

1977



1977

5/4-79

H₂
LiH

19 Б27. Асимптотическое приближение для смешивания ионных и ковалентных конфигураций в водороде и гидридах щелочных металлов. Adelman S. A., Herschbach D. R. Asymptotic approximation for ionic-covalent configuration mixing in hydrogen and alkali hydrides. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 3, 793-809 (англ.)

асимптотическое приближение

На примере молекул H₂ и LiH детально проанализировано взаимодействие ионных и ковалентных состояний в области больших значений межъядерного расстояния R. В конфигурац. взаимодействии включено одно ионное состояние, соответствующее диссоциационным пределам H⁺+H⁻ (1s²) (или Li⁺(1s²)+H⁻(1s)), и несколько ковалентных, отвечающих диссоциац. пределу H(1s)+H(2s, 2p) в случае H₂ и Li(2s)+H(1s) и Li(2p)+H(1s) в случае LiH. Диабатич. потенциал ионного состояния аппроксимирован кривой кулоновского типа $H_i = \Delta - 1/R$, где постоянная Δ равна разности между ионизационным потенциалом атома-донора и сродством к электрону атома-акцептора. Диагональные матричные элементы ковалентных состояний приняты рав-

(+1)

ж. 1977 № 19

ными значениям энергии на диссоциац. пределах. Не-
диагональные матричные элементы между ковалентны-
ми состояниями положены равными нулю. Матричные
элементы взаимодействия между ионным и ковалент-
ными состояниями вычислены с помощью асимптотич.
волновых ф-ций. Модель содержит только три пара-
метра — значения потенциала ионизации и средства к
электрону донора и акцептора соотв. и величину атом-
ного радиуса отриц. иона. Рассчитанные в области
значений R от 5 до 15 ат. ед. потенциальные кривые
 $^1\Sigma^+$ -состояний H_2 и $^1\Sigma^+$ -состояний LiH с погрешно-
стью порядка 10—20% согласуются как с данными не-
эмпирич. расчетов, так и с эксперим. результатами.
Найдено, что добавление поляризац. членов в потен-
циал H_i ионного состояния в данном случае приводит
только к ухудшению результатов. А. В. Немухин

На

щелочные
гидриды

и, потенц.
кривые

(+1)

⊠

ср 1977 №9

9Д149. Асимптотическое приближение для смешивания конфигураций ионного и ковалентного типов в молекуле водорода и гидридах щелочных металлов. Adelman S. A., Herschbach D. R. Asymptotic approximation for ionic-covalent configuration mixing in hydrogen and alkali hydrides. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 3, 793—809 (англ.)

Для случаев пересечения на больших межъядерных расстояниях потенц. кривых ионной и ковалентных конфигураций двухатомных молекул изучено влияние смешивания конфигураций обоих типов на форму потенц. кривых некоторых возбужденных состояний молекул. Расчеты проводились в валентном приближении для нескольких возбужденных состояний молекулы H_2 и гидридов щелочных металлов. Волн. ф-ции валентных электронов (ВФВЭ) на бесконечности имели асимптотически точный вид и определялись потенциалом ионизации атома донора, сродством к электрону и слэтеровским атомным радиусом атома акцептора; в области, близкой к ядру, ВФВЭ имели псевдопотенц. вид. Сравнение с точными расчетами показало, что для больших межъядерных расстояний асимптотич. приближение приводит к результатам, хорошо согласующимся с результатами точных расчетов (в пределах 80—90%).

А. В. Обухов

1977

57A-745
BX-79

H_2

11 Д156. Расчет молекулы водорода с функцией Вейнбаума, дополненной плавающей функцией. Адамов М. Н., Разгонов А. И., Иванов А. И. «Теор. и эксперим. химия», 1977, 13, № 3, 379—381

Волновая электронная ф-ция молекулы H_2 представлена в виде суперпозиции ф-ции Вейнбаума и ф-ции типа Гейтлера—Лондона, построенной из плавающих орбиталей, не имеющих разрыва производной по координатам электрона. Сглаженные плавающие орбитали являются определенной линейной комбинацией ф-ций слэтеровского типа. Вариационный расчет энергии показывает, что при этом распределение электронной плотности заметно уточняется.

Автореферат

расчет
молекулы

Ф. 1977 N 11

H₂

1974

23 Б13. Расчет молекулы водорода с функцией Вейнбаума, дополненной плавающей функцией. Адамов М. Н., Разгонов А. И., Иванов А. И. «Теор. и эксперим. химия», 1977, 13, № 3, 379—381

Волновая электронная функция молекулы H₂ представлена в виде суперпозиции функции Вейнбаума и функции типа Гейтлера — Лондона, построенной из плавающих орбиталей, не имеющих разрыва при по координатам электрона. Сглаженные плавающие орбитали являются определенной линейной комбинацией функций слейтеровского типа. Вариационный расчет энергии показывает, что при этом распределение электронной плотности заметно уточняется.

Автореферат

расчет
волновой
функции

ж. 1974 № 23

1977

H₂

8 Б25. Расчет молекулярной корреляционной энергии на основе теории возмущений с помощью геминалей гауссова типа. Парные энергии молекулы H₂ второго и третьего порядков. Adamowicz L., Sadlej A. J. Perturbation calculation of molecular correlation energy using Gaussian-type geminals. Second- and third-order pair energy of H₂. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 9, 4297—4300 (англ.)

На примере молекулы H₂ рассмотрена возможность расчета корреляц. поправок к энергии путем решения выведенных на основе теории возмущений уравнений для



2, 08, 1978

парных корреляц. функций. Предложен вариационный метод решения парных уравнений с помощью геминалей гауссова типа, зависящих от всех электрон-ядерных координат и межэлектронного расстояния. Приведены поправки к энергии, определенные для второго и третьего порядков теории возмущений при расчете основного состояния молекулы H_2 в базисе из 4-х геминалей с оптимизированными наилучшими параметрами. В. И. Пупышев

70325.6630

Ch, Ph, TC

96200

H₂

1977

X 4-17503

Ahrichs R., Pence R., Scoles G.
Intermolecular forces in simple systems:
"Chem. Phys.", 1977, 19, N 2, 119-130
(англ.)

0839 пик

805 809 830

ВИНИТИ

70503.3I36

00688

1977

Ф.Х. ТС. МГУ

H₂
Колл. - возбужду

жч-18236

Самостоятел

Регистрация колебательно-возбужденного
молекулярного водорода методом резонансной
флуоресценции. Александров Е.Н., Темчин
С.М., Шишацкая Л.П.

"Докл. АН СССР", 1977, 233, № 2, 392-394

0865 пик

833 837 856

ВИНИТИ

H₂

1974

9 Д312. Возбуждение состояния H₂(G¹Σ_g⁺) электронным ударом. Anderson Richard J., Watson J., Jr, Sharpton Francis A. Electron impact excitation of the G¹Σ_g⁺ state of H₂. «J. Opt. Soc. Amer.», 1977, 67, № 12, 1641—1643 (англ.)

Оптическая ф-ция возбуждения перехода H₂(G¹Σ_g⁺—B¹Σ₄⁺) при электронном ударе получена в области энергий электронов 0,500 эв при давлении H₂ ≤ 3·10⁻² мм рт. ст. Измерено абс. значение сечения возбуждения излучения λ=4634 Å (G→B(0,0), P₁, R₂, R₃) электронами с энергией 200 эв. По затуханию излучения λ=4628 Å и λ=4634 Å, возбуждаемого импульсным пучком электронов с энергиями 50, 100 и 200 эв, определено время жизни состояния G¹Σ_g⁺(v¹=0), равное ~30 нсек. Однокомпонентное затухание, наблюдавшееся в эксперименте, свидетельствует о том, что заселение состояния H₂(G) за счет каскадных переходов пренебрежимо мало по сравнению с прямым заселением этого состояния. Все полученные результаты не зависят от давления H₂ ((2—50)·10⁻³ мм рт. ст.) и электронного тока (5 мка—1 ма). Библ. 21. В. С. Иванов

возбуждение
состояния

Ф, 1978, № 9

H₂

1977

F₂

N₂

O₂

F₂

87: 29397s Theoretical study of the nature of force constants.
I. Diatomic molecules. Arce, F.; Casado, J.; Rios, M. A.;
Tato, V. (Fac. Cienc., Univ. Santiago, Santiago, Spain). *Rev.
Roum. Chim.* 1977, 22(3), 335-43 (Span). By using the
CNDO/2, of Pople and Segal (1966), and the CNDO/BW (Boyd
and Whitehead, 1972) approxns., force consts. for diat. mols.
were calcd. Comparison with exptl. values for H₂, C₂, N₂, O₂, F₂,
and BH indicates CNDO/2 gives very high values, agreement for
CNDO/BW is reasonable good. Major contributions to force
consts. are electrostatic bicentric terms. Monocentric terms are
important only in heteronuclear mols. with F. Force consts. are
of repulsive nature. F. Danon

BH (e.u.s. noct.)

C. A. 1977. 87 N 4



(+3)

A

H₂¹

Оттиск 5859

1977

6 Б15. Диабатические состояния молекул и метод экранированных двухатомных орбиталей. Эволюция системы двух взаимодействующих состояний для молекулы водорода. Aubert-Freson M., Desouter-Lecomte M. Diabatic molecular states and the shielded diatomic orbital method. Evolution of two-interacting state systems for molecular hydrogen. «Chem. Phys.», 1977, 25, № 2, 171—181 (англ.)

Метод построения диабатич. волновых функций многоэлектронных молекул, основанный на использовании экранированных двухатомных орбиталей (ЭДО), предложенный ранее (см. «Phys. Rev. Lett.», 1975, 14, 627), распространен на случай возбужденных состояний. ЭДО определяются из решения одноэлектронного уравнения Шредингера в эллиптич. координатах с эффективным экранирующим потенциалом. Этот потенциал зависит от четырех параметров, к-рые оцениваются таким образом, чтобы потенциал электростатич. взаимодействия правильно описывался при малых и больших межатомных расстояниях для соотв-щих возбуж-

2, № 1948

денных состояний. ЭДО определены для молекулы H_2 . В миним. базисе ЭДО построены кривые потенциальной энергии для ${}^1\Sigma_g^+(2p_\sigma^2)$, ${}^1\Sigma_g^+(1s_\sigma, 2s_\sigma)$, ${}^1\Sigma_u^+(1s_\sigma, 4p_\sigma)$ и ${}^1\Sigma_u^+(1s_\sigma, 4f_\sigma)$ возбужденных состояний H_2 . Динамика движения ядер изучена как в адиабатич., так и в диабатич. приближениях для состояний ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^1\Sigma_u^+$.

Резюме



1977

H₂

88: 81193g Theoretical radiative lifetime of the metastable $c^3\Pi_u$ state of molecular hydrogen. Bhattacharyya, Dilip K.; Chiu, Lue-Yung Chow (Dep. Chem., Howard Univ., Washington, D. C.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(12), 5727-34 (Eng). Magnetic dipole and elec. quadrupole interactions are considered as the mechanism for the forbidden radiative transition from the metastable $c^3\Pi_u$ state of H₂ to the dissociative $b^3\Sigma_u^+$ state. The discrete vibrational wavefunction for the $c^3\Pi_u$ state is generated from J. C. Browne's (1964) potential. The continuum vibrational wavefunction for the $b^3\Sigma_u^+$ state is generated from an exponential type potential function, which fits closely with W. Kolos and L. Wolniewicz's (1965) potential. By virtue of this exponential type potential function, the phase integral and the exponential integral of the continuum vibrational wavefunction become integrable and an anal. expression is given for the vibrational

(8)

C. A. 1978. 88 N 12

wavefunction of $b^3\Sigma_u^+$. The electronic wavefunctions, used to calc. the transition moments are 2-center wavefunctions previously derived by L. Y. Chou Chiu (1965) (for $c^3\Pi_u$) and by S. O. Hirschfelder and J. W. Linnett (1950) (for $b^3\Sigma_u^+$). The translational expansion of the magnetic dipole operator (originally at the center of mass) at the at. centers generates an addnl. gradient operator, which contributes significantly towards the magnetic dipole transition probability. From the total transition probability which is a sum of that due to magnetic dipole transition and that due to elec. quadrupole transition, a lifetime of $\tau = 1.7$ ms is calcd. for the lowest vibrational level of the $c^3\Pi_u$ state. For a comparison, the δ -function approxn. is used for the continuum vibrational wavefunction. This approxn. gives rather good agreement with the accurate calcn.

