

1985

H₂

1985

12 Д140. Атом водорода в молекуле водорода. The hydrogen atom in the hydrogen molecule. Adams William H., Clayton Meredith M. «Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.», 1985, № 19, 333—348 (англ.)

Построены точные локализованные волн. ф-ции для $x^1\Sigma_g^+$ и $b^3\Sigma_u^+$ -состояний молекулы H₂. Двухэлектронный вектор состояния записывался в виде произведения волн. ф-ций атомов водорода с учетом эффектов полного конфигурац. взаимодействия. Полученные волн. ф-ции использовались далее в качестве универсального базиса для анализа некоторых свойств энергий взаимодействия в подходе Гайтлера—Лондона. Приведен большой графич. материал, иллюстрирующий распределение электронной плотности атома водорода в молекуле H₂ при различных значениях межъядерных расстояний.

В. Г. Пальчиков

М-1 .

ф. 1986, 18, N 12

12

1985

9 Д111. К численному решению уравнения Шрёдингера для двухатомных молекул. Towards numerical solutions of the Schrödinger equation for diatomic molecules. Adamowicz Ludwik, Bartlett Rodney J. «Phys. Rev. Lett.», 1985, 54, № 5, 426—429 (англ.)

Электронное уравнение Шрёдингера для 2-атомной молекулы решено в рамках многочастичной теории возмущений и метода связанных кластеров при использовании численных хартри-фоковских и коррелированных орбиталей. Метод проиллюстрирован на примере молекул H_2 и LiH , для которых учтено —99% корреляционной энергии.

Е. А. Ж.

кв. мех. расчёт

④ LiH

ф. 1985, 18, № 9.

1985

H₂

1) 7 Л1269. Наблюдение вращательной структуры колебательно-возбужденных состояний молекулы водорода методом ВКР. Ангелов И. П., Венкин Г. В., Есиков Д. А., Михеев Г. М. «Оптика и спектроскопия», 1985, 58, № 3, 703—705

При ВКР наблюдались вращательные переходы $S_{11}(1)$ и $S_{22}(1)$ возбужденных колебательных состояний молекулы водорода. С помощью ВКР эффективно заселялись колебательные уровни с квантовыми числами $v=1$, $J=1$ и $v=2$, $J=1$ молекулы ортоводорода. Одновременно производилось зондирование газа широкополосным лазером на красителе с частотой генерации, отстроенной относительно частоты накачки в стоксову область на частоту исследуемых вращательных переходов возбужденных колебательных состояний. При этом наблюдалось резонансное ВКР-усиление излучения лазера на органич. красителе на частотах, соответствующих стоксовым компонентам рассеяния на переходах $S_{00}(1)$, $S_{11}(1)$ и $S_{22}(1)$. Измеренные разности частот переходов $S_{00}(1)$, $S_{11}(1)$ и $S_{22}(1)$ составили $\nu\{S_{00}(1)\} - \nu\{S_{11}(1)\} = 29,53 \pm 0,08$ см⁻¹, $\nu\{S_{00}(1)\} - \nu\{S_{22}(1)\} = 58,25 \pm 0,08$ см⁻¹.

Автореферат

вращательн.
структура

ср. 1985, 18. № 7

H_2

1985

17 Б1034. На пути к численному решению уравнения Шредингера для двухатомных молекул. Towards numerical solutions of the Schrödinger equation for diatomic molecules. Adamowicz L., Bartlett R. J., McCullough E. A. «Phys. Rev. Lett.», 1985, 54, № 5, 426—429 (англ.)

Описано применение корреляц. подходов к расчету энергии двухатомных молекул с использованием орбиталей, найденных численным решением ур-ний Хартри—Фока или многоконфигурац. приближения ССП. Численные процедуры ССП, описанные ранее (см. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, 3991; 1981, 75, 2475), основаны на разделении угловых и радиальных переменных электронного ур-ния в эллиптич. координатах. Корреляц. поправки определены с помощью многочастичной теории возмущений и метода связанных кластеров. Расчеты выполнены для основных состояний молекул H_2 и LiH при равновесных геометрич. параметрах с использованием МО σ -, π - и δ -типа. В случае H_2 число орбиталей

геометр.,
структура,
 Σ ,

⊗ (4)

X. 1985, 19, N 17.

составляло 45, в случае LiH — 70. Сделано заключение, что при правильном выборе виртуальных орбиталей методы связанных кластеров, основанные на произведениях одноэлектронных функций, позволяют учитывать до 99% корреляц. энергии.

А. В. Немухин

H₂

1985

7 11 Л228. Новое исследование фотопоглощения полос Лаймана молекулы H₂ с высоким разрешением. New high-resolution photoabsorption study of the Lyman bands of H₂. Baig M. A., Connerade J. P. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1985, 18, № 23, L809—L813 (англ.)

С использованием синхротронного излучения сфотографирован с высоким разрешением (линейная дисперсия 0,6 Å·мм⁻¹) спектр поглощения полос Лаймана ((0,0)—(9,0)) молекулы H₂ при длине поглощающего пути 10 м. Выполнен вращательный анализ спектров и определены молекулярные постоянные состояния B¹Σ_u⁺. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными. В. А. Е.

(М.П.)

ф. 1986, 18, № 4.

H₂

Dm 23479

1985

104: 42331e New high-resolution photoabsorption study of the Lyman bands of molecular hydrogen. Baig, M. A.; Connerade, J. P. (Phys. Inst., Univ. Bonn, Bonn, Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1985, 18(23), L809-L813, 2 plates (Eng). New high-resoln. photoabsorption data are reported for the Lyman bands of H₂ obtained with a sample at very low vapor d. and rather low temp. The measurements were carried out by synchrotron spectroscopy, using the continuum emitted by the 500 MeV accelerator of the Physikalisches Institut in Bonn. Spectra were recorded in the 1st order of a 6000 line/mm holog. grating at a dispersion of 0.6 Å-mm⁻¹. More complete photoabsorption data than previously available for the bands from (0,0) to (9,0) are presented and rotational consts. were detd. They agree well with the best values in the current literature.

check
HCOX. paper.

C. A. 1986, 104, N 6

H₂

1985

102: 122215u Three-photon double-resonance spectroscopy of autoionizing Rydberg states in molecular hydrogen. Bjerre, N.; Kachru, R.; Helm, H. (Mol. Phys. Dep., SRI Int., Menlo Park, CA 94025 USA). *Phys. Rev. A* 1985, 31(2), 1206-8 (Eng). A new 3-photon double-resonance excitation scheme for H₂ was combined with time-of-flight ion detection and is used for high-resoln. spectroscopy of autoionizing and field-ionizing Rydberg states. By using modest laser powers, a Doppler-limited resoln. of 0.15 cm⁻¹ was achieved.

(Rydberg. coem.)

C. A. 1985, 102, N 14.

H₂

1985

Bower-Jenkins Philippa E.,
Cooper David L., et al.

ab initio
pacem. J. Phys. Chem., 1985, 89, 111:
5 Amer. Conf. Theor. Chem.
Grand Teton Nat. Park, Wyo.,
June 15-20, 1984, 2195-
2197. ● (C₆₀-N₂; III)

H₂

Chau Foo Tim.

1985

Comput. and Chem.,

2e, paper 1985, 9, N1, 19-22.

(cor. HCE; III)

H₂

1985

102: 211669n Calculation of the lifetimes of predissociative levels of the $c^3\Pi_u$ state in molecular hydrogen, hydrogen-deuterium (HD), and molecular deuterium. Comtet, G.; De Bruijn, D. P. (Lab. Spectrosc. Translation, Univ. Paris Sud, 91405 Orsay, Fr.). *Chem. Phys.* 1985, 94(3), 365-70 (Eng). Calcs. were made of the lifetimes for the allowed predissocn. of the Π^+ levels of the $c^3\Pi_u$ state of H₂, HD, and D₂. The theor. potential curves of W. Kolos and J. Rychlewski (1977) and the matrix elements given by I. Kovacs (1969) were used for the calcn. of the rotational coupling between the $c^3\Pi_u$ and the $b^3\Sigma^+_u$ state. The calcd. lifetime for the lowest level of H₂ ($v = 0, N = 1$) is 6.38 ns, which is in good agreement with the exptl. result of D. P. de Bruijn and J. Los (1982). From this, a new value for the accuracy of the relative positions along the internuclear axis of the theor. b - and c -state potential curves of 0.005 a_0 was deduced.

(2.)
 $c^3\Pi_u$

(42) ~~10~~



HD, D₂

C. A. 1985, 102, N24.

H₂

1985

4 Л332. Резонансная многофотонная диссоциативная ионизация молекулы H₂. Resonant multiphoton ionisation — dissociation of H₂. Cornaggia C., Morellec J., Normand D. «J. Phys. E: Atom. and Mol. Phys.», 1985, 18, № 15, L501—L506 (англ.)

