Adv.
Res. Workshop Vectorizat.,
Colorado Springs, Colo, Sept.
25-29, 1983. Dordrecht. e. a.
1984, 79-105. ● (cur. O₃ ; III)

Palczem
et. n.

H₂O

От. 20917

1984

Войцеховская О.К., Попков А.И.
и др.,

Визити дел. N 1328-84,
Москва, 1984.

спектроскоп.
постолн.,
уровни
энергии,
базис
данных

H_2O

1984

12 Л178. Столкновительные ширины линий CO, уширенных парами воды при высоких температурах. Collision widths of CO lines broadened by water vapor at elevated temperatures. Willis R. E., Walker H. C., Lowdy H. S., III. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1984, 31, № 4, 373—378 (англ.)

Измерены ширины линий $P(2)$, $P(3)$ и $P(7)$ основной полосы CO в присутствии паров воды при T -рах от 400 до 1000 К. Для измерений использован спектрометр с диодным лазером, анализ контура проведен с ф-цией Фойгта. Благодаря большому числу измерений коэф. уширения определены с точностью лучше 1%. Эти величины описаны показательной ф-цией $\gamma(T) = \gamma(T_0) (T/T_0)^{-n}$. С высокой точностью определены показатели n для изученных линий. Отмечена слабая зависимость коэф. уширения от номера линии. М. В. Т.

(ν_i)

ср 1984, 18, N12

$O+H_2$

От 19906

1984

3 Д240. Расчет потенциальных поверхностей методом МЭ—КВ с использованием сбалансированных базисных наборов. II. $O+H_2$ и $F+H_2$. MRD-CI potential surfaces using balanced basis sets. II. $O+H_2$ and $F+H_2$. Wright James S., Donaldson D. J., Williams Richard J. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 1, 397—406 (англ.)

Методом МЭ—КВ (конфигурационного взаимодействия с выбором возбужденных конфигураций относительно многих эталонных конфигураций) и на основе тщательно сбалансированных базисных наборов двойных экспоненц. ф-ций, дополненных поляризационными ф-циями и т. наз. $s-p$ ф-циями связи, выбранных оптимизацией энергий двухатомных гидридов, рассчитаны поверхности потенц. энергии (ППЭ) следующих систем: $H_2O \rightarrow OH + H$ при значении деформационного угла $104,5^\circ$; $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$ при 180° ; $F(^2P) + H_2 \rightarrow HF + H$ при 180° . Рассчитанные при определенном угле энергии подгонялись под обобщенные ф-ции Морзе, переход к соседним значениям угла осуществлялся мето-

геометр.,
структура,
по

ф. 1985, 18, № 3 (4) 18

дом сплайнов. Найдено, что: а) рассчитанная глубина потенц. ямы H_2O составляет 99% от точного значения, те же величины для фрагментов OH , H_2 и HF имеют точность 1 ккал/моль, а точность энергетики реакции соответствует 2 ккал/моль; б) точность рассчитанных симметричной и антисимметричной силовых постоянных H_2O составляют 2 и 12% соответственно; в) использованная подгонка приводит к очень точному представлению потенциала до энергий, составляющих 80% от диссоциативного предела; г) ППЭ OH_2 при 180° имеет потенц. барьер высотой в 12,8 ккал/моль при $R_{\text{OH}} = 1,23 \text{ \AA}$ и $R_{\text{HH}} = 0,87 \text{ \AA}$ небольшие потенц. ямы глубиной в 1 и 0,5 ккал/моль наблюдаются в каналах реагентов и продуктов соответственно; д) ППЭ FH_2 при 180° характеризуется притягивающими ямами с глубинами 1,0 и 1,1 ккал/моль в долинах реагентов и продуктов, потенц. барьер ее практически равен нулю, а седловая точка локализована при $R_{\text{HF}} = 1,44 \text{ \AA}$ и $R_{\text{HH}} = 0,77 \text{ \AA}$;
Ч. I. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, 2893. А. А. Зембеков

$O + H_2$

От 19906

1984

24 Б4041. Вычисление потенциальных поверхностей многоконфигурационным методом КВ в сбалансированных базисных наборах. II. Системы $O + H_2$ и $F + H_2$. MRD-CI potential surfaces using balanced basis sets. II. $O + H_2$ and $F + H_2$. Wright James S., Donaldson D. J., Williams Richard J. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 1, 397—406 (англ.)

расчет
потенц.
поверхн.

В приближении многоконфигурац. метода КВ рассчитаны сечения поверхностей потенциальной энергии для р-ции диссоциации $H_2O \rightarrow OH + H$ при фиксированном угле HOH в $104,5^\circ$ и для линейных р-ций обмена $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$ и $F(^2P) + H_2 \rightarrow FH + H$. Использовался двухэкспоненциальный атомный базис, расширенный добавлением поляризац. орбиталей, а также функций, центрированных в точке между атомами хим. связи. Эти функции, s- и p-орбиты, оптимизировались для

и в
эле

Х. 1984, 19, № 24.