³H₂; SO₃ (c.c.n.) XI-5677 1977

Brassington N.Y., Edwards H. B. M.,
Farwell A.W., Long A.A., Mansour H.R.

"Lasers Chem. Proc. Conf., London, 1977",
Amsterdam e.a., 1977, 150-152 (arew.)

The pure rotation Raman spectra of
³H₂ and SO₃ and the vibration-rotation
Raman spectrum of ³H₂.

prepub., 1979, 1 & 365 10

(92)

70606.8723
Ch, Ph, TC

V(2) 4 08.08.1977
M2

1977

48-18412

Bickes R.W., Jr, Bernstein R.B.

The SPF-Dunham expansion for the potential well: a regression model for systematic analysis of differential elastic beam scattering cross sections.

"J. Chem. Phys.", 1977, 66, N 6, 2403-2420

(англ.)

08.90.1977

850 857 88 1

ВИНИТИ

H₂

IX -5572

1977


LiH


BeH₂

BH₃

rb. ex.
fact

'86: 161596q A relation between the sizes and energies of localized molecular orbitals. I. A study of selected first-row hydrides. Daudel, R.; Goddard, J. D.; Csizmadia, I. G. (Cent. Mec. Ondul. Appl., Paris, Fr.). *Int. J. Quantum Chem.* 1977, 11(1), 137-47 (Eng). Ab initio calcns. were done on H₂, LiH, BeH₂, BH₃, with large Gaussian basis sets. Energy-localized MO's (LMO's) were computed and analyzed in terms of their sizes and shapes. The total mol. electronic energy was partitioned into components that can be assoc. with an LMO; and the relationship between the sizes and energies of such orbitals was examd. A simple energy-size relation exists for core LMO's but only approx. holds for bond LMO's.

(+3) 

C.A. 1977. 86 N 22 

1977

H₂

2F55-11

Доклад
Сирова

17 Б26. Соотношение между размерами и энергиями локализованных молекулярных орбиталей. I. Исследование некоторых гидридов элементов второго периода. Daudel R., Goddard J. D., Csizmadia I. G. A relationship between the sizes and energies of localized molecular orbitals. I. A study of selected first-row hydrides. «Int. J. Quantum Chem.», 1977, 11, № 1, 137—147 (англ.; рез. франц., нем.)

Ограниченным методом Хартри—Фока рассчитано электронное строение гидридов H₂, LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, BH₄⁻ и NH₄⁺ в базисе ГФ 5s/3s для атома H и 10s5p/5s3p для остальных атомов (для Li и Be использовался также базис 10s/5s). Согласно критерию Эдмистона—Рюденберга получены локализованные молек. орбитали (ЛМО) для всех исследованных систем. Вычислены первые $\langle r \rangle_i$ и вторые $\langle r^2 \rangle_i$ моменты электронного распределения для ЛМО, а также проведено разбиение полной электронной энергии на энергии ϵ_i .

45-18330

(+6)

д. 1977 N 14

соотв-щие отдельным ЛМО. Обсуждены закономерности изменения величин $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ и ϵ для ЛМО в рядах $\text{LiH—BeH}_2\text{—BH}_3\text{—CH}_4$ и $\text{BH}_4\text{—CH}_4\text{—NH}_4^+$. Для этих рядов исследован вопрос о существовании зависимости между энергиями и размерами ЛМО вида $(1/\epsilon_i) = (1/\epsilon_i)_0 + k \langle r_i^2 \rangle$. Это соотношение очень хорошо выполняется в обоих рядах для ЛМО, описывающих остовные электроны и хуже — для ЛМО связей. На примерах LiH и BeH_2 обсуждена зависимость вычисл. характеристик ЛМО от выбранного базиса. М. Гофман

1977

 H_2 D_2

2) 24 Б76. Диссоциация колебательно-возбужденных молекул электронами. Бойкова Р. Ф. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1977, № 10, 31—35 (рез. англ.)

Рассмотрены процессы нерезонансной диссоциации молекул при столкновении с электронами. Диссоциация происходит в результате перехода из высоковозбужденного колебательного состояния в континуум без изменения начального электронного состояния молекулы. Использованный в работе метод потенциалов малого радиуса позволяет учесть многократное рассеяние электрона на каждом атоме молекулы. Расчеты выполнены для молекул H_2 и D_2 при энергиях налетающего электрона 1—10 эВ. Сечение диссоциации для верхнего колебательного уровня H_2 достигает максимального значения $2 \cdot 10^{-15}$, для D_2 — 10^{-14} см². Оценка сечения диссоциации H_2 из основного состояния дает величину порядка 10^{-21} см².

Автореферат

сечение
диссоц.

④1

л. 1977 № 24

1977

H₂

D₂

преддиссоциация

(71) ☒

Ф. 1977 № 10

10 Д418. Преддиссоциация H₂ и D₂ под действием излучения. Borgell Peter, Guyon Paul Marie, Glass-Maujean Michele. H₂ and D₂ photon impact predissociation. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 2, 818—827 (англ.)

При облучении H₂ и D₂ (давление 10⁻² мм рт. ст.) синхротронным излучением в области 680—860 Å со средним потоком ~3·10⁹ фотонов·А⁻¹·сек⁻¹ зарегистрировано излучение α-линии серии Лаймана и α-, β- и

γ-линий серии Бальмера атомов Н и D. Сравнение полученных спектров возбуждения со спектрами поглощения молекул H₂ и D₂ дало ясные доказательства преддиссоциации ридберговских молекулярных состояний, лежащих выше порогов диссоциации; H₂+hν→→H(1S)+H*(n=2, 3, 4, 5). При возбуждении газа излучением в области 750—860 Å наблюдалась видимая флуоресценция, идентифицированная как излучение из возбужденных ридберговских состояний молекул. Полученные результаты сопоставлены с данными аналогичных измерений при возбуждении газа электронным ударом.

1977

H₂D₂

Преддиссоц.

(+1) ☒

Л. 1977
N 19

19 Б1545. Преддиссоциация H₂ и D₂ фотонным ударом. Borreil Peter, Guyon Paul Marie, Glass-Maujean Michèle. H₂ and D₂ photon impact predissociation. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 2, 818—827 (англ.)

При помощи пропущенного через монохроматор синхротронного излучения (разрешение 0,12 Å) в области 680—860 Å зарегистрированы спектры возбуждения флуоресценции (Фл) на α-линии Лаймана и α-, β- и γ-линиях Бальмера атомов H и D при действии света на H₂ и D₂. Сравнение спектров возбуждения Фл со спектрами поглощения указывает на преддиссоциацию ридберговских состояний молекул выше порогов диссоциации в процессе $H_2 + h\nu \rightarrow H(1s) + H^* (n=2, 3, 4, 5)$. При возбуждении в области 750—860 нм наблюдали также Фл в видимой области, приписанную испусканию возбужденных ридберговских состояний молекул H₂ и D₂. Проведено сравнение полученных данных с известными из лит-ры результатами исследования диссоциации H₂ электронным ударом.

В. Е. Скурат

$^3\text{H}_2$
 SO_3

1977

1 Д365. Вращательные спектры комбинационного рассеяния $^3\text{H}_2$ и SO_3 и колебательно-вращательный спектр комбинационного рассеяния $^3\text{H}_2$. Brassington N. J., Edwards H. G. M., Farwell D. W., Long D. A., Mansour H. R. The pure rotation Raman spectra of $^3\text{H}_2$ and SO_3 and the vibration-rotation Raman spectrum of $^3\text{H}_2$. «Lasers Chem. Proc. Conf., London, 1977». Amsterdam e. a., 1977, 150—152 (англ.)

Получены спектры комб. рас. — вращательный и колебательно-вращательный для трития $^3\text{H}_2$ и вращательный для SO_3 при давл. ~ 1 атм и т-рах соответственно 288 и 333° К. Эксперим. установка состояла из лазера Ag^+ мощностью 1,2 Вт в линии 488 нм и спектрометра с фокусом 3 м с дисперсией 1,4 $\text{см}^{-1}/\text{мм}$ в синей области. Спектры регистрировались фотографически. Измерены частоты линий с точностью 0,005 см^{-1} , по их значениям вычислены вращательные и колебательно-вращательные постоянные и длины связей в изученных молекулах.

М. Тонков

(м.п.)

(+1)

Ф. 1979, N 1

H₂

* 45-18849

1977

D₂

87: 92717m Application of the effective vibration-rotation Hamiltonian to hydrogen and deuterium. Bunker, P. R.; McLarnon, C. J.; Moss, R. E. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *Mol. Phys.* 1977, 33(2), 425-9 (Eng). The effective vibration-rotation Hamiltonian of B. and M. (1977) is applied to H₂ and D₂. The Hamiltonian was fitted to the exptl. vibration-rotation energy levels of the ground electronic state of D₂ by adjusting the effective vibrational and rotational reduced masses, μ_v and μ_r , resp. A satisfactory fit (std. deviation $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$) was also achieved by adjusting only μ_v , with $\mu_r =$ nuclear reduced mass. $\mu_v(\text{D}_2)$ was used to calc. $\mu_r(\text{H}_2)$, using the isotopic dependence of μ_v . The vibration-rotation energy levels of the ground electronic state of H₂ were also predicted.

kb. sel.
papers.

C. A. 1977. 87 v12



H₂

открыта № 2 в журнале
Визнер

1977

10 D225. Нарушение приближения Борна—Оппенгеймера: эффективный колебательно-вращательный гамильтониан двухатомной молекулы. Bunker P. R., Moss R. E. The breakdown of the Born—Oppenheimer approximation: the effective vibration-rotation hamiltonian for a diatomic molecule. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 2, 417—424 (англ.)

Электронно-колебательно-вращательный гамильтониан (ЭКВ) двухатомной молекулы представлен в виде суммы $H = H_0 + H'$, где $H_0(r, R)$ — электронный гамильтониан в приближении Борна—Оппенгеймера, а $H'(r, R)$ состоит из суммы операторов кинетич. энергии электронов, колебания и вращений. Для получения эффективного ЭКВ гамильтониана из H использован метод

электр.
колеб. —
вращ.
гамильтониан

Ф. 1977 № 10



⊕ 2-ат. мол.
колеб. вращ.
система

контактных преобразований, который в первом приближении исключает из матрицы H в базисе H_0 недиагональные элементы H' , связывающие основное электронное состояние с возбужденными электронными состояниями. Во втором приближении метода контактных преобразований выведено общее выражение для эффективного ЭКВ гамильтониана, диагонального по борн-оппенгеймеровским состояниям и параметрически зависящего от межъядерного расстояния. Рассмотрены примеры молекулы H_2 и ее изотопозамещенных.

М. Р. Алиев

H_2

D_2

20 Б20. Нарушение приближения Борна — Оппенгеймера. Эффективный колебательно-вращательный гамильтониан для двухатомной молекулы. Bunker P. R., Moss R. E. The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation: the effective vibration—rotation hamiltonian for a diatomic molecule. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 2, 417—424 (англ.)

Получено выражение для эффективного колебательно-вращательного гамильтониана (ЭКВГ) двухатомной молекулы в основном электронном состоянии. В отличие от ранее введенных выражений при предложенном подходе, основанном на контактном преобразовании гамильтониана молекулы, не пренебрегают зависимостью электронных энергий нулевого порядка от межъядерного расстояния R , что приводит к зависимости от R матричных элементов уравнений, служащих для определения оператора S контактного преобразования. На примере молекул H_2 и D_2 показано, что для $^1\Sigma$ -состояний гомоядерных двухатомных молекул предложенный ЭКВГ содер-

1977

оттиски № 2
в канале Бункера Р

Х. 1977 № 20

колеб. вращ.

жит различающиеся эффективные колебательную и вращательную приведенные массы молекулы, зависящие от R . Отмечена возможность распространения развитого подхода на гетероядерные двух- и многоатомные молекулы.

М. Ерлыкин

1977

ВР-Х)-5643

H₂

He²⁺₂

H₃⁺

М.П.

12 Д115. Исследование двухэлектронной химической связи путем расчета ожидаемых значений энергетических величин на основе разделения матрицы плотности. I. Гомоядерные системы H₂, He₂²⁺, H₃⁺. Butscher Werner, Schmidtke Hans — Herbert.

An investigation of the two-electron chemical bond calculating energy expectation values from density matrix partitionings. I. The homonuclear case H₂, He₂²⁺, H₃⁺. «Chem. Phys.», 1977, 23, № 1, 87—96 (англ.)