Исследована пятифотонная ионизация молекулы H₂, происходящая через четырехфотонный резонанс (переход $E, F^1\Sigma_g^+, v_E=2 \leftarrow X'\Sigma_g^+, v=0$). Возбуждение производилось излучением лазера на красителе, пере-страиваемого в области 3860 Å, мощностью 5×10^{11} Вт·см⁻². С помощью времяпролетного масс-спектрометра регистрировалось отношение H⁺/H₂⁺ для определения влияния диссоциативного механизма на ионизационный канал. Выделены наиболее вероятные каналы образования иона H⁺.

ср. 1986, 18, № 4

H₂

1985

103: 166461w A theoretical study of the bond dissociations of small molecules using MNDO/CI. Dannenberg, J. J.; Rayez, J. C.; Rayez-Meaume, M. T.; Halvick, P. (Hunt. Coll., City Univ. New York, New York, NY 10021 USA). *THEOCHEM* 1985, 24(3-4), 343-59 (Eng). The MNDO/CI method is tested for the calcn. of bond dissocn./radical recombination reactions. The reaction paths for dissocn. of H-H , $\text{CH}_3\text{-H}$, H-F , H-Cl , Cl-Cl , HO-H , $\text{H}_2\text{N-H}$, HO-OH , HO-NH_2 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ were calcd. using MNDO-CI. The results are compared with exptl. and ab initio calcns., where possible. The MNDO method with 3×3 CI is sufficient to describe those bond dissocns. involving atoms without lone pairs of electrons. Extended CI is necessary to describe the dissocns. of mols. contg. F and O. The error introduced by using only 3×3 CI for cleavage of N-H or N-C bonds is small enough to be acceptable.

(20)

map. p. 103

(49) ☒C.A. 1985, 103, N20

1985

2 (H-H)

20 Б4019. Теоретические исследования реакций рекомбинации радикалов 1. Аллильный и азааллильный радикалы. Theoretical studies of radical recombination reactions. 1. Allyl and azaallyl radicals. Dannenberg J. J., Tanaka K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 3, 671—674 (англ.)

Полуэмпирическим методом модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием в сочетании с методом конфигурац. взаимодействия 3×3 проведен расчет Пв потенциальной энергии р-ций $\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3 + \cdot\text{NHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}_3 + \cdot\text{NHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}=\text{CH}_2$. Найдены энтальпии активации этих р-ций соотв. 5,5; 5,6; 3,9; 11,0 ккал/моль. Для проверки справедливости метода проведен расчет энергии связи $D(\text{H}-\text{H})$ как ф-ции расстояния $\text{H}-\text{H}$ при изменении последнего от 0,67 до 4 А. Результаты хорошо согласуются с расчетами неэмпирич. методами (РЖХим, 1982, 20Б52). Приведены также потенциальные профили связей CH_3-H и CH_3-CH_3 .

Т. М. Назин

на ст

(+2) [X]

X. 1985, 19, N 20

2 (CH₃-H)

2 (CH₃-CH₃)

№2

1985

11 Б1017. Разностные электронные плотности и химическая связь. Electron difference densities and chemical bonding. Eugen W. H., Valtazanos Petros, Ruedenberg Klaus. «Theor. chem., acta», 1985, 68, № 6, 471—506 (англ.)

Рассмотрены различные варианты расчета разностной электронной плотности (РЭП) молекул (т. е. разности электронной плотности молекулы и суперпозиции плотности изолированных атомов) и интерпретация на ее основе особенностей хим. связи. Для расчета электронной плотности использован метод полного оптимизированного реакц. пространства, являющийся вариантом многоконфигурац. метода ССП в полном пространстве активных орбиталей. Расчеты РЭП проведены для молекулы H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , F_2 и N_2 . Обсуждена зависимость РЭП от межъядерного расстояния, от наличия или отсутствия у атомов основных электронных оболочек, от характера взаимодействия атомов в молекуле. Проанализированы вклады в РЭП отдельных натур. орбиталей, влияние учета корреляции и размера базиса. А. А. Сафонов

расчет
разностной
электронной
плотности

⊗ (+5)

X. 1986, 19, № 11

H₂

1985

3 Д142. Вариационный расчет двумерной молекулы H₂. Variational calculation of the two-dimensional H₂ molecule. Fabbry M., Ferreira da Silva A. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 3, 1870—1872 (англ.)

Произведен вариационный расчет двумерного аналога молекулы водорода с волн. ф-цией типа

$$\Psi = N[\varphi(r_{1a})\varphi(r_{2b}) + \varphi(r_{1b})\varphi(r_{2a})],$$

где φ — волн. ф-ция двумерного атома водорода с варьируемым масштабом. При межъядерном расстоянии $R=0$ оптимальное значение масштабного множителя $\alpha_0=1,7055$ соответствует двумерному аналогу атома гелия (в трехмерном случае $\alpha_0=1,6875$). В двумерной молекуле водорода равновесное межъядерное расстояние составляет $R=0,37$ с энергией $-10,5$ ридберг. Энергия диссоциации равна $2,5$ ридберг. Возбужденное состояние, получаемое изменением знака в выражении для волн. ф-ции:

$$\Psi = N[\varphi(r_{1a})\varphi(r_{2b}) - \varphi(r_{1b})\varphi(r_{2a})],$$

в двумерном случае не имеет минимума адиабатич. потенц. энергии, как и в случае трехмерной молекулы водорода.

В. Н. Р.

М.П.

ср. 1986, 18, №3

H₂

1985

5 Б1021. Вариационный расчет двумерной молекулы H₂. Variational calculation of the two-dimensional H₂ molecule. Fabbri M., Da Silva A. Ferreira. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 3, 1870—1872 (англ.)

Рассчитаны потенциальные кривые молекулы H₂ в двумерном пространстве. Расчет проведен методом Гайтлера — Лондона, экспоненциальный параметр α слейтеровских орбиталей оптимизирован для каждого значения межъядерного расстояния. Приведена зависимость оптимизированного параметра α от межъядерного расстояния; в пределе объединенного атома $\alpha = 1,7055$. Вычисленная энергия диссоциации двумерной молекулы H₂ составила 1,25 ат. ед. А. А. Сафонов

расчет М.А.
Д₀

Х. 1986, 19, N5

H₂

1985

4 Б1047. Молекула водорода в двумерном пространстве. The hydrogen molecule for a two-dimensional system. Ferreira da Silva A., Fabbri M. «Int. J. Quantum Chem.», 1985, 27, № 4, 375—379 (англ.)

Методом Гайтлера—Лондона рассчитана энергия молекулы водорода в двумерном пространстве. Рассмотрено вычисление молек. интегралов от слейтеровских 1s-орбиталей в двумерном пространстве. Одноэлектронные интегралы выражены через модифицированные функции Бесселя. Зависимости двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов от межъядерного расстояния аппроксимированы аналитич. выражениями. Отмечено различное поведение интегралов для дву- и трехмерного пространства. В двумерном пространстве потенциальная кривая молекулы H₂ имеет минимум при межъядерном расстоянии 0,450 ат. ед. с энергией —5,00 ат. ед.; диссоциац. пределу отвечает энергия —4,0 ат. ед. А. А. Сафонов

потенц.
кривая

Х. 1986, 19, 44

H_2

1985

УД150. Молекула водорода для двумерных систем. The hydrogen molecule for a two-dimensional system. Ferreira Da Silva A., Fabbri M. «Int. J. Quantum Chem.», 1985, 27, № 4, 375—379 (англ.)

Методом Гайтлера—Лондона рассчитана энергия основного состояния 2-мерной молекулы водорода. Переход от 3-мерного к 2-мерному пространству в случае H_2 характеризуется большей локализацией электронной плотности, уменьшением равновесного межъядерного расстояния и увеличением энергии связи. Двумерная молекула H_2 имеет равновесное межъядерное расстояние 0,45 ат. ед., полную энергию —5,0 ат. ед., а энергия разделенных атомов составляет —4,0 ат. ед.