двухатомных гидридов. Учет этих функций позволил проводить расчеты в сбалансированном базисе, к-рый дает сравнительную точность энергии как для трехатомных молекул (комплексов), так и для разъединенных фрагментов. Число главных конфигураций, на к-рых строились возбужденные, варьировалось от единицы до четырех. Вычисленные точки использовались для аналитич. аппроксимации потенциальных поверхностей обобщенными морзевскими кривыми на каждом луче полярной системы координат. Кривые между лучами были интерполированы кубич. сплайнами. Для р-ции обмена O с H_2 высота барьера составляет 12,8 ккал/моль, для р-ции F с H_2 барьер практически отсутствует ($\approx 0,1$ ккал/моль). Однако в долинах реагентов и продуктов имеются небольшие потенциальные ямы. Возможно, что существование такой ямы перед барьером ответственно за динамич. эффекты, к-рые ранее приписывались проявлению барьера. С др. стороны, отсутствие заметного барьера согласуется с величинами термич. констант скоростей.

Е. Е. Никитин

H₂O

1984

11 Б1040. Расчеты неэмпирическим методом вертикальных потенциалов ионизации молекулы H₂O. Wu Ji - A n. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sin.», 1984, 42, № 12, 1302—1303 (кит.; рез. англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием двухэкспонентного базисного набора гауссовых функций, дополненных поляризац. *d*-функциями на атоме кислорода и *p*-функциями на атомах Н (9s5p2d/4s1p)/(4s2p2d/2s1p) проведены расчеты электронного строения основных состояний молекулы H₂O(¹A₁) и ионов H₂O+(²A₁, ²B₂, ²A₁, ²B₁). Расстояние О—Н принято равным 1,8111 ат. ед., а угол НОН—104,45°.

И. Н. Сенченя

Г, геометр,
структура

X. 1985, 19, N 11

H₂O

1984

102: 84634v Ab initio calculations of vertical ionization potentials of water. Wu, Jian (Inst. Semicond., Acad. Sinica, Beijing, Peop. Rep. China). *Huaxue Xuebao* 1984, 42(12), 1302-3 (Ch). The ground states of water mol. and its pos. ions were calcd. by using ab initio Hartree-Fock SCF calcs. using double-zeta condensed Gaussian-type functions. The vertical ionization potential of inner and valence electrons were obtained.

(g)

ab initio
pacem

c.A. 1985, 102, N10

MaD

1984

102: 35508y Analysis of simple harmonic vibration of molecules with computer. I. GF matrix method. Yang, Xiaozhen (Inst. Chem., Acad. Sin., Beijing, Peop. Rep. China). *Huaxue Tongbao* 1984, (8), 13-14 (Ch). A computer program for calcg. simple harmonic vibration of mols. from IR and Raman data was developed. The algorithms can be used to calc. B and C matrixes, vibrational frequency from F_c matrix, and force consts. The procedure was tested on H_2O , $MeCl$, and Me_2SiCl_2 .

(Vi, числ. реш.)

программа

решает

гармон. колеб. CH_3Cl ,

и ик и скр.

(+2) 187

CH_3Cl ,

$(CH_3)_2SiCl_2$

C. A. 1985, 102, N 4.

H₂O

1984

5 Л297. Комбинационное рассеяние молекул H₂O и CO₂ в пламенах. Raman scattering of H₂O and CO₂ in flames. Yoshikawa N., Ichizawa J., Niwa C., Ohtake K. «Proc. 9 Int. Conf. Raman Spectrosc., Tokyo, Aug. 27 — Sept. 1, 1984». Tokyo, 1984, 468—469 (англ.)

Колебат. -
вращат.
спектр

Получены колебательно-вращательные спектры молекул H₂O и CO₂ в водородном пламени. Отмечено, что высокая интенсивность линий комб. рас. этих молекул в пламени обусловлена применением многопроходной кюветы с вогнутыми зеркалами для сбора рассеянно-

(4) 12

ср. 1985, 18, 25

го излучения. Величина пространственного разрешения при записи спектров комб. рас. H_2O и CO_2 в пламенах достигала $0,5 \times 2,5$ мм. Выполнен теоретич. расчет интенсивности и полуширины линий комб. рас. молекул H_2O при различных т-рах. Установлено значительное уширение линий комб. рас. H_2O при повышении т-ры пламени. Показано, что оценка т-ры пламени на основании параметров линий комб. рас. колебаний H_2O и CO_2 в метано-воздушном пламени исключена вследствие интенсивной хемилюминесценции продуктов горения, которая маскирует линии комб. рас. молекул H_2O и CO_2 . И. В. А.