С целью исследования природы химич. связи в двухэлектронных системах для H₂, He₂²⁺ и H₃⁺ выполнены расчеты составляющих полной, кинетической и потенц. энергии как ф-ций межатомных расстояний на основе

Р. 1977 №12

(+2) X

разложения одно- и двухчастичной матриц плотности в соответствии с процедурой Рюденберга. Расчеты производились в рамках метода валентных схем с учетом ионных членов и варьированием нелинейных параметров, в случае H_3^+ — использовались плавающие $1s$ -ф-ции. Проанализирована роль отдельных вкладов в связывание: в H_2 и H_3^+ основную роль играют эффекты, связанные с промотированием, причем интерференционная составляющая в случае H_3^+ благодаря трем областям перекрытия заметно больше, чем в H_2 ; в He_2^{2+} связь в метастабильном состоянии обеспечивается за счет дальнедействующих интерференционных эффектов.

В. И. Барановский

H₂

ВФ-Х1-5643

1974

23 Б16. Исследование двухэлектронной химической связи путем расчета средних значений энергии на основе разбиений матрицы плотности. I. Случай гомоядерных систем H₂, He₂²⁺, H₃⁺. Butscher Werner, Schmidtke Hans-Herbert. An investigation of the two-electron chemical bond calculating energy expectation values from density matrix partitionings. I. The homonuclear case H₂, He₂²⁺, H₃⁺. «Chem. Phys.», 1977, 23, № 1, 87—96 (англ.)

Простым методом валентных схем с учетом ионных конфигураций рассчитаны волновые функции гомоядерных двухэлектронных молекул H₂, He₂²⁺ и H₃⁺ в широком диапазоне межъядерных расстояний. Использован базис из слейтеровских функций 1s на каждом атоме, причем для H₃⁺ были взяты плавающие функции. При каждом расстоянии проведена оптимизация масштабного множителя. Рассчитанные значе-

М.П.

(+2)

✓

д. 1977 N 23

ния энергии лежат ниже соотв-щих хартри-фоковских пределов. Найденные волновые функции использованы для анализа хим. связи по Рюденбергу. Получены матрицы плотности первого и второго порядков и проведено их разбиение на квазиклассич. и интерференц. части. На основе этого разбиения выделены вклады в энергию связи, обусловленные промотированием атомов, кулоновским взаимодействием электронов с ядрами, квазиклассич. двухэлектронными взаимодействиями и интерференцией (обменными членами). Показано, что образование связи определяется относит. величинами разных вкладов в энергию, причем в каждой из рассмотренных молекул роль каждого вклада различна.

А. В. Абраменков

1977

H₂

10 Б28. Расчет полных энергий H₂, C₂, N₂ и CO, рассчитанные X_α-методом рассеянных волн с учетом поправок к маффин-тин приближению. Danese J. V. Non-muffin-tin MS X_α total energies for H₂, C₂, N₂ and CO. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 45, № 1, 150—154 (англ.)

расчет
полных
энергий,
поправки,
кривые

Потенциальные кривые для молекул H₂, C₂, N₂ и CO рассчитаны ССП X_α-методом рассеянных волн с учетом поправок к маффин-тин приближению (ПМТП). ПМТП к полной энергии вычислялись с помощью теории возмущений с учетом членов 1-го и 2-го порядков на базе полученных маффин-тин-орбиталей. ПМТП в области между атомными сферами вычислялись с по-

(73) ☒



2, 1977, N10

мощью численного трехмерного интегрирования. Полученные значения равновесных расстояний R_e 1,41; 2,47; 2,20 и 2,43 ат. ед. и энергий диссоциации 3,51; 3,77; 7,71 и 5,33 эв. для H_2 , C_2 , N_2 и CO соотв. представляют собой значит. улучшение по сравнению с результатами обычного X_α -расчета в приближении маффин-тин для потенциала и зарядовой плотности. ПМТП 2-го порядка оказываются существенными, хотя они и уменьшают значение энергий диссоциации. Для H_2 и CO потенциальные кривые рассчитаны также методом локальной спиновой плотности (ЛСП) Кона — Шэма. ЛСП и X_α -метод приводят к близким результатам, причем энергии диссоциации, получаемые в ЛСП обычно больше соответствующих X_α -значений. И. Тополь

H₂

1977

5 Д132. Полные энергии для H₂, C₂, N₂ и CO в ячеечном варианте метода многократного рассеяния X α . Danese J. V. Non-muffin-tin MS X α total energies for H₂, C₂, N₂ and CO. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 45, № 1, 150—154 (англ.)

Вычисление полных энергий в ячеечном приближении метода многократного рассеяния (MP) X α может ~~приводить к серьезным~~ ошибкам. Ранее (РЖФиз, 1975, 4Д149) было показано, что источником этих ошибок является использование ячеечной формы электронной плотности. Заметно улучшает ситуацию введение линейных по плотности поправок к полной энергии, возникающих при учете ячейочного распределения плотности, вычисленной на самосогласованных волн. ф-циях MP X α . В цитированной работе считалось, что остальные поправки малы. Теперь найдено, что значительный вклад (10—20% от линейных поправок) вносят поправ-

растет
нагрузка
энергии

ф. 1977. N5

(+3)

ки второго порядка по отличию плотности от ячеечной формы. Эти поправки являются частью электрон-электронного взаимодействия, и наибольший вклад в них вносит область между сферами. Обсуждается техника численного 3-мерного интегрирования. Расчет полных энергий в спин-поляризованном варианте МР $X\alpha$ в зависимости от межатомных расстояний проведен для H_2 , C_2 , N_2 и CO . В частности для CO найдено равновесное расстояние 2,43 а. е. и энергия диссоциации 5,33 эв, тогда как эксперим. значения равны соответственно 2,13 а. е. и 11,2 эв. Библ. 17. И. И. Гегузин

H₂

C₂

N₂

CO

no memy.

q-yus

kb. next. packet

C. A. 1977. 86. 19

1977

† 56:96336p Non-muffin-tin MS X α total energies for molecular hydrogen, diatomic carbon, molecular nitrogen and carbon monoxide, Danese, J. B. (Dep. Phys., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). *Chem. Phys. Lett.* 1977, 45(1), 150-4 (Eng), Non-muffin-tin (NMT) multiple-scattering (MS) X α statistical-exchange-correlation calcs. for the ground-state potential curves are reported for the mols. H₂, C₂, N₂, and CO. These calcs. include corrections linear and 2nd order in the NMT charge d. and show great improvement over the muffin-tin curves. With these corrections, somewhat better agreement with expt. was also found. A comparison is made between the X α and the local-spin-d. approxns. for the H₂ and CO mols.



(+3)



1977

H₂
LiH
BH

6 Д208. Функции электронного распределения молекулы и корреляционные «дырки». Теория и применение к молекулам H₂, LiH и BH. Doggett G. Molecular electronic distribution functions and correlation holes. Theory and application to H₂, LiH and BH. «Mol. Phys.», 1977, 34, № 6, 1739—1757 (англ.)

Для простого и наглядного описания электронного распределения в молекуле предложено использовать ф-цию продольного распределения (ФПР) и ф-цию поперечного распределения электронов (ФПОР), получающиеся при частичном интегрировании по соответствующим координатам одночастичной матрицы плотности. Проведены конкретные вычисления ФПР и ФПОР в базисе слэтеровского типа для молекул H₂, LiH и BH. Установлено, что максимумы ФПР приходятся на области, в которых сосредоточены остовные пары, одиночные пары и связывающие пары электронов. Корреляция между парами электронов с одинаковым спином анализируется с помощью соответствующей

Ф-ции
Электронн.
распредел.

(+2) □

Ф. 1978, № 6

ющих продольной и поперечной двухчастичных ф-ций распределения электронной плотности, получаемых из двухчастичной матрицы плотности частичным интегрированием по таким же правилам, что и для одночастичной матрицы плотности, а также с помощью соответствующих этим ф-циям распределения корреляционных дырочных ф-ций. В случаях LiH и VH дырочные ф-ции подобны по форме соответствующим одноэлектронным ф-циям распределения, взятым с обратным знаком.

А. Обухов

70421.3756
Ch, Ph, TC

49587

H₂

1977

*4-18055

Driessler Frank, Kutzelnigg Werner. Analysis of the chemical bond.

II. Examination of some-empirical methods. "Theor. chim. acta", 1977, 43, N 4, 307-328 (англ.)

0858 пмк

824 829

849

ВИНИТИ

1977

H₂

9 Д96. Молекула H₂. E de Karu y. A H₂-Molekula.
«Fiz. szemle», 1977, 27, № 11, 412—417 (венг.)

в III



Ф. 1978, № 9

1977

H₂

5 Д140. О применимости метода МЧПДП/3 к исследованию реакций (молекул) в основных состояниях. Fleischhauer Jörg. Zur Anwendbarkeit der Mindo/3-Methode auf die Untersuchung von Grundzustandsreaktionen. «Z. Naturforsch.», 1977, A32, № 12, 1564—1565 (нем.; рез. англ.)

энергия
связи как
функция r_e

Сопоставляются результаты расчета энергии связи (E) молекулы H_2 как ф-ции межъядерного расстояния (R) методом МЧПДП/3, МЧПДП/3 с учетом конфигурац. взаимодействия $((\sigma)^2$ и $(\sigma^x)^2$) с литературными данными неэмпирич. расчетов. Неэмпирич. расчет приводит к $E=4,54$ эв и силовой постоянной $f=6,15$ дин/Å. Рассчитанная с этой f кривая Морзе при малых и больших R располагается несколько выше по энергии, чем точная неэмпирическая, но отклонения не превышают 3%. МЧПДП/3 приводит к $E=4,51$ и $f=7,44$. Кривая

Ф. 1977/15

располагается несколько выше неэмпирической при $1,0 \leq R \leq 2,0$, но при $R > 2,0$ А кривая располагается существенно выше и при $R = 3,0$ А E становится даже положительной. При аппроксимации данных МЧПДП/3 потенциалом Морзе качественное согласие улучшается и для больших R . При расчете по МЧПДП/3 с учетом конфигурац. взаимодействия E резко занижается (7,85 эв), а f меняется мало (7,29). Использование потенциала Морзе не улучшает результатов. Сделан вывод, что при включении в МЧПДП/3 конфигурац. взаимодействия необходимо заново калибровать полуэмпирич. параметры.

В. Л. Лебедев

1974

H₂

3 Б11. Вычисление поправок на движение ядер и масс-поляризационных поправок к адиабатической энергии для нескольких состояний молекулы водорода. Ford A. Lewis, Greenawalt E. M., Browne J. C. The computation of nuclear motion and mass polarization adiabatic energy corrections for several states of the hydrogen molecule. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 3, 983—988 (англ.)

Вычислены диагональные матричные элементы масс-поляризац. оператора и оператора движения ядер (адиабатич. поправки) для электронных состояний $X^1\Sigma_g^+$, $V^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$ и $D^1\Pi_u$ молекулы водорода. Для состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $V^1\Sigma_u^+$ адиабатич. поправки вычислены в более широком диапазоне межъядерных расстояний, чем это было сделано ранее, а для состояний $C^1\Pi_u$ и $D^1\Pi_u$ они вычислены впервые. Результаты расчетов для состояний $C^1\Pi_u$ и $D^1\Pi_u$ в сочетании с потенциальными

M, N; E_i

ж, 1978, N 3

кривыми этих состояний, полученными Колосом и Рых-
левским («J. Molec. Spectrosc.», 1976, 62, 109), исполь-
зованы для вычисления колебательных уровней энергии
молекул водорода и дейтерия. Подробно обсуждены
детали расчета матричных элементов. Показано, что
достаточно точные результаты для адиабатич. поправок
можно получить со сравнительно простыми функциями
метода configuraц. взаимодействия. Найдено, что учет
адиабатич. поправок позволяет почти полностью уstra-
нить зависящую от массы часть расхождения между
эксперим. и теор. положениями колебательных уровней
энергии.

В. Б. Павлов-Вереvкин

H₂

[OUMM 5359]

1977

G. Gallup.

Mol. Phep. 1977, 33, N4,

945-53

(кв. мик.
растет
ном. 9N.)