А. И. Дементьев

расчет энергии
структуры

ср. 1986, 18, №2

H₂

1985

103: 166438a Coupled-cluster studies. I. Application to small molecules, basis set dependences. Foerner, W.; Cizek, J.; Otto, P.; Ladik, J.; Steinborn, E. O. (Friedrich-Alexander Univ., D-8520 Erlangen, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys.* 1985, 97(2-3), 235-49 (Eng). For calcs. of mol. correlation energies with the coupled-cluster-doubles method, an algorithm was formulated in an ab-initio framework. The use of localized orbitals instead of the canonical Hartree-Fock (HF) MO's is possible. Potential curves for H₂, LiH, and NH₃, and correlation and total energies of the ground state of formaldehyde calcd. by using different at. basis sets showed reasonable agreement with expts. for bond lengths, for the force const. of LiH, and for the inversion barrier of ammonia. The usefulness of oscillatory orbitals, proposed by S. F. Boys (1966) as an alternative to Hartree-Fock virtual orbitals, was also investigated. In this way, correlation energies were considerably improved compared to the HF virtuals, and also parts of the core correlation would be taken into account. The LCAO expansion of oscillatory orbitals requires a large basis set, which leads to computational difficulties. Comparisons were made with previously published results obtained by using other methods.

no nuclei
kinetic,
molecular

(42) ☒



LiH, NH₃

c.A. 1985, 103, N 20

H₂

1985

1 Д125. Исследования методом связанных кластеров. Ч. I. Применение к малым молекулам, зависимости от базисного набора. Coupled-cluster studies. I. Application to small molecules, basis set dependences. Fö rner W., Čížek J., Otto P., Ladik J., Steinborn E. O. «Chem. Phys.», 1985, 97, № 2—3, 235—249 (англ.)

Метод связанных кластеров применяется для расчета корреляционных энергий малых молекулярных систем H₂, LiH и NH₃. Построены потенц. кривые в зависимости от используемого атомного базисного набора. Исследована возможность применения хартри-фоковских виртуальных орбиталей в качестве базисного набора. Библ. 70. В. Г. Пальчиков

расчет корр-
реляционных
энергий

фр. 1986, 18, N1

H₂

1985

(7)

103: 95466p Lifetime measurements of the radiative $3p\pi D^1\Pi_u$ -levels of molecular hydrogen. Glass-Maujean, M.; Breton, J.; Thieblemont, B.; Ito, K. (Lab. Util. Rayonnem. Electromagn., Cent. Natl. Rech. Sci., F-91405 Orsay, Fr.). *Phys. Rev. A* 1985, 32(2), 947-51 (Eng). Lifetimes of $3p\pi D^1\Pi_u$ -vibrational levels of H₂, $v' = 3-15$, excited by vacuum-synchrotron radiation, were measured by time-resolved spectroscopy. The obsd. lifetimes, 2.3 - 3.0 ns, are almost const. (~ 2.6 ns) and independent of vibrational quantum no. within exptl. error. This value agrees with calcd. radiative lifetimes. The emission corresponding to the $D-E$ transition was obsd. at 6000-7500 Å, and a cascade at 3000-6000 Å is identified to I and G to B transitions. The $D-F$ transition could not be detected.

C.A. 1985, 103, N12

H₂

[Om. 23269]

1985

Gobeli D.A., Yang J.J.,
et al.,

спектр и
масс-спектр.
(обзор)

Chem. Rev., 1985, 85,
N6, 529-554.

H₂

Om. 21417

1985

9 Д123. Модифицированный обобщенный метод валентных схем: простая поправка на электронную корреляцию, отсутствующая в волновых функциях обобщенного метода валентных схем; предсказание двух — ямных состояний для Cr₂ и Mo₂. Modified generalized valence-bond method. A simple correction for the electron correlation missing in generalized valence-bond wave functions; prediction of double-well states for Cr₂ and Mo₂. Goodgame Marvin M., Goddard William A., III. «Phys. Rev. Lett.», 1985, 54, № 7, 661—664 (англ.)

расчет. М.М.)

Si;

Предложена модификация обобщенного метода валентных схем, состоящая в изменении ряда атомных кулоновских интегралов с тем, чтобы обеспечить правильные величины для сродства к электрону отдельных атомов. Метод проиллюстрирован на примере расчета молекул H₂, N₂, Cr₂, Mo₂. Показано, что развитая ме-

(+3) 



ф. 1985, 18, N 9.

тодика позволяет получить весьма точные значения для энергий связи, межатомных расстояний, формы потенц. кривых. Для молекулы Cg_2 обнаружено, что потенц. кривая для основного состояния обладает двумя минимумами, отвечающими межатомным расстояниям 1,61 и 3,06 Å. На основании расчета молекулы MO_2 предложено отнесение ($\delta\delta^* {}^3\bar{\Sigma}_u^+$) для экспериментально обнаруженного в матрице из инертного газа долгоживущего состояния молекулы Mo_2 . Е. А. Ж.

H₂

1985

8 Б1252. Вероятности фотопоглощения уровней H₂ лежащих вблизи диссоционного предела H(1S)+H(n=2). Photoabsorption probabilities of H₂ levels lying near the H(1S)+H(n=2) dissociation limit. Glass-Maujean M., Breton J., Guyon P. M. «J. Chem. Phys.», 1985, 83, № 4, 1468—1470 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Измерены вероятности переходов ($A_v' B 2p \sigma^1 \Sigma_u^+ (v' = 32-35)$, $C 2p \pi^1 \Pi_u (v' = 11-13)$, $B' p \sigma^1 \Sigma_u (v' = 5-8) \leftarrow X^1 \Sigma_g^+ (v'' = 0)$ молекулы H₂ [уровни вблизи диссоционного предела H(1S)+H(n=2), 845—850 нм]. Использовали синхротронный источник вакуумного УФ-излучения. Значения $A_v' (10^6 \text{ с}^{-1})$: $B \leftarrow X$, $v' = 32-35$ — 2,8; 1,9; 1,1; 1,1; $C \leftarrow X$, $v' = 11-13$ — 13,1; 5,8; 3,7; $B' \leftarrow X$, $v' = 5-8$ — 27,0; 2,0; 2,6; 1,9. Результаты согласуются с данными неэмпирич. расчетов. В. М. Ковба

(м.п.)

х. 1987, 19, № 8

H₂

1985

Горюхинов В.Н., Инженер А.

Горьк. гос. пед. ин-т. Горький,

1984. 7с. Бесблестно. 6 назв.

полесейр,

сеерукт.,

и.п.

(Рукопись деп. в ВНИИТИ

11 февр. 1985 г., N 1095-

84 деп).

(ссл. I₂; III)

H₂

1985

1 B1035. Элементы теории квантового дефекта. III. Двухатомные молекулы. Elements of quantum defect theory. III. Diatomic molecules. Greene C. H. «Photophys. and Photochem. Vac. Ultraviolet. Proc. NATO Adv. Study Inst., Lake Geneva, Wisc., Aug. 15—28, 1982.» Dordrecht e. a., 1985, 245—259 (англ.)

Обсуждены основные особенности спектральных переходов в ридберговы состояния у молекул, связанные с наличием большего (по сравнению с атомами) числа воз-

теор. расчёт

X. 1986, 19, N1

ⓧ (4) H₂⁺

можных каналов фрагментации. Теория проиллюстрирована на примере фотоионизации молекулы H_2 в ридберговы состояния H_2^+ . Описан приближенный способ оценки матрицы р-ции, позволяющий выразить ее элементы через ф-цию квантового дефекта, к-рая в свою очередь, м. б. получена из неэмпирич. расчетов либо путем аппроксимации эксперим. данных. Отмечено, что использование теории квантового дефекта позволяет учитывать нек-рые неадиабатич. эффекты, как напр., преддиссоциацию. Сопоставлены результаты расчетов методом квантового дефекта колебат. уровней энергии состояний $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$ молекул H_2 и D_2 (при $J=0$) с соотв. эксперим. данными. Обсуждено возможное влияние каналов диссоциации молекулы на атомы или ионы.

А. В. Немухин

H₂

1985

Jenč F., Brandt B. A.

Кривые
потенц.
энергии
основн.
состоян.

J. Quant. Spectrosc. and
Radiat. Transfer, 1985,
33, N 6, 597-602.

● (ser. Hg Cl; III)

H₂

[Om. 22295]

1985

Jenc F., Brandt B.A.,

Chem. Phys., 1985,

M.A.

99, N2, 285-291.

H₂

[Om. 22902]

1985

Jennings D.E., Kahn L.A.,
et al.,

Panama-
Creek

Astrophys. J., 1985, 291,
L15-L18.

H_2

1985

3 Д143. Применение статистической модели для расчета логарифмической средней энергии возбуждений молекул: молекулярный водород. An application of a statistical model for the calculation of the logarithmic mean excitation energy of molecules: Molecular hydrogen. Kamaratos Efsthios. «J. Appl. Phys.», 1985, 57, № 7, 2366—2369 (англ.)

Описана методика расчета логарифмической средней энергии возбуждений (J) молекул в газовой фазе, основанная на статистич. модели неоднородного свободного электронного газа. Методика использована для расчета J в случае молекулярного водорода. При расчете ϕ -ция локальной электронной плотности рассчитывалась по точным волн. ϕ -циям H_2 , полученным вариационным методом Джеймсом — Кулиджем и Колосом — Волневичем. Найденная величина J приблизительно на 7 эВ превосходит ранее сообщенные теоретические и эксперим. значения, но в пределах 1 эВ согласуется с оценками верхней границы J , полученными на основе анализа возможных эксперим. ошибок. А. И. Дементьев

структура

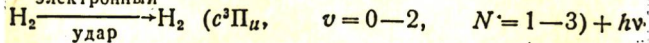
ср. 1986, 18, №3

1985

H₂

8 Б1133. Наблюдение триплетных автоионизирующих ридберговских *nd*-состояний в H₂. Observation of triplet *nd* autoionizing Rydberg states in H₂. Knight R. D., Wang Liang-guo. «Phys. Rev. Lett.», 1985, 55, № 15, 1571—1574 (англ.)

Методом однофотонной лазерной спектроскопии (импульсный лазер на красителе с удвоением частоты, ~340 нм) исследованы триплетные автоионизирующиеся ридберговские *nd*-состояния ($n \approx 10-20$) молекулы H₂. Возбуждение осуществляли по схеме электронный



(28 000—30 000 см⁻¹) → H₂ (*nd*) → H₂⁺ + e⁻. Регистрировали образующиеся ионы H₂⁺. В спектрах наблюдали хорошо разрешенную ТС, интерпретированную взаимодействием ридберговских электронов с протяженным несферич. остовом.

В. М. Ковба

X. 1986, 19, № 8

(xi)

№2

1985

18 Б1014. Оптимизация орбитальных экспонент методом однородного масштабирования. Exponent optimization by uniform scaling technique. Koga T., Kobayashi H. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 3, 1437—1439 (англ.)

Предложена простая процедура получения оптим. орбитальных экспонент для молек. расчетов, к-рая основана на совместном применении метода однородного масштабирования и градиантного метода по энергии как ф-ции ядерных смещений. Отмечено, что в рамках метода однородного масштабирования никаких др. градиентных расчетов проводить не надо. Нахождение

расчет геометр.
структур

(45)



Х. 1985, 19, № 18

оптим. экспонент в рассматриваемом методе осуществляется при помощи единственного масштабного множителя, если результирующие волновые ф-ции удовлетворяют теореме вириала. Предложенный метод проиллюстрирован расчетами геометрич. параметров для нек-рых простых молекул (H_2 , LiH , LiF , CO , CH_4 , H_2O и др.) с использованием масштабированных базисных наборов ОСТ-3 ГФ, 4-31 ГФ и 6-31** ГФ. Найдено, что наиболее чувствительным к масштабированию является последний базис.

С. Долин

H₂

1985

№ 5 Л236. Наблюдение триплетных nd автоионизационных ридберговских состояний в H_2 . Observation of triplet nd autoionizing Rydberg states in H_2 . Knight R. D., Wang Liang-guo. «Phys. Rev. Lett.», 1985, 55, № 15, 1571—1574 (англ.)

Методом однофотонной лазерной спектроскопии из метастабильного триплетного состояния $H_2(c^3\Pi_u)$ исследованы триплетные nd ридберговские состояния H_2 с $n=10\div 20$. В полученном спектре хорошо разрешена тонкая структура, обусловленная взаимодействием ридберговского электрона с остовом. Неэмпирич. расчеты в приближении d -связи по Гунду удовлетворительно предсказывают частоты линий в ограниченной области спектра. Отмечено, что для более полного описания спектра необходим анализ в рамках многоканальной теории квантового дефекта. В. С. Иванов

(ϵ_i)

ср. 1986, 18, N5

$H_2 + H_2$

[Dm. 20 610]

1985

Kurdi L., Kochanski E.,
et al.,

неопре-
делен

Chem. Phys., 1985, 92,
N 2-3, 287-294.

H₂

1985

4 Л219. Вероятности переходов системы $B'^1\Sigma_u^+ - X'^1\Sigma_g^+$ молекулярного водорода. Transition probabilities of the $B'^1\Sigma_u^+ - X'^1\Sigma_g^+$ system of molecular hydrogen. Kwok T. L., Dalgarno A., Posen A. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 1, 646—649 (англ.)

Определены вероятности радиационных переходов с дискретных уровней состояния $B'^1\Sigma_u^+$ молекулы H₂ на дискретные уровни и в континуум основного электронного состояния $X'^1\Sigma_g^+$. Приведены также значения коэф. Франка—Кондона для полос системы H₂(B'—X).

В. С. Иванов

ср. 1986, 18, № 4

H_2

1985

5 B1157. Вероятности перехода для системы $B'^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулярного водорода. Transition probabilities of the $B'^1\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ system of molecular hydrogen. Kwok T. L., Dalgarno A., Posen A. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 1, 646—649 (англ.)

На основании известных данных по потенциальным кривым и дипольным моментам перехода путем численного интегрирования ур-ний ядерного движения получены колебат. волновые функции электронных состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $B'^1\Sigma_u^+$ молекулы H_2 и рассчитаны вероятности излучательных переходов с дискретных колебат. уровней состояния $B'^1\Sigma_u^+$ ($v' = 0-8$) на дискретные уровни и в об. континуума основного электронного состояния. Для полос $v' = 0-8 - v'' = 0-14$ приведены факторы Франка—Кондона, $q_{v',v''}$, вероятности перехода $A_{v',v''}$. Излучат. времена жизни $\tau_{v',v''=0-8}$.

спектр

X. 1986, 19, N5

составляют соотв. 2,70; 3,14; 3,83; 4,90; 6,49; 7,69; 2,92; 2,56; 2,83 нс. Рассчитаны и приводятся спектры испускания с уровней $v' = 6, 7, 8$. Вычислены вклады переходов в обл. континуума $f_{v'=0-8} = I/(I + II)$

($I = \int A_{v'k''} dv_{v'k''}$, $II = \sum_{v''} A_{v'v''}$, приведены отдельно

значения I и II для отдельных v'). Отмечено, что для уровней $v' = 6, 7, 8$ $f_{v'}$ составляет соотв. 0,429; 0,904; 0,959, в то время как для остальных—на несколько порядков ниже.

В. М. Ковба



H₂

1985

8 Л187. Уточнение молекулярных постоянных H₂ в состоянии $^1\Pi_u^-$. Refined molecular constants for the $^1\Pi_u^-$ states of H₂. Larzillière Michel, Launay Françoise, Roncin Jean-Yves. «Can. J. Phys.», 1985, 63, № 11, 1416—1417 (англ.; рез. фр.)

(М.П.)

С привлечением уточненных параметров молекулы H₂ в основном состоянии $^1\Sigma_g^+$ выполнена повторная интерпретация спектров УФ-испускания H₂ в области полос $S^1\Pi_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и $^1\Pi_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ и анализ частот линий этих полос. Приведены уточненные параметры полос, позволяющие расчет частот линий со стандартным отклонением 0.41 см⁻¹.

М. В. Т.

ф. 1986, 18, № 8

H_2

1985

5 Б1074. Атомные заряды, основанные на разложении молекулярных орбиталей по сферическим гармоникам относительно атомных центров. Atomic charges based on spherical harmonics expansion at the atomic centers. Larsson Sven, Braga Manuel. «Theor. chim. acta», 1985, 68, № 4, 291—300 (англ.)

МО произвольного вида разложена в ряд по сферич. гармоникам, центрированным на ядрах атомов в молекуле. Квадрат отношения радиальной составляющей разложения по сферич. гармоникам к данной АО, к-рый постоянен в обл. атомного остова, использован для определения компоненты атомного заряда. Такое определение заряда позволило устранить зависимость заряда от типа базиса АО при определении заряда по Малликену. Исследована связь между новым определением заряда и заселенностями АО по Малликену, в результате чего предложено определение новой инвариантной заселенности АО по Малликену. Компоненты атомных зарядов для различных АО и инвариантные заселенности АО вычислены для молекул H_2 , Li_2 и LiH .

теор.
расчет

X. 1986, 19, N 5

рассчитанных методом ССП МО ЛКАО в различных
базисах АО. И. А. Тополь



H₂

1985

18 Б4424. Возбуждение H₂ перестраиваемым лазером в вакуумной УФ-области. Tunable VUV laser excitation of H₂. Meier W., Rottke H., Zacharias H., Welge K. H. «Ber. Bunsenges. phys Chem.», 1985, 89, № 3: Laser Stud. React. Kinet. Evangel. Akad. Tutzing, 24—27 Sept., 1984, 313 (англ.)