1977

H₂
N₂
O₂

17 Б24. Неэмпирический расчет молекул водорода, азота и кислорода в поле сильного точечного заряда. Герасимчук А. И., Жоголев Д. А. «Теор. и эксперим. химия», 1977, 13, № 1, 9—14

Методом ССП МО ЛКАО в базисе линейных комбинаций безузловых гауссовых ф-ций рассчитаны системы, представляющие молекулы H₂, N₂ и O₂ и удаленный на большое расстояние точечный заряд (без базиса). Изучена зависимость полной энергии молекул от величины заряда, изменение структуры энергетич. уровней и распределения электронной плотности. Резюме

кв. мет.
расчет

2. 1977 N 17

(+2)



1974

H₂

10 Б137. Наблюдение двухступенчатого возбуждения молекулярного водорода из эффекта Хенля. Glass - Maujean M. Two-step excitation of molecular hydrogen observation of the hanle effect. «9th Annu. Conf. Eur. Group Atom. Spectrosc. Cracow, 1977. Sum. Contrib.» Cracow, s. a., 85 (англ.)

двухступ.
возбужд.

В результате двухступенчатого возбуждения получены молекулы H₂ в состоянии $3d^3\Delta_g \cdot X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2p^3\Pi_u$ — электронный удар или слабый радиочастотный разряд, $2p^3\Pi_u \rightarrow 3d^3\Delta_g$ — перестраиваемый лазер на красителе). Отмечается, что использование лазерного излучения с линейной поляризацией создает благоприятные условия для наблюдения эффекта Хенля, при этом из

меряемых ширин различных (ν, l) уровней можно определить времена жизни, к-рые содержат информацию о различного рода возмущениях, напр., смешивании конфигураций.

В. М. Ковба

г. 1978, №10

1977

H₂

4 Д193. Двухступенчатое возмущение молекулярно-го водорода. Glass — Maujean M. Two-step excitation of molecular hydrogen. «J. phys. Lett.» (France), 1977, 38, № 21, 427—428 (англ.; рез. франц.)

2. Осуществлено ступенчатое возбуждение H₂. Электронный удар заселяет метастабильное c³Π_u состояние, затем с помощью оптич. резонанса производилось возбуждение ³Σ_g, ³Π_g или ³Δ_g состояний. Наблюдалась селективность возбуждения электронным ударом. Для получения оптич. резонанса использовалось излучение лазера с линейной поляризацией. Ориентация под действием излучения позволяет наблюдать эффект Ханле на уровне 3dδ³Δ_g, v=2, K=2, I=1, с шириной ~16 гс. Г. К.

двухступ.
возбужд.
э. ударом

Ф. № 4, 1978

1977

H₂

8 Д147. Возбужденное состояние H₂ с двойным минимумом, G+K¹Σ_g⁺. Glover R. M., Weinhold F. G+K¹Σ_g⁺ double-minimum excited state of H₂. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 1, 303—305 (англ.)

С использованием 20-членной волн. ф-ции типа Джеймса — Кулиджа рассчитана потенц. кривая возбужденного состояния ¹Σ_g⁺ молекулы H₂, на которой обнаружено 2 минимума. Межатомные расстояния, соответствующие этим минимумам, R_e, и максимуму разделяющего их барьера, равны 1,987; 3,295 и 2,755 ат. ед., а энергии в этих точках соответственно — 0,65927, —0,66132 и —0,64950 ат. ед. Внутренняя потенц. яма соответствует ридберговскому состоянию 1σ3dσ, внешняя — ионному 2π². Расчетные R_e и энергии электронных термов минимумов хорошо согласуются с приписываемыми ранее состояниям G¹Σ_g⁺ и K¹Σ_g⁺ эксперим. значениями этих величин. Т. обр., изученному состоянию следует приписать спектроскопич. обозначение G+K¹Σ_g⁺(1σ3dσ+2π²).

В. И. Барановский

мин; E_i

167-177-1

Ф. 1977 № 8

H₂

16 Б27. $G+K^1\Sigma_g^+$ возбужденное состояние H₂, обладающее двумя минимумами. Glover R. M., Weinhold F. $G+K^1\Sigma_g^+$ double-minimum excited state of H₂. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 1, 303—305 (англ.)

Поверхность потенциальной энергии 3-го возбужденного $G^1\Sigma_g^+(1s\sigma, 3d\sigma)$ состояния молекулы H₂ рассчитана в рамках приближения Борна — Оппенгеймера в диапазоне межатомных расстояний $1 \leq R \leq 6$ а. е. Волновая ф-ция молекулы выбиралась в виде линейной комбинации 20 двухэлектронных базисных ф-ций типа Джеймса — Куллиджа. Обнаружено, что потенциальная кривая системы обладает двумя минимумами — ридберговским, при $R \approx 1,99$ ат. ед., и ионным, при $R \approx 3,30$ ат. ед. Разделяющий их максимум локализован около $R \approx 2,76$ ат. ед. В отличие от первого возбужденного $^1\Sigma_g^+$ -состояния внешний минимум на 450 см^{-1} глубже внутреннего. Выполненный расчет позволил устранить допускаемую при интерпретации спектроскопич. данных ошибку, при к-рой спектральные линии, соответствующие двум минимумами, приписывались различным возбужденным $^1\Sigma_g^+$ -состояниям — G и K.

И. В. Лебедь

(мин.)

X. 1977

N16

1977

1977-52

H₂

8 Д131. Ячеечные орбитали и полная энергия атомных кластеров. Gunnarsson O., Harris J., Jones R. O. Muffin-tin orbitals and total energy of atomic clusters. «Phys. Rev. B:Solid State», 1977, 15, № 6, 3027—3038 (англ.)

Предложена и реализована новая вычислительная процедура для расчета электронной структуры кластеров. Процедура основана на формализме Хоэнберга-Кона—Шэма, представляющем обменно-корреляционную энергию в виде функционала от локальной плотности. Одночастичное уравнение Шрёдингера, возникающее в задаче самосогласованного поля, решается методом линейных ячейчных орбиталей (ЛЮО) Андерсеена. Этот метод использует не зависящий от энергии базис и дает вариационное решение для ячейчного потенциала. В указанном формализме не используются никакие подгоночные параметры — единственными входными данными являются заряды ядер. Рассмотр-

ψ_e, ψ_i
 $1 \epsilon_i$

(+5)

ф. 1977 № 8

вила

1977

ренны методич. вопросы: выбор ячеек в пространстве, обеспечивающий сходимость разложения бесселевых функций; зависимость результатов от величины удерживаемых угловых моментов как в базисе ЛЯ), так и при вычислении отдельного матричного элемента. Для 2-атомных молекул, H_2 , V_2 , C_2 , N_2 , O_2 и F_2 рассчитаны энергии связи, равновесные расстояния, частоты колебаний и дипольные моменты. Результаты вычислений приведены графически. Они хорошо согласуются с эксперим. данными и сравнимы с наилучшими имеющимися результатами расчетов с учетом конфигурац. взаимодействия. Тенденции в ряду 2-атомных молекул передаются правильно, а различия между расчетом и экспериментом являются систематическими: рассчитанные энергии связи на 1—2 эв меньше эксперим. значений, рассчитанные частоты колебаний на 100—200 cm^{-1} меньше эксперим. частот, а рассчитанные равновесные расстояния на 0,1—0,2 ат. ед. больше экспериментальных. Библи. 26. И. И. Гегузин

H₂

BX - 1060

1977

10 Д188. Модельные квантовохимические расчеты малых молекул методом МОХ-КВ и МОХ-АО-КВ (Hüller Georg. Quantenchemische Modelluntersuchungen zur HMO-CI-bzw. HMO-AO-CI-Methode an kleinen Molekülen. «Wiss. Z. F.-Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. R.», 1977, 26, № 4-5, 677—688 (нем.; рез. англ.)

Методами валентных схем, МО Хюккеля с учетом конфигурац. взаимодействия (МОХ-КВ) и МОХ-АО-КВ (детерминант для КВ строится из волн. ф-ции МОХ и одной или нескольких АО) исследовано электронное строение H₂, Li₂, Na₂, K₂, LiNa, LiH, NaH, KH, H₃, Li₃, Na₃ и HLi₂. Приведены энергии связи, потенц. кривые, равновесная геометрия. Отмечено, что приближение нулевого перекрывания в МОХ приводит к очень плохим результатам при использовании схемы МОХ-КВ. В то же время, в схеме МОХ-АО-КВ результаты сильно зависят от базиса КВ.

Резюме

М.И. До

(+11)

☒

Ф. 1049/110

H₂

Lowm 5388 | 1977

Hardy, W. N., et al.

Can. J. Phys., 1977,
55, 1150 - 79.

(и. в. сурр)
в март.

H/2

Comin 5384 / 1977

(кв. мех, р
сид. шов,
шорты)

Harvris A. B., et al
Can. J. Phys., 1977
55, 1180-1210

H₂ (17)

1977

88: 13892j Comments on the microwave absorption spectrum of solid molecular hydrogen. Harris, A. Brooks; Berlinsky, A. John (Dep. Phys., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). *Solid State Commun.* 1977, 24(2), 159-61 (Eng). Recent theories by S. Luryi et al. (1977) and by A. B. Harris et al. (1977) for the energy levels of an isolated pair of ortho-H₂ mols. in nearly pure solid para-H₂ are compared.

М. П. Черныш
Н. В. Васильев

C.A., 4978, 88, NR

H_2

1974

9 Б180. Замечания относительно микроволнового спектра поглощения твердого H_2 . Harris A. Brooks, Berlinsky A. John. Comments on the microwave absorption spectrum of solid H_2 . «Solid State Commun». 1977, 24, № 3, 159—161 (англ.)

Рассматривается система уровней вращательной энергии пары молекул орто-водорода ($I=1$) в тв. пара-водороде ($I=0$). Такой паре соответствует совокупность из 9 уровней энергии, к-рая расщепляется в результате снятия вырождения за счет электростатич. квадруполь-

квадрупольных взаимодействий, др. взаимодействий цилиндрич. симметрии и взаимодействий с симметрией отличной от цилиндрической. Сравняются 2 теории, предложенные для описания этих взаимодействий I («Can J. Phys.», 1977, 55, 1180) и II (Luryi S., Van Kranendonk J., Mc Tague J. P. «Phys. Rev. Lett.», 1977, 38, 418). Отмечается, что теория I более полно описывает взаимодействия с цилиндрич. симметрией, чем теория II и хорошо объясняет наблюдаемый спектр КР.

В. М. Ковба

м. в. спектр

л. 1978 №9

1977

H₂

16 B28. Неэмпирический расчет ван-дер-ваальсова димера H₄. Сопоставление дисперсионной энергии, вычисленной по теории возмущений, и результатов метода конфигурационного взаимодействия. Jaszunski Michał, Kochanski Elise, Siegbahn Per. Ab initio calculations on the H₄ van der Waals dimer: perturbation dispersion energy versus CI treatment. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 1, 139—146 (англ.)

(H₂)₂

Методами ССП и конфигурац. взаимодействия (КВ) в расширенных базисах проведен расчет молекулы H₂ и (H₂)₂ в основном состоянии. Приняты во внимание все одно- и двукратно возбужденные конфигурации. Рассмотрены 4 конформации димера — прямоугольная, Т-образная (I), линейная и неплоская. Наибольшей стабильностью обладает конфигурация I (при межмолек. расстоянии 6,5 ат. ед.). Из сопоставления вклада в полную энергию, обусловленного учетом КВ, с соответствующей дисперсионной энергией, вычисл. по теории возмущений, авторы делают вывод, что описание в терминах дисперсионной энергии более предпочтительно, т. к. оно приводит к лучшему согласию с экспериментом. Отмечено, что вклад в энергию высших возбужденных конфигураций не является пренебрежимо малым.

кв. метод
расчет
теор. метод

X. 1977
№ 16

(+1)

☒

Э. Герман

H₂vb. corr.
factor

88: 110823v Quantum chemical model studies concerning the HMO-CI and HMO-AO-CI methods in small molecules. Hueller, Georg (Sekt. Chem., Friedrich-Schiller-Univ., Jena, E. Ger.). *Wiss. Z. - Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe* 1977, 26(4-5), 677-88 (Ger). The HMO-CI, HMO-AO-CI, and VB methods were compared for calcns. on H₂, Li₂, Na₂, K₂, LiNa, LiH, NaH, KH, H₃, Li₃, Na₃, and HLi₂. In the HMO-CI method the Slater determinants of the CI function were formed from the HMO-LCAO functions and in the HMO-AO-CI method from HMO-LCAO functions and 1 or several AOs. The approxn. of zero overlap used in the HMO method gives bad results for HMO CI calcns. In the HMO-AO-CI method, restriction to the ground-state configuration is insufficient.