В молекулярном пучке исследовано селективное по вращат. состояниям однофотонное возбуждение H₂ в полосах (0—0) и (3—0) электронного перехода $B^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ светом в областях $\lambda \approx 111,0$ и $106,3$ нм. Детектирование возбужденных состояний H₂ в индивидуальных состояниях (v'' , J'') производили методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) в безокошечной крайней УФ-области, а при длинах волн выше порога пропускания окошка из LiF (105 нм) — методом резонансно усиленной двухфотонной ионизации (РУДФИ). Чувствительность измерений методом ЛИФ составляет $\sim 10^8$ и $\sim 10^9$ см⁻³ соотв. в крайней УФ-области и в вакуумной УФ-области. Перестраиваемое вакуумное УФ-излучение для возбуждения индив. вращат. уровней H₂($B^1\Sigma_u^+$) создавали утроением частоты лазера на кра-

спектр

X. 1985, 19, N 18

сителе в благородных газах. Излучение (~ 333 нм) этого лазера (энергия импульса 5 мДж, длительность 5 нс) фокусировали в ячейку с благородным газом и получали свет ~ 111 нм с интенсивностью $\sim 8 \cdot 10^8$ фотонов на импульс. Для ионизации возбужденного состояния H_2 ($B^1\Sigma_u^+$) применяли лазер с фиксированной длиной волны 266,05 нм (энергия импульса до 30 мДж, длительность 5 нс). Спектры возбуждения флуоресценции H_2 при давл. $\sim 10^{-4}$ мбар показывают, что вращат. т-ра соответствует комн. т-ре. Для спектров ионизации H_2 при давл. $\sim 10^{-6}$ мбар наблюдаются отклонения вращат. т-ры от комнатной, показывающие, что скорость ионизации состояния $\text{H}_2(B^1\Sigma_u^+)$ зависит от индив. вращат. уровня. Для вращат. уровней $J' = 0-3$ состояния $B^1\Sigma_u^+$ ($v' = 0$) относит. скорости ионизации равны 1,0 : 0,63 : 1,43 : 1,0. Для уровня $J' = 0$ сечение ионизации найдено равным $0,83 \cdot 10^{-18}$ см². Структура кривых эффективности ионизации указывает на наличие автоионизац. резонансов.

В. Е. Скурат

H₂

1985

102: 175635n Tunable VUV laser excitation of molecular hydrogen. Meier, W.; Rottke, H.; Zacharias, H.; Welge, K. H. (Fak. Phys., Univ. Bielefeld, D-4800 Bielefeld, 1 Fed. Rep. Ger.). *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1985, 89(3), 313 (Eng). Rotational-state-selective single-photon excitation of H₂ in the (0 - 0) and (3 - 0) bands of the $B^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ transition at $\lambda = 111.0$ nm and $\lambda = 106.3$ nm was performed in a mol. beam. Vacuum-UV (VUV) laser-induced fluorescence detection was compared with resonantly enhanced 2-photon ionization where a 2nd UV laser for ionization of the excited *B* state was used.

срехмп
физичес.

C.A. 1985, 102, N20

H₂

1985

Miller Allen.

romenis.
Kpervoe

J. Phys. B: Atom.
and Mol. Phys.,
1985, 18, N 11, 2231-
-2239.

• (Cer. H₂⁺ ; III)

H₂

1985

10 Б1147. Нелинейная восприимчивость H₂ и D₂ точно измеренная в широкой области длин волн. Nonlinear susceptibility of H₂ and D₂ accurately measured over a wide range of wavelengths. Mizrahi V., Shelton D. P. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 6, 3454—3460 (англ.)

Методом генерации второй гармоники индуцированной электрич. полем («Phys. Rev.», 1982, A26, 2787) с высокой точностью измерены относит. нелинейные восприимчивости H₂ и D₂ (3) $\chi_{H_2}^{(3)}(\omega)/\chi_{D_2}^{(3)}(\omega)$ и $\chi_{H_2}^{(3)}(\omega)/\chi_{He}^{(3)}(\omega)$ в оптич. диапазоне (700—458 нм). Результаты, после введения поправки связанной с вкладом колебат. резонанса и экстраполяции к $\omega=0$ сопоставлены с данными неэмпирич. расчетов. Эксперим. значения $\chi_{H_2}^{(3)эл.}(0)$ и $\chi_{H_2}^{(3)}(0)/\chi_{D_2}^{(3)эл.}(0)$ равны соотв. 647 ± 4 ат. ед. и $1,025 \pm 0,004$, что несколько ниже теорет. (χ — на несколько %).

В. М. Ковба

(4) X

X. 1986, 19, N 10

D₂

H₂

1985

4 Б4010. Описание динамики ядер при резонансном рассеянии электрона на молекуле вне локального приближения. Колебательное возбуждение и диссоциативное прилипание в H₂ и D₂. Nuclear dynamics in resonant electron-molecule scattering beyond the local approximation: vibrational excitation and dissociative attachment in H₂ and D₂. Mündel Claus, Berman Michael, Domcke Wolfgang. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 1, 181—193 (англ.)

Предложен нелокальный вариант теории движения ядер двухатомной молекулы при резонансном рассеянии электрона, приводящем к колебат. возбуждению молекулы или ее распаду с образованием отриц. иона. В рамках формализма проекц. операторов показано, что нелокальная теория м. б. построена на основании нек-рых х-к системы, вычисленных в адиабатич. приближении (расстояние между ядрами молекулы фиксировано). К ним относятся энергия молекулярного тер-

теорет.
расчет

X. 1986, 19, № 4

ма, энергия связанного состояния в непрерывном спектре, а также ширина и сдвиг соотв. уровня, зависящие от энергии налетающего электрона. Именно энергетич. зависимость последних величин приводит при учете движения ядер к нелокальному взаимодействию. Развитый метод применен к расчету сечений резонансного рассеяния электрона при энергиях 1 — 6 эВ на молекулах H_2 и D_2 с промежуточ. образованием квазистационарного иона в состоянии $^2\Sigma_g^+$. Результат расчета сильно отличается от данных, к-рые можно получить в приближении локального взаимодействия. На этом основании сделан вывод, что восстановление локальных комплексных потенциалов из данных по рассеянию не имеет ясного физ. смысла.

Е. Е. Никитин

H₂

[Ом. 20852]

1985

Пинчук В.М., Сорочинская
В.Е. и др.

М.П. Координаты. Хемия, 1985,
11, №2, 147-149.

H₂

1985

2 Л173. О теории штарковских сдвигов колебательно-вращательных уровней молекул водорода и его изотопов в поле точечного заряда. I. H₂, D₂ и T₂. On the theory of the Stark shifts of the rotational-vibrational levels of the hydrogen molecule and its isotopes produced by a point charge. I. H₂, D₂, and T₂. Poll J. D., Hunt J. L. «Can. J. Phys.», 1985, 63, № 1, 84—93 (англ.; рез. фр.)

Получены выражения для расчета величины штарковских сдвигов энергии колебательно-вращательных уровней двухатомной гомоядерной молекулы в поле точечного заряда, находящегося на фиксированном расстоянии от молекулы. Вычислены энергии следующих вращательных уровней (J, M) молекул H₂, D₂ и T₂ в поле положит. и отрицат. зарядов на расстояниях в диапазоне 0,2—0,6 нм в основном и первом колебательно-возбужденном состояниях: (0, 0), (1, 0), (1, ±1), (2, 0), (2, ±1), (2, ±2), (3, 0) и (3, ±1). Результаты

спектр

(+2) X

ср. 1986, 18, № 2

расчета представлены в таблице. Приведены ф-лы для вычисления интегр. интенсивности колебательно-вращательных линий поглощения гомоядерных двухатомных молекул в поле точечного электрич. заряда.

Н. Филиппов



H_2

1985

9 Д107. Вариационные расчеты логарифмической производной волновой функции: область электронной автоионизации в фотоионизации H_2 . Variational calculation of the logarithmic derivative of the wavefunction: the electronic autoionisation region in photoionisation of H_2 . Raşeev G. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1985, 18, № 3, 423—439 (англ.)

Вариационный метод вычисления логарифмич. производной волн. ф-ции одноэлектронной молекулярной системы обобщается на случай N-электронной молекулы с учетом статич. обмена в приближении замороженного остова. Его применение позволяет получать достаточно точные коррелированные волн. ф-ции начального и конечного состояний молекулы, соответствующие процессу электронной автоионизации. Возникающие при этом трудности связаны с тем, что число решений задачи на собственные значения может превышать число асимптотич. каналов, а также с наличием на поверхности сферы отличной от нуля амплитуды для улетающего

7, 8;

ф. 1985, 18, N 3.

электрона. Показано, что вычисленные с вариан. волн. функциями угловые распределения фотоэлектронов, усредненные, по колебательным и вращательным состояниям, и сечения фотоионизации молекулы H_2 обнаруживают три минимума при энергиях 0,5375; 0,6135 и 0,61665 ат. ед., которые соответствуют $2p\sigma_u 2s\sigma_g$, $2p\sigma_u 3s\sigma_g$ и $2p\sigma_u 3d\pi_g$ автоионизационным состояниям. Отмечается, что эксперим. параметр асимметрии, описывающий угловые распределения фотоэлектронов, должен проявлять минимум в области малых энергий фотоэлектронов.

В. С.



№2

1985

10 Б1115. Улучшенный метод прицельного параметра для исследования электронного возбуждения и диссоциации двухатомных молекул при электронном ударе. Improved impact-parameter method for electronic excitation and dissociation of diatomic molecules by electron impact. Redmon Michael J., Garrett Bruce C., Redmon Lynn T., McCurdy C. W. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 6, 3354—3365 (англ.)

Предложена формулировка метода прицельного параметра, позволяющая явно учитывать колебание и вращение молекул при возбуждении электронным ударом и исследовать молек. диссоциацию. Изложены общая теорет. модель и процедура расчета сечений переходов между связанными состояниями и в область континуума. Выполнены расчеты сечений разрешенных оптич. переходов молекулы H_2 , $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u + B''^1\Sigma_u +$ при T -рах 0; 4,2; 300; 1000; 3000 и 20 000 K. В. М. Ковба

расчет
сечений оп.
переходов

X. 1986, 19, N 10

H₂

1985

102: 175940h State-selective photoionization and photodissociation spectroscopy of the hydrogen molecule from excited states. Rottke, H.; Welge, K. (Fak. Phys., Univ. Bielefeld, Bielefeld, Fed. Rep. Ger.). *J. Phys., Colloq.* 1985, (C1), 127-34 (Eng). First expts. were carried out on the 2-step photoionization and photodissocn. of the H₂ mol. from individual rotational-vibrational levels in the $B^1\Sigma_u^+$ state, employing tunable, pulsed, linearly polarized vacuum-UV(VUV) and UV laser radiation: $H_2(X^1\Sigma_g^+, v''=0, J'') + VUV \rightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+, J') + UV \rightarrow H_2^+$, and $H_2^+ \rightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v, N) + e \rightarrow H(n=1) + H(n=2)$. Via the photoionization of the excited H atoms in the uv laser pulse, $H(n=2) + UV \rightarrow H^+ + e$, it was possible to observe the dissocn. and the ionization processes in the same measurement. Tuning the VUV to given X - B transition lines and scanning the uv wavelength, ionization-dissocn. spectra have been obtained by monitoring the yield of H₂⁺ and H⁺ formation, as a function of the excitation energy. High Rydberg states were detected by field ionization, applied after the laser excitation pulse. Examples of ionization-dissocn. spectra taken from $v' = 0$; $J' = 0$ and l levels in the B state are given. The spectra cover excitation energies around the lowest ionization limits, i.e. $H_2^+(X^1\Sigma_g^+, v = 0, N) + e$ with $N = 0, 1$ and 2 . Also, some results obtained in dissocn. region are reported.

гомоген.
и

гомолетерия.

c. A. 1985, 102, ~20

H₂

1985

10 Д292. Магнитные эффекты для молекулы водорода в возбужденных состояниях. Состояние $B'^1\Sigma_u^+$ молекулы H₂. Magnetic effects for the hydrogen molecule in excited states: $B'^1\Sigma_u^+$ of H₂. Rychlewski Jacek. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 31, № 4, 2091—2095 (англ.)

$B'^1\Sigma_u^+$

В широком интервале межъядерных расстояний $10,0 \leq R \leq 25,0$ ат. ед. рассчитаны компоненты тензора намагниченности (χ) и вращательного g -фактора для возбужденного состояния $B'^1\Sigma_u^+$ молекулы H₂. Использовались обобщенные волн. ф-ции с корреляцией в яв-

ср. 1985, 18, N 10

ном виде. Найдено, что в состоянии B' молекулярная намагниченность χ является положит. величиной для длин связи вблизи положения равновесия (вследствие примешивания состояния $D^1\pi_u$, обусловленного магн. полем). В результате на низшем колебательном уровне состояния B' имеет место «ван-флековский парамагнетизм». При больших межъядерных расстояниях R это смешивание состояний уменьшается вследствие возрастания влияния состояния $C_{1\pi_u}$. Пересечение потенц. кривых состояний B' и C обуславливает появление особой точки на кривой компоненты $\chi_{\perp}^P$ вблизи $R = 6,7$ ат. ед. В результате для более высоких колебат. состояний парамагнетизм исчезает. Найдено, что сходимость компонент намагниченности для состояний B , B' и a к предельным значениям при больших R очень слаба и в случае $\chi_{\perp}$ не достигается даже при $R = 25$ ат. ед., что приписано изменению характера волн. ф-ций.

Т. К. П.

H₂

1985

21 Б1038. Магнитные эффекты для молекулы водорода в возбужденных состояниях. Состояние $B' \ ^1\Sigma_u^+$ H₂. Magnetic effects for the hydrogen molecule in excited states: $B' \ ^1\Sigma_u^+$ of H₂. Rychlewski J. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 31, № 4, 2091—2095 (англ.)

Получены теорет. оценки магнитных св-в молекулы H₂ в состоянии $B' \ ^1\Sigma_u^+$. Рассчитаны диамагнитные и парамагнитная компоненты намагничиваемости как функции межъядерного расстояния R при $1 \leq R \leq 25$ ат. ед. Использована волновая ф-ция типа Джеймса—Кулиджа. Парамагнитные составляющие рассчитаны вариационно-пертурбац. методом, а диамагнитные составляющие получены как средние значения с волновой ф-цией нулевого порядка. Усреднением с колебательными волновыми ф-циями получены компоненты намагничиваемости для колебательно-вращательных состояний. При межъядерных расстояниях, близких к равновесному, намагничиваемость положительна, что связано с взаимо-

М.П., Яо;

Х. 1985, 19, № 21

действием состояний $B' \ ^1\Sigma_u^+$ и $D^1\Pi_u$ под действием магнитного поля. В результате для низших колебательных состояний характерны парамагнитные св-ва. При увеличении межъядерного расстояния возрастает роль смешивания с состоянием $C^1\Pi_u$; пересечение потенциальных кривых состояний $B' \ ^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u$ приводит к разрыву кривой парамагнитной составляющей при $R=6,7$ ат. ед., и в результате для высших колебательных состояний парамагнитные св-ва исчезают. Рассчитана также намагничиваемость для состояний $a^3\Sigma_g^+$ и $B' \ ^1\Sigma_u^+$ при $10 \leq R \leq 25$ ат. ед. Отмечена очень медленная сходимость магнитных св-в к диссоциац. пределу при увеличении межъядерного расстояния, что связано с изменением характера волновой ф-ции; для парамагнитной составляющей сходимость не достигается даже при $R=25$ ат. ед.

А. А. Сафонов

пр.
ат.

H₂

1985

12 Д101. Переходы в валентной оболочке и ридберговские переходы для больших молекул. Valence-shell and Rydberg transitions in large molecules. Sandorfy C., Lussier L. S. «Photophys. and Photochem. Vac. Ultraviolet. Proc. NATO Adv. Study Inst., Lake Geneva, Wisc., Aug. 15—28, 1982». Dordrecht e. a., 1985, 819—840 (англ.)

Статья обзорного типа Подробно обсуждены трудности и неопределенности, возникающие при исследовании смешивания ридберговских и валентных переходов. На примере молекул H_2 , CH_4 , C_2H_4 проанализирована проблема различимости ридберговских и валентных состояний молекул. Рассмотрена взаимосвязь между данными спектроскопии в вакуумной УФ-области и фотохимич. характеристиками молекул (парафины, циклопарафины, олефины, сопряженные углеводороды, ароматич. соединения и их производные). На примере гексафторацетилацетонатного комплекса Cr(III) подробно проанализированы ридберговские состояния комплексов переходных металлов; сделан вывод, что эти комплексы должны обладать разрешенными ридберговскими полосами. Библ. 70.

В. Л. Лебедев

структурс
(обзор)

(+2)



ср. 1985, 18, N 12

H₂

ЛМ. 22913

1985

Сазонова И.Р., Соломо-
них В.Г.,

теорет-
раств

21. прикл. спектроскопии,
1985, 42, N 3, 489 - 492.

1985

№4 Б1008. Граничные условия при расчете нечетного триплетного состояния H_2 методом массива связей каналов. Boundary conditions and channel-coupling-array calculation for the H_2 ungerade triplet state. Schertzer J., Bernstein E., Levin F. S. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 31, № 6, 3570—3573 (англ.)

Рассмотрено использование метода «массива связей каналов» для расчета потенциальных кривых молекул H_2 . Для нечетного триплетного состояния (нижнего возбужденного состояния молекулы H_2) предложено использовать граничное условие $\langle \Psi_1^u | P_{ab} \Psi_1^u \rangle > 0$ при $R \rightarrow 0$, где Ψ_1^u — нечетная канальная компонента, P_{ab} — оператор перестановки ядер a и b , R — межъядерное расстояние. Показано, что такое граничное условие приводит к правильному поведению потенциальной кривой при $R \rightarrow 0$, тогда как в его отсутствие энергия $E \rightarrow -\infty$ при $R \rightarrow 0$. Использование весьма простых аналитич. приближений для канальных компонент при учете предложенного граничного условия, позволило получить потенциальную кривую, наибольшее отклонение к-рой от точной кривой Колоса и Вольниевича не превышает 0,04 ат. ед.