(+11) 



C.A. 1978, 28, N16

H₂

1977

18 Б4. Приведенная локальная энергия как критерий точности приближенных волновых функций H₂. Javor Frank, Thomas Gerald F., Rothstein Stuart M. Reduced local energy as a criterion for the accuracy of approximate H₂ wave-functions. «Int. J. Quantum Chem.», 1977, 11, № 1, 59—71 (англ.; рез. франц., нем.)

расчет

В качестве критерия точности приближенных волновых функций рассмотрено выражение $|\psi - \psi_0|$, где ψ — приближенная, а ψ_0 — точная волновые функции, $|\psi|$ — норма функции ψ в пространстве L_2 . Недостатком критерия является невозможность использования его для предсказания качества воспроизведения приближенной функцией различных физ. величин, особенно, если они выражены через дифференциальные операторы. Чтобы исправить этот недостаток введена величина $\psi^* F \psi |\psi - \psi_0| = A(\psi)$, к-рую следует вычислять в различных точках конфигурац. пространства системы. Сделано «рабочее предположение», что из двух функций ψ_i и ψ_j та лучше воспроизводит среднее значение оператора F , для к-рой $A(\psi)$ меньше. В качестве

ж. 1977

№ 18

альтернативных критериев точности волновых функций предложено рассмотреть выражения $C_{\psi}^{(\tau)} = |E_{L\psi}(\tau) - E_0|$ и $D_{\psi}(\tau) = |P_{\psi}(\tau) - P_{\psi_0}(\tau)|$, где $E_{L\psi}(\tau)$ — приведенная локальная энергия, определяемая по формуле $E_{L\psi}(\tau_1) = \int \psi^*(\tau_1, \dots, \tau_N) H \psi(\tau_1, \dots, \tau_N) d\tau_2 \dots d\tau_N$. Здесь H — гамильтониан системы. Для вычисления $C_{\psi} E_0$ берется из эксперимента. В отличие от $D_{\psi} C_{\psi}$ сложным образом зависит и от качества приближения пр-ных точной волновой функции. Введенные критерии использованы для изучения восьми приближенных волновых функций основного состояния молекулы водорода. Показано, что рабочее предположение не оправдывается при вычислении средних значений величин, чувствительных к межэлектронному расстоянию или к пр-ным от волновой функции.

В. Б. Павлов — Веревкин

1977

H₂

Арнобаев Т. О., и др.

Учен. зап. по физ. АН УССР.
Трестр., 1977, № 34 P, 17 с., ил.
(реферат)

потенци.
кривые

см. H₂⁺ — III

H₂

X-18924

1974

D₂

23 Б19. Колебательно-вращательные взаимодействия в спектре фотопоглощения молекулярного водорода и дейтерия: применение многоканального метода квантового дефекта. Jungen Ch., Atabek O. Rovibronic interactions in the photoabsorption spectrum of molecular hydrogen and deuterium: an application of multichannel quantum defect methods. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 12, 5584—5609 (англ.)

Колебат.
вращат.
взаимод.

Многоканальная теория квантового дефекта (Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 801; 815) применена к описанию движения электрона в ридберговских состояниях молекулы и связи этого движения с колебаниями и вращением ядерного остова. Учитывается полный колебательно-вращательный гамильтониан. Дана формулировка модели квантового дефекта через параметры, связанные с обычным приближением Борна-Оппенгеймера. Получено обобщение метода Ситона с помощью метода преобра-

л. 1974 № 23

(71) 18

зования системы отсчета по Фано (Phys. Rev., 1970, A2, 353). Общий формализм, учитывающий эффекты неадиабатичности, упрощен для частного случая молекул H_2 и D_2 в области электронной энергии, близкой к ионизации, и колебательных уровней, близких к пределу диссоциации. В такой формулировке метод квантового дефекта требует знания потенциальной кривой ионного остова основного электронного состояния и двух потенциальных функций Борна — Оппенгеймера: для состояний симметрии Σ и Π . Теория проверена на 5 ридберговских переходах в H_2 и D_2 . В расчетах использованы наилучшие опубликованные рассчитанные потенциальные кривые. Согласие рассчитанных колебательно-вращательных уровней с экспериментом хорошее (погрешности не более нескольких cm^{-1}). Рассмотрена также обратная задача: определение потенциальных кривых по измеренным положениям ридберговских уровней. Обсуждены возможности дальнейшего применения многоканального метода квантового дефекта в теории молекул.

Т. К. Ребане

H_2

расчет
волнов.
ф-ций

ф. 1974
N 11

11 Д155. Анализ по методу натуральных спин-орбиталей двухатомной молекулярной волновой функции в базисе из обобщенных двухцентровых орбиталей. II. Графики энергии и чисел заполнения для возбужденных состояний молекулы H_2 . Kehl Siegfried, Helfrich Klaus, Hartmann Herman. Natural spin orbital analysis of diatomic molecular wave functions in terms of generalized diatomic orbitals. II. Energy and occupation number curves for excited states of H_2 . «Theor. chim. acta», 1977, 44, № 4, 351—373 (англ.)

С учетом взаимодействия конфигураций проведены расчеты волн. ф-ций и построены кривые потенц. энергии для нескольких нижних возбужденных состояний молекулы H_2 . При этом в качестве одноэлектронного базисного набора служил набор обобщенных двухцентровых орбиталей (РЖФиз, 1973, 12Д204). Из найденных в расчете волновых молекулярных ф-ций были определены натуральные спин-орбитали (НСО) и построены кривые зависимости чисел заполнения НСО от межъядерного расстояния. Для этих кривых справедливо правило непересечения, аналогичное соответствующему правилу для кривых потенц. энергии. А. Обухов

M₂

numm 5102

1977

Karlström 6.

Theoret. Chim. Acta (Berl.)

44, 165-9

(Erköp.
pæxel.)

H₂

1977

22 Б30. Анализ натуральных спин-орбиталей волновых функций двухатомных молекул в терминах обобщенных двухатомных орбиталей. II. Кривые энергии и чисел заполнения для возбужденных состояний H₂. Kehl Siegfried, Helfrich Klaus, Hartmann Hermann. Natural spin orbital analysis of diatomic molecular wave functions in terms of generalized diatomic orbitals. II. Energy and occupation number curves for excited states of H₂. «Theor. chim. acta», 1977, 44, № 4, 351—373 (англ.)

В области межъядерных расстояний R от 0,5 до 14 ат. ед. рассчитаны потенциальные кривые возбужденных состояний $1,3\Sigma_{g,u}^+$, $1,3\Pi_{g,u}$ молекулы водорода, коррелирующие с диссоциац. пределом $H(1s) + H(2s, 2p)$. Вычисления проведены методом конфигурац. взаимодействия с использованием базисных функ-

ед.

Чт.
по энергии
кривые

2. 1977 N 22

ций χ_i , являющихся решениями двухцентральной одно-электронной задачи. Для каждого значения R проводилась оптимизация нелинейного параметра орбиталей χ_i , имеющего смысл эффективного заряда ядра. Отмечено преимущество орбиталей χ_i , к-рые являются ортогональными, и в то же время сохраняют характерные св-ва двухцентральной задачи. С найденными волновыми функциями осуществлен переход к натуральным спин-орбиталям. Рассмотрена зависимость чисел заполнения от R . Показано, что за исключением состояний симметрии Σ_u^+ данный метод расчета приводит к удовлетворительным результатам, в том числе и при малых R (от 2 ат. ед.). Для улучшения результатов расчетов $^3\Pi$ -состояний необходимо использовать линейные комбинации двухцентральных орбиталей χ_i с разными значениями эффективного заряда ядра, к-рые позволяют осуществить плавный переход к функциям приближения ЛКАО. А. В. Немухин

H₂

57:58796b Natural spin orbital analysis of diatomic molecular wave functions in terms of generalized diatomic

1977

orbitals. II. Energy and occupation number curves for excited states of molecular hydrogen. Kehl, Siegfried; Helfrich, Klaus; Hartmann, Hermann (I. N. Stranski Inst. Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Berlin, Berlin, Ger.). *Theor. Chim. Acta* 1977, 44(4), 351-73 (Eng). Starting from the semi-H₂⁺-model for Rydberg states, ab initio calcs. of the potential curves and the wave function for some excited states of H₂ are made by using diat. orbitals within a complete CI calcn. i.e. by considering all configurations of the state symmetry which can be formed from a given basis set. From the wave functions thus obtained, the natural spin orbitals are calcd. subsequently to the variational calcs. The dependence of the occupation numbers of the natural spin orbitals on internuclear distance is interpreted according to the model and is used for the explanation of double minima and maxima in the potential curves of H₂. For the curves of the occupation nos., a non-crossing rule analogous to that for potential curves is valid. The potential curves for the states ¹3II_g and ¹3II_u are improved by using linear combinations of diat. orbitals with different nuclear charges, which allow a flexible transition to linear combinations of at. orbitals.

homocyclic
p-us

C. A. 1977. 87 N 8

оттиски 5153

H_2

D_2

HeH^+

М.И.

(+2) ☒

Ф. 1979 N 11

11 Д152. Точное теоретическое определение энергетических уровней молекул. Kolos W. Accurate theoretical determinations of molecular energy levels. «Acta phys. austr.», 1977, Suppl. № 17, 161—179 (англ.)

Показано, что в случае двухэлектронных молекул или ионов можно получить теоретич. значения энергетич. величин, мало отличающиеся от экспериментальных (отклонения лежат в границах ошибок эксперимента) из решения уравнения Шредингера с учетом поправок на неадиабатичность, а также релятивистских и радиационных эффектов. Проведены расчеты молекул H_2 и D_2 в основном и ряде возбужденных состояний и иона HeH^+ . Вычисленные энергии диссоциации, потенциалы ионизации и линии поглощения для состояний $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_g^+$ молекул H_2 и D_2 , а также энергии квазисвязанных уровней в ионе HeH^+ практически совпадают с экспериментальными.

В. А. Корсунов

H₂ (Губанов, Мещеряков, и др. 1977)

HeH⁺ Kolos W

Acta Phys. Austriaca, Suppl 1977

Accurate theoretical deter-
minations of molecular
energy levels.

(+1)

C.A. 1977.87 v 18 341363d

H₂

Кривые
потенц.
энергии

Ф. 1978
N 2

1977

2 Д89. Неэмпирический расчет кривых потенциальной энергии и колебательных уровней для c , I и i состояний молекулы водорода. Kolos W., Rychlewski J. Ab initio potential energy curves and vibrational levels for the c , I , and i states of the hydrogen molecule. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 66, № 3, 428—440 (англ.)

В приближении Борна — Оппенгеймера рассчитаны кривые потенц. энергии состояний $c^3\Pi_u$, $I^1\Pi_g$, $i^3\Pi_g$ для 40 значений межъядерного расстояния R в интервале $1 \leq R \leq 12$ ат. ед. Использовались 75-членные волн. ф-ции в форме разложения по эллиптич. координатам. Приведены таблицы значений потенц. энергии, энергии диссоциации и производных dE/dR для рассматриваемых состояний. При больших R кривые потенц. энергии плавно переходят в кривые, получаемые по теории возмущений при разложении взаимодействия атомов H по электр. мультиполям. Проанализированы вклады в величину синглет-триплетного расщепления кинетич. энергии электронов, энергии притяжения электронов и ядер, ядерного и электронного отталкивания. Вычислены колебательные уровни энергии и средние от R^{-2}

585
аттм

для всех трех состояний молекул H_2 , HD и D_2 . Проведено сравнение с доступными эксперим. данными по центрам полос и колебательным частотам для молекулы H_2 . Отмечается, что расхождения между эксперим. и теоретич. величинами должны уменьшиться при учете адиабатич. поправок.

Р. Мухтаров

«Сп.»

1944

H₂

4 Б32. Неэмпирические кривые потенциальной энергии и колебательные уровни для состояний c , I и i молекулы водорода. Kolos W., Rychlewski J. Ab initio potential energy curves and vibrational levels for the c , I , and i states of the hydrogen molecule. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 66, № 3, 428—440 (англ.)

В приближении Борна—Оппенгеймера рассчитаны потенциальные кривые состояний $c^3\Pi_u$, $I^1\Pi_g$ и $i^3\Pi_g$ молекулы водорода. Вычисления проведены с использованием многочленных вариаций волновых функций, явно зависящих от межэлектронного расстояния. Нелинейные параметры в волновых функциях оптимизированы при некоторых значениях межъядерного расстояния R в исследованной области $1 \leq R \leq 12$ ат. ед., после чего проведена интерполяция этих параметров во всей области. Окончательные результаты получены с 75-членными волновыми функциями. Проведено обсуждение характерных особенностей четырех Π -термов молекулы водорода, адиабатически коррелирующих с 1-м воз-

Кривые
потенциальной
энергии

5848
амми

2, 1948, N4

бужденным диссоциац. пределом. Все состояния являются связанными с областью равновесия ~ 2 ат. ед.; Π_g -термы кроме минимума имеют максимум в области $R \sim 4,5$ ат. ед. Показано, что при значениях $R > 10$ потенциалы гладко сшиваются с соотв-щими потенциалами дальнедействующего взаимодействия. Проанализировано поведение синглет-триплетных разностей для пар Π_g - и Π_u -термов. Показано, что вклад межэлектронного отталкивания в полную энергию для Π_g -термов описывается аномальной ф-цией от R , проходящей через максимум при $R=5$ ат. ед. Численным методом Нумерова для рассматриваемых электронных состояний рассчитаны колебательные уровни энергии и проведено сопоставление с имеющимися в распоряжении эксперим. величинами. Высказано предположение, что расхождение между эксперим. и теор. значениями м. б. устранено введением адиабатич. поправок.

А. В. Немухин

H₂

ommunen 5848

1977

87: 124747q Ab initio potential energy curves and vibrational levels for the c, I, and i states of the hydrogen molecule. Kolos, W.; Rychlewski, J. (Max-Planck-Inst. Phys. Astrophys., Munich, Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 66(3), 428-40 (Eng). Potential energy curves for the H mol. in the $c^3\Pi_u$, $I^1\Pi_g$, and $i^3\Pi_g$ states were calcd. in the Born-Oppenheimer approxn. Highly flexible wavefunctions were used, and for each state the calcns. were carried out for 40 different internuclear distances in the region $1 \leq R \leq 12$ a.u. For the Π_g states the wavefunctions are known to change their character around $R = 5$ a.u. The effect of this change on various components of the energy was analyzed. The vibrational Schroedinger equation for all states was solved for H₂, HD, and D₂. For H₂ the resulting energies are compared with the exptl. values and the adiabatic effects are shown to be responsible for the existing discrepancy between the theor. and exptl. values.

no matter,
K. P. 1000

C.A. 1977. 87 v 16

H₂

ommuc 5552

1977

K. S. Krishna Swamy

Astrophys. and Space

J. cosmic

Sci., 1977, no. 2, 389-98.

Equivalent width of
molecular lines in
stars.

1977

88: 12663. a Semi-empirical non-adiabatic potential energy curves for hydrogen, deuterium, and their molecule-ions. Kuriyan, Mary; Pritchard, Huw O. (Cent. Res. Exp. Space Sci., York Univ., Downsview, Ont.). *Can. J. Chem.* 1977, 55(10), 3420-4 (Eng). Effective nonadiabatic potential curves are constructed for the ground state of H_2 , D_2 , H_2^+ , and D_2^+ by scaling the empirical nonadiabatic coupling correction for H_2 according to the approx. rules given by P. R. Bunker (1973). These effective potentials are refined and are then used to generate the rotation-vibration energy-level spectra for H_2^+ and

D_2 . Tables of these energy levels, considered to be the best available at the present time, are presented.

revised
non-relativ. Heymann

C.A., 1978, 88, 118

(13)

1977

H_2
 H_2^+
 D_2
 D_2^+

5 Б83. Полуэмпирические неадиабатические потенциальные кривые для молекул водорода, дейтерия и их молекулярных ионов. Кунгуан Мару, Ричард Нув О. Semi-empirical non-adiabatic potential energy curves for hydrogen, deuterium, and their molecule-ions. «Can. J. Chem.», 1977, 55, № 19, 3420—3424 (англ.; рез. франц.)

Развитый авторами ранее метод нахождения неадиабатич. эффективных поправок к потенциалу применен для построения полуэмпирич. неадиабатич. потенциальных кривых для основных состояний молекул водо-

M, N, V_i

(7)

☒



x, NS, 1978

рода, дейтерия и их молек. ионов. Полученные потенциальные кривые использованы для расчета колебательно-вращательных уровней энергии молек. ионов водорода и дейтерия. Отмечено, что ошибка в приведенных результатах не превосходит $0,2 \text{ см}^{-1}$, и что приведенные расчетные результаты являются в настоящее время, по-видимому, наиболее точно воспроизводящими эксперим. данные. Учет неадиабатичности приводит к понижению уровней молек. иона водорода на $1-3 \text{ см}^{-1}$. Обсуждена возможность применения развитого авторами метода для вычисления ширины стационарных и квазистационарных уровней.

В. Б. Павлов-Веревкин

H₂

1947

кв. сек.
факт

89:30864q The hydrogen molecule. Kapuy, Ede (Fiz. Intez., Budapesti Musz. Egy., Budapest, Hung.). *Fiz. Sz.* 1977, 27(11), 412-17 (Hung). A review with 8 refs. on quantum mech. calens. on H₂ mol. T. E. Muller



C.A., 1948, 89, N4

H₂

B9 - XI - 5593

1977

87: 206952s Channel-coupling theory of covalent bonding in hydrogen: a further application of arrangement-channel quantum mechanics. Levin, F. S.; Krueger, H. (Phys. Dep., Brown Univ., Providence, R. I.). *Phys. Rev. A* 1977, 16(3), 836-43 (Eng). The dissoen. energy ($D_e = 4.437$ eV) and the equil. proton-proton sepn. ($R_{eq} = 1.42 a_0$, where a_0 = Bohr radius) of H₂ were calcd. by using the previously described (L. and H. K., 1977; D. J. Kouri, et al., 1977) methods of arrangement-channel quantum mechanics. The theory is the channel component version of the channel-coupling array approach to many-body scattering, applied to bound-state problems. The wave function used was identical to that of the classical Heitler-London-Sugiura VB calcn., but the present results were significantly more accurate.

do,
RB, MEX.
paxer

C. A., 1974, 87, 226

ВФР - XI - 5593

1974

H₂

4 Д101. Теория связанных каналов для ковалентного связывания в H₂: дальнейшее применение квантовомеханического метода распределения по каналам. Le-

vin E. S., Krüger H. Channel-coupling theory of covalent bonding in H₂: A further application of arrangementchannel quantum mechanics. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1977, 16, № 3, 836—843 (англ.)

Метод связанных каналов теории многоканального рассеяния, ранее примененный авторами для расчета иона H₂⁺, использован для вычисления потенц. кривой, равновесного межъядерного расстояния (R_e) и энергии диссоциации (D_e) основного электронного состояния молекулы H₂. При этом учтено два канала, соответствующих взаимодействиям одного электрона с ядром. В использованном приближении полная волн. ф-ция совпала с волн. ф-цией классич. приближения Гайтлера — Лондона. Рассчитанная методом связанных каналов потенц. кривая H₂ гораздо ближе к точной потенц. кривой по сравнению с потенц. кривой Гайтлера — Лон-

ФР; N4, 1978

дона. Более того, рассчитанные методом связанных каналов R_e и D_e превосходят по точности ряд значений, получаемых вариационным методом с волновыми функциями более сложной структуры, чем в данном подходе. На основе полученных результатов авторы делают вывод, что метод распределения по каналам превосходит по точности вариационный метод Рэлея—Ритца при расчетах основных электронных состояний молекул. Обсуждены также проблемы расчета возбужденных электронных состояний молекул многоканальным методом. А. Дементьев

H₂

ommua 5757

1977

(Ae; J)

Lowe J.P.

J. Amer. Chem. Soc.,

1977, 99, (17), 5557-70.

BX-772

1977

H_2^+ , H_2 , LiH , Li_2 (кв. мех. расчёт)

Махмутов А.И.

Докл. Акад. наук СССР 1977,
(1), 22-4.

Полуметрическое приближение: модель
Сатера - Далековича — (см. H_2^+ ; III)

С.А. 1977, 87, N12, 90944j

10



Оттиск 5523. 1974

H₂

1 Д132. Расчеты триплетного состояния H₂ в области ван-дер-ваальсовых взаимодействий в приближении второго порядка МШ—МА. Magnasco Valerio, Figari Giuseppe, Battezzati Michele. Second-order MS—MA calculations for the triplet state of H₂ in the van der Waals region. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 50, № 1, 138—141 (англ.)

расчет
триплетного
состояния.

Энергия взаимодействия для триплетного состояния системы H₂ в области межатомных расстояний 5—10 ат. ед. вычислена во втором порядке теории возмущений Маррела—Шоу—Машера—Амоса (МШ—МА). Вблизи от ван-дер-ваальсова минимума члены, соответствующие индукционному взаимодействию, пренебрежимо малы и форма потенц. кривой обуславливается соответствующими отталкиванию обменными эффектами первого порядка и дисперсионными взаимодействиями диполь-диполь, диполь-квадруполь, диполь-октуполь и квадруполь-квадруполь. Результаты расчетов

Ф. 1978 № 1

с учетом указанных членов удовлетворительно согласуются с данными Колоса—Вольневича. Для достижения более высокой точности необходимо включение в базис $3d$ - и $4f$ -функций.

В. И. Барановский



H₂

5 Д139. Модулированная теория возмущений для межмолекулярных взаимодействий. Ч. 4. Расчеты для основного состояния H₂ вариационным методом теории возмущений второго порядка МШ—МА. Magnasco Valerio, Figari Giuseppe, Battezzati Michele. Modulated perturbation theory for molecular interactions. Part 4. A second-order MS—MA calculation for the ground state of H₂ by the variation-perturbation method. «Mol. Phys.», 1977, 34, № 5, 1201—1213 (англ.)

расчет
основн.
состояния

Энергия взаимодействия двух атомов водорода в области межатомных расстояний R от 0 до 6 ат. ед. рассчитана в рамках теории возмущений с включением вкладов второго порядка метода Маррела — Шоу — Машера — Амоса и с варьированием т. наз. модуляционного параметра, определяющего эффективный заряд ядра в невозмущенном гамильтониане. Дисперсионная энергия второго порядка рассчитывалась вариационным методом в конечном базисе двукратно возбужденных ф-ций ($2s_0 2s_b$, $2r_{sa} 2r_{sb}$, $2r_{pa} 2r_{pb}$, $2\bar{r}_{pa} 2\bar{r}_{pb}$). Обнаружена хорошая

ф. 1978, N 5

сходимость рядов модулированной теории возмущений. В области малых R рассчитанная энергия взаимодействия отличается не более чем на 1% от точных данных Колоса — Вольниевича; энергия связи составляет 95% энергии К—В. Обсуждается роль различных вкладов в энергию взаимодействия. Ч. III см. M. Battezzati, V. Magnasco, «J. Chem. Soc. Faraday. II», 1976, 72, 508. В. И. Барановский

бази
ens'

1944

H₂

4 Д609. Возбуждение флуоресценции водорода при почти резонансном переносе энергии от аргона. McKenney Donald J., Dubinsky Richard N. Excitation of hydrogen fluorescence through near resonant energy transfer from argon. «Chem. Phys.», 1977, 26, № 1, 141—147 (англ.)

флуоресц.

Флуоресценция молекул H₂, обусловленная процессом почти резонансного переноса энергии H₂(x¹Σ_g⁺, v''=0, J'') + Ar(3P₁) → H₂(B¹Σ_u⁺, v'=3, J'=0—4) + Ar + ΔE, исследована в диапазоне давл. 1—14 000 Па. В дополнение к уже известным результатам обнаружено, что процессу образования H₂(B¹Σ_u⁺) сопутствует процесс образования атомов H. Оценено отношение констант скоростей образования H₂(B¹Σ_u⁺, v', J')H, для которого получено значение ~10⁷. Библ. 18.

В. С. Иванов

сп, № 4, 1948

H₂

CH

сечение
ионизации
при эл.
ударе.

Х. 1977. N 14

14 Б123. Сечения испускания H_α и CH(A²Δ—X²Π) при возбуждении углеводородов электронным ударом. Möhlmann G. R., Heer F. J. de. Emission cross sections of H_α and CH(A²Δ→X²Π) radiations for electron impact on hydrocarbons. «Chem. Phys.», 1977, 19, № 2, 233—240 (англ.)