А. А. Сафонов

расчет
триплетного
состояния

X. 1985, 19,
N 24

H₂

1985

1 Д141. Химическая связь и электронная корреляция в двухатомных молекулах на основе модели ПОРП и модели ПОРП—ВАКП. Chemical binding and electron correlation in diatomic molecules as described by the FORS model and the FORS—IACC model. Schmidt Michael W., Lam M. T. Brenda, Elbert Stephen T., Ruedenberg Klaus. «Theor. chim. acta», 1985, 68, № 1, 69—86 (англ.)

Численные расчеты большого числа двухатомных молекул проведены в рамках модели полного оптимизированного реакционного пространства (ПОРП) и модели полного оптимизированного реакционного пространства с учетом внутриатомных корреляционных поправок (ПОРП—ВАКП). Данная модель основана на построении наилучшей волн. ф-ции в пространстве всех конфигураций для валентных электронов при условии полной оптимизации всех орбиталей и детально изложена в работе («J. Phys. Chem.», 1985, 89, 2221). Рас-

расчет основ-
ного и реа-
кционного
пространства

45

фр. 1986, 18, 21

четы проведены при использовании расширенных базисов из сгруппированных гауссовых ф-ций (трехэкспонентные с двукратным учетом поляризации). Расчеты основного и ряда возбужденных состояний проведены для молекул H_2 , Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CN , BO , CO , NO , BH , CH , NH , OH , FH . Найдены энергии связи, дипольные моменты, спектроскопич. параметры. Различие между экспериментальными и теоретич. энергиями диссоциации для большинства молекул $\leq 0,2$ эВ. Е. А. Ж.

H_2

1985

В Б1132. Значения новых спектроскопических термов состояния $EF^1\Sigma_g^+H_2$. New spectroscopic term values for the $EF^1\Sigma_g^+$ state of H_2 . Senn P., Dressler K. «17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8—13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr.» S. 1., s. a., P—38 (англ.)

Продолжен анализ спектров испускания молек. водорода и идентифицированы высоколежащие колебат. уровни состояния $EF^1\Sigma_g^+H_2$ (с двумя минимумами на потенциальной кривой) вплоть до диссоционного предела. Результаты сопоставлены с данными неэмпирич. расчетов. В. М. Ковба

М.П., & i;

x. 1986, 19, N 3

1985

23 Б4518. Новая идентификация высоковозбужденных состояний молекулы H_2 , доступных в методе многофотонной спектроскопии. New identifications of highly excited states of the H_2 molecule accessible by multiphoton spectroscopy. Senn P., Quadrelli P., Dressler K., Wolniewicz L. «Laser Spectrosc. VII. Proc. 7th Int. Conf., Hawaii, June 24—28, 1985». Berlin e. a., 1985, 153—154 (англ.)

($\mathcal{E}_i$, м.п.)

На основе известных из лит-ры спектров высокого разрешения определены новые уровни первого возбужденного синглетного состояния H_2 ($EF^1\Sigma_g^+$), потенциальная кривая к-рого имеет два минимума, возникающих при избегании пересечения конфигураций $E(1s\sigma 2s\sigma)$ и $F(2s\sigma)^2$. Большинство найденных колебат.-вращат. уровней локализованы во внешнем минимуме F ($v=0$ и $v=1$) EF -состояния и вблизи максимума потенциальной кривой EF -состояния, $v=14-19$. Энергии этих уровней лежат в диапазоне 99363,92—112421,49 см^{-1} .

А. О. Ковальский

X. 1986, 19, N 23

H₂

1985

104: 58723v. New identifications of highly excited states of the hydrogen molecule accessible by multiphoton spectroscopy. Senn, P.; Quadrelli, P.; Drescher, K.; Wolniewicz, L. (Phys. Chem. Lab., ETH-Zent., CH-8092 Zurich, Switz.). *Springer Ser. Opt. Sci.* 1985, 49(Laser Spectrosc. 7), 153-4 (Eng). A search for unobsd. energy levels of gerade symmetry of H₂ yielded spectroscopic identification of hitherto unknown lowest levels localized in the outer min., $F, v \approx 0-1$ of the EF state and of the levels $EF, v \approx 14-19$ above the max. of the EF potential curve which interact with the lowest levels of the $GK^1\Sigma_g^+$ state.

(cnekmp)

c. A. 1986, 104, N 8

H₂

(Im. 23827)

1985

8 Б1246. Спектроскопическая идентификация низших вращательно-колебательных уровней состояния $(2p\sigma)^2-F^1\Sigma_g^+$ молекулы H₂. Spectroscopic identification of the lowest rotation-vibration levels of the $(2p\sigma)^2F^1\Sigma_g^+$ state of the H₂ molecule. Senn P., Quadrelli P., Dressler K., Herzberg G. «J. Chem. Phys.», 1985, 83, № 3, 962—968 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

В области 6100—2450 см⁻¹ с использованием фурье-спектрометра с высоким разрешением заново измерены спектры испускания молекул H₂, связанные с переходом

М.П.

Х. 1987, 19, № 8

$F^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_w^+$. Выполнено отнесение колебательно-вращат. линий к переходам из двух низших колебат. уровней $v=0, 1, 2, 3$ состояния $(2p\sigma)^2 - F\Sigma_g^+$ и рассчитаны более точные значения вращат. постоянных для этих уровней (см^{-1}): 6,118; 5,993; 5,906; 5,912 соотв., а также для уровня $v=1$ состояния $E - 29,698 \text{ см}^{-1}$. Распределение интенсивности вращат. линий в наблюдаемых полосах хорошо согласуется с теорет., а структура уровней состояния F — с точными неэмпирич. расчетами, учитывающими туннелирование через барьер потенциальной ф-ции состояния EF с двойным минимумом и неадиабатич. эффекты. Приведены спектроскопич. постоянные для уровней $v=0-4$ состояния F .

С. Б. Осин

H₂

[Am. 23827] 1985

103: 95176u Spectroscopic identification of the lowest rotational-vibration levels of the $(2p\sigma)^2 F^1\Sigma_g^+$ state of the hydrogen molecule. Senn, P.; Quadrelli, P.; Dressler, K.; Herzberg, G. (Phys. Chem. Lab., ETH-Zurich, CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(3), 962-8 (Eng). Many lines in the IR emission spectrum of H₂ are still unidentified. The identification is reported of a no. of such lines corresponding to transitions from the lowest 2 vibrational levels, $v = 0$ and $v = 1$, of the $(2p\sigma)^2 F^1\Sigma_g^+$ state of H₂. Intensity distributions obsd. in the bands of the $F^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ system are consistent with theory. New or more accurate rotational term values were also found for the $v = 2-4$ levels of the F state, and mol. consts. are reported. The rotation-vibration structure of the F state ($v = 0-4$; $J = 0-5$) is in good agreement with accurate ab initio calcns. which include the effects of tunneling in the double-min. potential function of the EF state as well as nonadiabatic effects.

(F¹⁵⁺
Z₉ ccm.,
Y₁₀ file 742p
uu)

C.A. 1985, 103, N12

H_2

1985

12 Д70. Граничные условия для волновой функции при расчете нечетного триплетного состояния H_2 в приближении связанных каналов. Boundary conditions and channel-coupling-array calculation for the H_2 ungerade triplet state. Shertzer J., Bernstein E., Levin F. S. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 31, № 6, 3570—3573 (англ.)

Рассмотрена схема расчета нечетных состояний молекулы H_2 в приближении связанных каналов (СК) (см. Baer M., Kopri D. I. «J. Math. Phys.», 1973, 14, 1637). Найден явный вид дополнительных условий, накладываемых на волн. ф-цию в приближении СК, обеспечивающих физически разумное поведение потенц. кривой молекулы при малых межъядерных расстояниях (R). Для низшего состояния симметрии $^3\Sigma_u$ молекулы H_2 в приближении СК рассчитана потенц. кривая $E(R)$. Полученные энергии $E(R)$ отличаются от точных не более чем на 0,04 ат. ед., кроме того, ф-ция $E(R)$ имеет качественно правильное поведение при $R \rightarrow 0$. Полученные результаты дают основу для практич. использования ур-ний СК в расчетах молекул. А. И. Дементьев

М.П.

ф. 1985, 18, N 12

H_2

1985

4 Б1049. Получение модельных гамильтонианов. Обменный гамильтониан для H_2 . Derivation of model Hamiltonians: exchange Hamiltonian for H_2 . Soliverez Carlos E., Gagliano Eduardo R., Arteca Gustavo. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1985, 32, № 1, 81—92 (англ.)