1977

Измерены абс. сечения (σ) излучения H_α (n=3→n=2) и CH(A²Δ—X²Π), образующихся при возбуждении электронным ударом (0—2000 эв) метана (I), ацетилена (II), этилена (III), этана (IV), циклопропана (V), пропана (VI), н-бутана (VII), циклопентана (VIII), н-пентана (IX), неопентана (X), циклогексана (XI) и н-гексана (XII) (P < 3·10⁻⁴ мм). Пороги появления H_α и CH излучения для всех углеводородов лежат в области 15—20 эв и 10—15 эв соотв. Максимум σ(H_α) для более легких углеводородов (I—V) наблюдали при энергии падающих электронов около 100 эв, для более тяжелых VI—XII — до 150 эв; максимум σ(CH, A—X) (I—VI) при 60—80 эв, VII—XII, — при 100—150 эв. С увеличением числа атомов в молекуле абс. сечения как H_α, так и CH (A—X) излучения сильно (на порядок и больше) уменьшаются. Это объясняют превращением энергии электронного возбуждения в колебательную, в результате чего образуются молек. фрагменты в основном состоянии за счет возбужденных осколков. В. М. Ковба

(+)

⊗

1977

H₂

D₂

сечение
возбужд.

(41) □

ф. 1978
N 3

3 Д285. Сечение возбуждения излучения α , β , γ -
линий Бальмера электронами 0—2000 эв в H₂ и D₂.
Möhlmann G. R., De Heer F. J., Los J. Emission
cross sections of Balmer- α , β , γ radiation for electrons
(0—2000 eV) on H₂ and D₂. «Chem. Phys.», 1977, 25,
№ 1, 103—116 (англ.)

Измерены абс. сечения возбуждения излучения α , β ,
 γ -линий Бальмера электронами 0—2000 эв в H₂ и
D₂. Сечения возбуждения излучения атомов H больше
соответствующих сечений для атомов D при всех энер-
гиях электронов. Наблюдаемый изотопич. эффект силь-
но зависит от энергии возбуждающих электронов в об-
ласти до 100 эв. Полученные результаты интерпрети-
рованы на основании рассмотрения потенциальных
кривых молекул H₂ и D₂. Приведены таблицы, в ко-
торых собраны все известные авторам литературные
данные о сечениях возбуждения α , β , γ -линий Баль-
мера в H₂ и D₂ электронами с энергией от 0 до
2000 эв. Библ. 35.

В. С. Иванов

1977

H₂

nonmetric
gp - yus

87: 58718c On the Fues potential and its improvement. Nalewajski, Roman F. (Dep. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, N. C.). *Chem. Phys.* 1977, 22(2), 257-65 (Eng). The kinetic energy-potential energy partitioning of the total electronic energy (W) of a diat. mol. is studied within the Fues-type potential (E. Fues, 1926). By using the kinetic-energy perturbation theory of R. G. Parr and R. J. White (1968), the validity of the virial and sepn. theorems is discussed, when applied to the Fues-like truncated-to-2nd-order energy expansions in terms of the parameter $\lambda = 1 - R_e/R$, where R_e is the equil. bond length. The kinetic energy exact to 2nd order in λ , differs from that obtained from the virial theorem. A straightforward and effective improvement of the potential is suggested, obtained by the integration of the virial theorem. The form of the resulting potential is given. Test calcns. for typical diat. mols. show that a remarkable improvement of the quartic and quintic force consts. as well as the anharmonicity const., is obtained from the improved potential, in comparison with both the Fues and Morse potentials. For the $X^1\Sigma_g^+$ and $C^1\Pi_u$ states of H_2 , the improved potentials give relatively good representations of the corresponding potentials of W. Kolos and L. Wolniewicz (1965), as well as their kinetic and potential parts.

C.A. 1977, 87 n 8

H₂

номер 5764

1977

Nalewajski R. F., et al.

функция.
потенциала.
энергии

J. Chem. Phys., 1977,

67, 1324-33.

Use of the virial theorem
in construction of potential
energy functions...

1974

H₂

M.R.

87: 191331n The 'Rydberg and' valence-shell characters of the low-lying excited states of the hydrogen molecule. Noro, Takeshi; Tanaka, Kiyoshi; Ohno, Kimio (Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1977, 43(4), 1351-7 (Eng). For the $B^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Sigma_u^+$ states of the H₂ mol., CI calcs. are carried out using a small basis. The mixing of Rydberg and valence-shell characters in these states is analyzed for a wide range of internuclear distance ($1.4 \text{ a.u.} \leq R \leq 10 \text{ a.u.}$). The $B^1\Sigma_u^+$ state shows a complicated R dependence. It is Rydberg type in small R ($1.4 \text{ a.u.} \leq R \leq 2.44 \text{ a.u.}$), a heavy mixt. of valence-shell type and Rydberg type for intermediate region ($2.44 \text{ a.u.} < R < 6.0 \text{ a.u.}$), and Rydberg type for large R ($R \leq 6.0 \text{ a.u.}$). The $b^3\Sigma_u^+$ state, on the other hand, changes rapidly from Rydberg type to valence-shell type at $R = 2.0 \text{ a.u.}$ when R increases. During the course of the above anal. an index to the degree of the mixing is found. This index would be useful in discussion about Rydberg and valence-shell characters.



C.A; 1974, SE, N24

H_2

1977

3 Д82. Низколежащие возбужденные состояния молекулы водорода, имеющие ридбергов характер или характер валентной оболочки. Nogo Takeshi, Tanaka Kiyoshi, Ohno Kimio. The Rydberg and valence-shell characters of the low-lying excited states of the hydrogen molecule. «J. Phys. Soc. Jap.», 1977, 43, № 4, 1351—1357 (англ.)

В зависимости от межъядерного расстояния исследуется вопрос о характере возбужденных состояний

(ϵ_i)

Ф. 1978 N 3

$V^1\Sigma_u^+$ и $V^3\Sigma_u^+$ молекулы водорода. Для выяснения того, имеет ли данное состояние ридбергов характер (РХ) или характер валентной оболочки (ВОХ), волн. ф-ции возбужденных состояний, рассчитанные методом конфигурац. взаимодействия, сравниваются с модельными волн. ф-циями, имеющими либо чисто РХ, либо чисто ВОХ. Предложен параметр, позволяющий количественно оценить степень смешивания РХ и ВОХ для данного состояния. Анализ результатов расчета показывает, что состояние $V^1\Sigma_u^+$ имеет чисто РХ при малых межъядерных расстояниях ($R \leq 2,44$ ат. ед.), чисто ВОХ при больших расстояниях ($R \geq 6,0$ ат. ед.) и смешанный характер при остальных R . Для состояния $V^3\Sigma_u^+$ наблюдается быстрое изменение РХ на ВОХ с увеличением межъядерного расстояния.

Ю. Г. Абашкин

CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, γ (c.c.m.)
H₂, N₂, NO, O₂

1977

Raymond M.

BX-1398

"Meth. Spectrochim. anal. et dosage,
Fasc. 2", Lyon, 1977, XII/1-XII/14 (q. parus.)
Les états d'énergie de vibration
et de rotation de la molécule diato-
mique.

PREPUS, 1978, 10.9 248 10 (C)

H_2

1977

23 Б14. К расчету энергии молекулы при малых межъядерных расстояниях. Пенкина Н. Н., Ребане Т. К. «Теор. и эксперим. химия», 1977, 13, № 3, 316—320

Предложен метод расчета энергии молекулы при малых межъядерных расстояниях, основанный на использовании базиса, получаемого из собственных ф-ций объединенного атома с помощью операций масштабного преобразования и трансляций. Матрица оператора энергии в таком базисе сильно упрощается, а гибкость метода намного превосходит возможности обычного метода объединенного атома. Эффективность метода иллюстрируется на примере расчета энергии молекулы H_2 . С использованием простейшего 2-членного базиса получены удовлетворительные значения электронной энергии молекулы в интервале от $R=0$ до $R=0,7$ ат. ед. Автореферат

метод
расчета
E.

х. 1977 №23

H₂

Petersson G. A.

1977

Int. J. Quantum Chem.,
1977, 11, n5, 775-812.

расчет

ж. строен.



(см. He) III

Сттисси 5618

1977

H₂

H.D

D₂

(J_i)

(+2) ⊗

Ф. 1978
N 1

1 Д398. Колебательно-вращательные и вращательные лазерные спектры комбинационного рассеяния H₂, HD и D₂ в матрицах при 12° К. Prochaska Frank T., Andrews Lester. Vibration-rotational and pure rotational laser-Raman spectra of H₂, D₂, and HD in matrices at 12° K. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 3, 1139—1143 (англ.)

Получены вращательные и колебательно-вращательные спектры комб. рас. молекул H₂, D₂ и HD в матрицах Ar, Kr, Xe, N₂ и O₂ с конц-иями от 1:20 до 1:500

при т-ре 12° К. Для возбуждения использован лазер Ar⁺ мощностью 0,6—0,8 вт в линиях 488 и 514,5 нм. В спектрах H₂ и D₂ присутствуют линии о- и п-модификаций молекул, отвечающие переходам с двух нижних вращательных уровней, в спектрах HD — линии перехода с уровня J=0. Изучено влияние кристаллич. структуры и отжига матрицы, а также парамагн. свойств кислорода на о-п-конверсию водорода в матрицах. Приведены спектры, частоты наблюдаемых линий и их отнесение. Библ. 16. М. Тонков

H₂

ommuc 5618

1977

D₂

HD

сметр
с метр.

S7: 124922t Vibration-rotational and pure rotational laser-Raman spectra of molecular hydrogen, molecular deuterium and molecular hydrogen-d₁ in matrixes at 12 K. Prochaska, Frank T.; Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, Va.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(3), 1139-43 (Eng). The vibration-rotational and pure rotational laser-Raman spectra of H₂, D₂, and HD were obsd. in Ar, Kr, Xe, N, and O matrixes at 12 K. Transitions arising from the $J = 0$ and $J = 1$ rotational levels were seen for H₂ and D₂, but from only the $J = 0$ level for HD. Only transitions from the $J = 0$ level were obsd. for H₂ in an O matrix. It is interesting that H is trapped at all in an inert gas matrix at 12 K; this indicates that H mol.-inert gas atom interactions are stronger than H-H interactions.

C.A. 1977. 87 N16

(+2)

H₂

D₂

перенос
вращат.
энергии

(+1) ☒

х. 1979. № 16

16 Б99. Низкотемпературная вращательная релаксация в газообразных H₂ и D₂. Ramaswamy Ramakrishna, Rabitz Herschel, Green Sheldon. Low-temperature rotational relaxation in gaseous H₂ and D₂. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 7, 3021—3030 (англ.)

Исследован процесс переноса вращательной энергии при столкновениях H₂—H₂ и D₂—D₂. Для расчета динамики столкновений использованы несколько различных потенциальных поверхностей, как полуэмпирич., так и неэмпирических. По рассчитанным сечениям неупругих процессов найдены времена релаксации, характерные для низкотемпературного поглощения звука, и проведено их сравнение с эксперим. данными. Показано, что ни одна из использованных поверхностей не приводит к полному согласию с этими данными. Наиболее хорошие результаты получены при использовании неэмпирич. потенциала, рассчитанного в рамках метода конфигурац. взаимодействия. Отмечено, что неэмпирич. потенциалы надежно воспроизводят короткодействующее взаимодействие, однако требуют значит. улучшения на больших расстояниях.

Б. И. Жилинский

1977

(отт. 336 За)
в перен.

1977

H₂

HF

CO

N₂

CH₄

Когерент-

-анти-стокс

Раман - эффект

С.А. 1978, 29, 18

SP: 67856q Coherent anti-stokes Raman scattering of molecular gases. Roh, Won B. (Res. Appl. Div., Syst. Res. Lab., Inc., Dayton, Ohio). *U. S. NTIS, AD Rep.* 1977, AD-A050156, 106 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Gov. Rep. Announce. Index (U. S.)* 1978, 78(10), 115. An exptl. system based upon a single-mode ruby laser and a ruby-pumped dye laser was developed to investigate coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) of mol. gases. The CARS system is capable of both broad- and narrow-band operation. Theor. and exptl. results obtained using this system for such gases as H₂, HF, CO, N₂, and CH₄ are given. In particular, real-time CARS spectra of these gases were obtained for rotational temp. estns. and the pressure dependence of integrated CARS intensity was detd. In addn., the effect of media turbulence upon laser-beam propagation and upon the CARS process was investigated. Results of CARS measurements on a lab. rocket-engine plume are also presented.