Описан подход к построению эффективных операторов, использующий введение некоего вспомогат. эквивалентного гамильтониана, с помощью которого уравнение Шредингера в пространстве правильных по спину антисимм. волновых функций сводится к уравнению в некоем новом пространстве. Базисом в этом пространстве служат правильные по спину линейные комбинации простых произведений атомных спин-орбиталей, выбираемых так, чтобы их антисимметризация приводила к линейно независимым ф-циям. Из этого эквивалентного гамильтониана с помощью проектирования получают эффективные гамильтонианы. Подход применен к построению обменного гамильтониана для молекулы H_2 с точностью до членов 2-го порядка теории возмущений.

В. Б. Павлов-Веревкин

теор. расчит

X. 1986, 19, 44

H₂

1985

Steinwandel Z.,
Hoeschele Z.

Chem. Phys. Lett.,
1985, 116, N1, 25-29.

($\bullet$ SiH_2 ; III)

H₂

1985

102: 122324d Observation of high-angular-momentum Rydberg states of molecular hydrogen in a fast beam. Sturru, W. G.; Sobol, P. E.; Lundeen, S. R. (Dep. Phys., Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN 46556 USA). *Phys. Rev. Lett.* 1985, 54(8), 792-5 (Eng). Rydberg states of H₂ with $n = 10$, $L = 3-6$, formed in charge-capture collisions of (11 keV) H₂⁺ ions, are resolved spectroscopically by laser excitation of the $10 \rightarrow 27$ electronic transition, detected by Stark ionization of the upper state. Measured level positions are in good agreement with a priori predictions. The Rydberg spectrum identifies participating H₂⁺ core states as $\nu = 0$ (only) and $R = 0-3$, but relative line intensities appear anomalous.

(Pugon. ccm.)

C. A. 1985, 102, N14.

H₂

1985

16 Б1218. Измерение методом когерентного антистоксова рассеяния света высокого разрешения ширины линий спектра комбинационного рассеяния H₂. High-resolution CARS measurement of Raman linewidths of H₂. Toich A. M., Melton D. W., Roh W. B. «Opt. Commun.», 1985, 55, № 6, 406—408 (англ.)

Методом когерентного антистоксова рассеяния света с высоким разрешением измерены ширины линий Q ($I = 0-3$) в спектре КР молек. водорода ($P_{H_2} = 0,75-40$ атм). Значения коэф. уширения давлением, a (в 10^{-3} см⁻¹/амага), и коэф. самодиффузии, D_0 (в см⁻² амага/с): линия Q (0) — 2,35 и 1,60, линия Q(1) — 1,68 и 1,35, линия Q (2) — 2,58 и 1,43, линия Q(3) — 3,90 и 1,43. Результаты сопоставлены с данными, полученными методом спонтанного КР высокого разрешения. В. М.

СКР

Х. 1986, 19, 16.

H₂

[Om. 21274]

1985

Trautwein A. X.,
Lauer S., et al.,

кометрии,
силовые
постоянные, 1985, 67, N 3, 175-185.
рацем

H_2

1985

12 Б1017. О точности алгебраического приближения для двухатомных молекул. On the accuracy of the algebraic approximation for diatomic molecules. Wells B. H., Wilson S. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1985, 18, № 21, L731—L734 (англ.)

Исследована точность расчетов молекул в рамках алгебраич. приближения при использовании конечного базиса аналитич. ф-ций. Рассчитаны полные и орбитальные энергии, дипольные и квадрупольные моменты молекулы H_2 и иона HeH^+ в базисах различной размерности. В кач-ве базисных использованы эллиптич. ф-ции, представляющие собой произведения степеней и экспонент от эллипсоидальных координат. Длина разложения достигала 29 для H_2 и 48 для HeH^+ . Результаты согласуются с данными численного расчета по энергии не хуже 10^{-8} — 10^{-9} ат. ед. А. А. Сафонов

расчет E

(4) IX

X. 1986, 19, N 12

 HeH^+

H₂

1985

/ 7 Л1268. ВКР-спектроскопия возбужденных колебательных состояний молекулы водорода. Венкин Г. В., Михеев Г. М. «Квант. электрон.» (Москва), 1985, 12, № 2, 394—397 (рез. англ.)

Предложен и реализован метод прямого измерения разности ангармонизмов молекулы водорода $[v\{Q_{01}(1)\} - v\{Q_{12}(1)\}] - [v\{Q_{12}(1)\} - v\{Q_{23}(1)\}] = 4,837 \pm \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$ с использованием в качестве реперных линий компонент сложного спектра четырехфотонного параметрич. рассеяния света, сопровождающего ВКР на переходах $Q_{01}(1)$, $Q_{12}(1)$, $Q_{23}(1)$. Измеренная разность ангармонизмов позволяет рассчитать частоту перехода $Q_{03}(1)$ молекулы водорода, приведенную к нулевой плотности газа: $v\{Q_{03}(1)\} = 11765,003 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$. Резюме

спектр, ν_i ,
м.л.

сб. 1985, 18, № 7

H₂

1985

102: 226290f The EF, GK, and HH $1\Sigma_g^+$ states of hydrogen. Improved ab initio calculation of vibrational states in the adiabatic approximation. Wolniewicz, L.; Dressler, K. (Phys. Chem. Lab., ETH-Zent., CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Chem. Phys.* 1985, 82(7), 3292-9 (Eng). Electronic energies and diagonal energy corrections for nuclear motion were calcd. for the first three excited $1\Sigma_g^+$ states of H₂ at 70 internuclear sepns. (*R*). Accurate electronic wave functions, comprising, resp., 129, 118 and 110 terms for the EF, GK, and HH states, and a new method for the evaluation of the relevant integrals were used. The max. values of the adiabatic energy corrections were larger than previously published values by 60 cm⁻¹ (EF at *R* = 3.2 at. units [a.u.]), 55 cm⁻¹ (GK at *R* = 2.85 a.u.), and 38 cm⁻¹ (HH at *R* = 2.95 a.u.); the electronic energies at the same values of *R* were lower by -6, -26, and -7 cm⁻¹. The adiabatic ab-initio vibrational energies of the EF, *v* = 0, levels lie 1.9 (H₂) and 1.4 cm⁻¹ (HD and D₂) above the exptl. values. All higher vibrational levels of the three electronic states are appreciably affected by nonadiabatic energy shifts.

возгуг.
сочм.,
мел. паркт.

C.A. 1985, 102, N 26

H₂

1985

/ 103: 166406g Feshbach resonances in electron-molecule scattering by the complex multiconfiguration SCF and configuration interaction procedures: The $1\Sigma_g^+$ autoionizing states of molecular hydrogen. Yabushita, Satoshi; McCurdy, C. William (Dep. Chem., Ohio State Univ., Columbus, OH 43210 USA). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(7), 3547-59 (Eng). The complex resonance energies (positions and widths) and wave functions for the lowest $1\Sigma_g^+$ doubly excited autoionizing states of H₂ were directly computed by using the MC-SCF and CI methods within the context of the complex basis function technique. These autoionizing states are Feshbach resonances (as opposed to shape resonances), and single-configuration SCF calcs. provide no information about the lifetimes of such states. By using a small orbital space, the MCSCF method can give essentially the same complex energies as the full CI method. Numerical results agree with previous theor. results, esp. with the optical potential calcn. employing a diffuse basis set by Schneider and Collins (1983), indicating that poor agreement with previous complex coordination results by Moiseyev and Corcoran (1979) is attributable to their small basis set.

multim. proc
103: 15g
CCMC 110710000
CCMC 110000

C.A. 1985, 103, N20

H_2

?

2 Б4024. Аппроксимация отталкивательных кривых и поверхностей потенциальной энергии. Fitting repulsive potential-energy curves and surfaces. Thareja Sukarma, Sathyamurthy N. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», Pt. 2, 81, № 5, 717—723 (англ.)

С целью найти наиболее простую и достаточно точную аппроксимацию отталкиват. ветви потенциала взаимодействия атомов исследован ряд аналитич. представлений (анти-морзовская ф-ция, расширенная ф-ция Ридберга, полиномиальная экспоненциальная и ряд др. ф-ций). В кач-ве теста использован точный неэмпирич. потенциал $H_2(^3\Sigma_u^+)$ и Пв потенциальной энергии H_3 ($2pE^1$ с симметрией D_{3h}). Показано, что наилучшую аппроксимацию отталкивания в системах $H_2(^3\Sigma_u^+)$, HeH, He₂ и NaLi дает полиномиальная экспоненциальная ф-ция. Анти-морзовская ф-ция, несколько уступает в точности, но лучше подходит для построения двух- и трехмерных Пв потенциальной энергии.

Л. Ю. Русин

$(^3\Sigma_u^+)$

крив. и
поверхн.
потенц.
энергии

(+3) $\boxtimes$