(74)



10000 5123

1977

H₂

Sakai K., et al.
Chem. Phys. Lett.,
1977, 47, N 3, 416-20

(длина волны,
см, ~~мкм~~,
распредел. заряд,
пот. волн)

1977

5 Б172. Колебательное возбуждение H_2 и D_2 в электрическом разряде. Shirley J. A., Hall R. J. Vibrational excitation in H_2 and D_2 electric discharges. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 6, 2419—2421 (рез. англ.)

Описана установка для изучения колебательной т-ры гомоядерных двухатомных молекул в электрич. разряде при помощи спектров КР. Поток газа проходит через зону разряда и попадает в ячейку, в центр к-рой фокусируется луч Ar-лазера (488 нм). Чтобы уменьшить влияние рассеянного света, лазерный пучок модулируется. Конструкция установки позволяет варьировать расстояние от зоны разряда до точки фокусировки лазерного луча. Заселенность 1-го колебательного уровня H_2 или D_2 определяли путем измерения относительной интенсивности полос в стоксовой и антистоксовой областях (с учетом чувствительности приемника излучения). Изучена зависимость колебательной т-ры H_2 и D_2 от мощности разряда и найдено, что она имеет сложный характер.

Л. В. Серебrenников

 H_2 D_2 Колебательное
возбуждение

(71)

■

ж. №5, 1978

1977

H₂

N₂

Уширение
вращательных
линий

(+1) ☒

ж. 1977 № 21

21 Б149. Расчет собственного уширения вращательных линий комбинационного рассеяния H₂ и N₂. Sri-
vastava R. P., Zaidi H. R. Calculation of self-
broadened widths of rotational Raman lines in H₂ and
N₂. «Can. J. Phys.», 1977, 55, № 6, 542—548 (англ.;
рез. франц.)

Модифицированная теория ударного уширения линий, предложенная авторами ранее, применена для расчета ширины линий S-ветвей в число вращательных спектрах H₂ и N₂ при комн. т-ре. Рассматривались квадруполь-квадрупольные взаимодействия (потенциал типа r^{-n}) при столкновениях молекул. Получены кривые зависимости ширины линий от плотности и от значения вращательного квантового числа. Анализ эксперим. данных позволил уточнить параметры потенциала взаимодействия молекул. — А. В. Бобров

1977

H₂H₃кв. мех.
расчет

⑦ ⊗

20 Б7. Приближенные натуральные орбитали в рамках метода валентных схем в биортогональном базисе. Schubert J. G., Certain P. R., Norbeck J. M. Approximate natural orbitals via the biorthogonal valence bond method. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 6, 2331—2335 (англ.)

На примерах молекул H₂ и H₃ рассмотрены результаты применения метода Валентных схем в базисе АО и в биортогональном базисе орбиталей (ББО). Указывается, что расчет в ББО не дает по энергии оценок сверху, но по его волновым функциям можно определить приближенно натуральные орбитали, удобные в кач-ве начального приближения для методов определения натуральных орбиталей или для метода конфигурац. взаимодействия. Найдено, что более простая схема расчета в ББО позволяет найти натуральные орбитали и волновые функции близкие к тем, к-рые определяются расчетом в базисе АО или методом конфигурац. взаимодействия.

В. И. Пупышев.

X. 1977 N 20

H₂

1977

кросс-
брауан.
визуал

86:162888y Solution of a vibrational-rotational problem of diatomic molecules using the generalized WKB method. Trofimov, A. I.; Kerbel, B. M. (USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 1977, 20(2), 157 (Russ). The vibrational-rotational problem was solved for diat. mols. in the Rydberg, Lippincott, Frost-Muzulin, and Varshni potentials, resp. The generalized Wentzel-Kramers-Brillouin method was applied, which allowed obtaining approx. anal. expressions for the wave functions. Numerical calens. were performed for the $X^1\Sigma_g^+$ ground electronic state of a H₂ mol. Good agreement with exptl. values was achieved.

P. Adamek

C. A. 1977. 86 N 22

1977

H₂

диссоциативная
ионизация

Ц4 Д192. Угловая зависимость распределения по кинетической энергии протонов, образованных при диссоциативной ионизации H₂. Van Brun t R. J. Angular dependence of proton kinetic-energy distributions from dissociative ionization of H₂. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1977, 16, № 3, 1309—1311 (англ.)

Приводятся эксперим. данные об угловой зависимости распределений H⁺ по начальной кинетич. энергии при диссоциативной ионизации H₂ под действием электронного удара. Измерения подтверждают ранние наблюдения, указывающие на то, что значительные вариации энергетич. распределений от угла могут проявляться даже при энергиях электронов на 40 эв выше порога. Сравнение данных для диссоциативной ионизации с имеющимися в литературе данными по энергетич. распределению возбужденных в ридберговские состояния атомов, образуемых при диссоциативном возбуждении, показывает хорошую корреляцию этих зависимостей. Г. К.

Ф. № 4, 1978

1977

H₂

Varandas A. J. C. et al.

Faraday Discuss. Chem. Soc.

1977, 62 (Potential Energy Surf.),

92-109.

nomens.
op-ibus

ca. H₃ - III

H₂

Жизн. 17260

1977

7 Д280. Преддиссоциация H₂ в состоянии c³Π_u. Vogler M., Meierjohann B. Predissociation of the c³Π_u state of H₂. «Phys. Rev. Lett.», 1977, 38, № 2, 57—58 (англ.)

преддиссоц

С помощью времяпролетной методики измерена ф-ция распределения кинетич. энергии атомов H, являющихся продуктами диссоциации H₂ в результате перезарядки быстрых (с энергией 5 кэВ) ионов H⁺ в газе H₂. Эта ф-ция имеет ряд максимумов. Максимумы в области 7—8 эВ обусловлены преддиссоциацией H₂ с колебательных уровней v=0; 1; 2 состояния c³Π_u. Эта преддиссоциация происходит за счет перехода молекул на электронный терм. b³Σ_u и является основным каналом распада. Оценено время распада, равное ≲ 10⁻⁸ сек.

Б. Ф. Гордцец

оп. 1977 №7

H₂

Xy-17260

1977

irregular.

86: 81142y Predissociation of the $c^3\Pi_u$ state of molecular hydrogen. Vogler, M.; Meierjohann, B. (II Phys. Inst., Univ. Giessen, Giessen, Ger.). *Phys. Rev. Lett.* 1977, 38(2), 57-8 (Eng). A flight-time-difference method was used to measure the energy distribution of H-H fragment pairs arising from dissociative charge-exchange collisions of H_2^+ ions. The spectrum exhibits sharp peaks which coincide with the energies of vibrational levels of the $c^3\Pi_u$ state of H_2 above the disocn. limit of the ground state. Predissocn. into the $b^3\Sigma_u$ state is the main decay channel of the $c^3\Pi_u$ state. The lifetime is estd. to be $\leq 10^{-8}$ s.

C. A. 1977 86 N12

H₂

lit. 5235

1977

(energetic)

86:197252p Excitation of the $E, F^1\Sigma_g^+$ states of molecular hydrogen by electron impact. Watson, James, Jr.; Anderson, Richard J. (Dep. Phys., Univ. Arkansas, Fayetteville, Ark.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(9), 4025-30 (Eng). Optical excitation functions produced by low-energy electron impact excitation are reported for several rotational lines originating from the $E, F^1\Sigma_g^+$ and the $H^1\Sigma_g^+$ electronic states of neutral H₂. The $E^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, $F^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, and $H^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ band systems are obsd. at an effective spectral slit width of ≈ 2 Å, over an electron energy range 0-300 eV. The obsd. transitions are identified as originating from $v' = 2, 3, 4$ vibrational levels of the E state, and $v' = 5$ level of the F state, and the $v' = 2$ level of the H state. Abs. emission cross section measurements are obtained at 200 eV electron energy and 30 mtorr H₂ gas pressure through direct comparison with the $\lambda = 4686$ Å ($n = 4 \rightarrow 3$) line of the HeII spectrum. Anal. of the $E \rightarrow B(2,1)RQ$ rotational line intensity yields $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-18}$ cm² as a lower limit est. of the $E^1\Sigma_g^+$ direct cross section at 200 eV.

C.A. 1977, 86, N26

H₂

Библиография 5235

1977

19 Б108. Возбуждения $E, F^1\Sigma_g^+$ -состояний H₂ при электронном ударе. Watson James, Jr, Anderson Richard J. Excitation of the $E, F^1\Sigma_g^+$ states of H₂ by electron impact. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 9, 4025—4030 (англ.)

Возбуждение
электронным
ударом

Измерены зависимости сечений возбуждения оптических переходов в H₂ при электронном ударе от энергии электронов E для нескольких вращательных линий, соответствующих переходам $E^1\Sigma_g^+(v'=2, 3, 4) \rightarrow B_2^1\Sigma_u^+$, $F^1\Sigma_g^+(v'=5) \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ и $H^1\Sigma_g^+(v'=2) \rightarrow B^1\Sigma_u^+$. Сечения измерялись при эффективной ширине спектральной щели $\leq 2\text{Å}$ для $E=0-300$ эв. При $E=200$ эв измерены абсолютные значения сечений возбуждения путем прямого сравнения с линией $\lambda=4686\text{ Å}$ ($h=4 \rightarrow 3$) спектра He-II. Из анализа зависимости интенсивности вращательной линии $E \rightarrow B$ ($2,1$) $R0$ получено значение для нижнего предела сечения прямого возбуждения $E^1\Sigma_g^+$ -состояния, $\sigma = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-18} \text{ см}^2$ при $E=200$ эв. По резюме

№ 1977 № 19

H₂

о.т.т. 5235

1977

9 Д902. Возбуждение состояний $E, F^1\Sigma_g^+$ молекулы H₂ электронным ударом. Watson James, Jr, Anderson Richard J. Excitation of the $E, F^1\Sigma_g^+$ states of H₂ by electron impact. «J. Chem. Phys.», 1977, '66, № 9, 4025—4030 (англ.)

С оптич. разрешением 1—2 Å исследованы системы полос ($E^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_4^+$) ($F^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_4^+$) и ($H^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_4^+$) в спектрах люминесценции H₂ (до 0,05 мм рт. ст.), возбуждаемого монокинетич. пучком электронов с энергией в диапазоне 10—300 эв и током пучка 0,005—1,0 ма. Наблюдаемые спектральные линии соотношены с переходами из колебательных уровней $v=2, 3$ и 4 состояния E , $v=5$ состояния F и $v=2$ состояния H . С использованием в качестве стандарта линии 4686 Å ($n=4 \rightarrow 3$) в эмиссионном спектре He II получены абс. величины поперечных сечений люминесценции при давлении H₂ 0,03 мм рт. ст. и энергии электронов 200 эв. Обсуждены возможные механизмы заселения состоя-

возбужд.
состояние

Ф. 1977 №9

ний E , F и H -молекулы H_2 под действием низкоэнергетического электронного удара при низком давлении газа. На основе анализа интенсивности вращательной линии $E \rightarrow B(2,1)RO$ получена оценка снизу величины поперечного сечения прямого возбуждения состояния $E^1\Sigma_g^+$ ударом электронов с энергией 200 эв, равная $(1,0 \pm 0,3 \cdot 10)^{-18} \text{ см}^2$ Библ. 26 С. Л.



H₂

1977

2 Д90. Упрощение спин-вращательных параметров для гомоядерных двухатомных молекул. Wernette D. A., Kern C. W. Simplifications of spin-rotation parameters for homonuclear diatomic molecules. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 50, № 2, 210—212 (англ.)

Путем разделения вклада внутренних и внешних электронов и применения теоремы Гельмана — Фейнмана получены упрощенные ф-лы для параметров спин-вращательного взаимодействия двухатомных молекул, справедливость которых иллюстрирована на примере ридберговских состояний $np^3\Pi_u$ молекулы H₂.

М. Р. Алнев

ридберг.
состоян.
спин-вращ.
взаимод.

Ф. 1978 № 2

1977

H₂

HD

D₂

V) 7 Д175. Состояние EF и GK $^1\Sigma_g^+$ водорода. Адиабатический расчет вибронных состояний в H_2 , HD и D_2 .
 Wolniewicz L., Dressler K. The EF and GK $^1\Sigma_g^+$ states of hydrogen. Adiabatic calculation of vibronic states in H_2 , HD , and D_2 . «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 67, № 1—3, 416—439 (англ.)

(Ei)

12



99-1978, 107

1977

8 Б59. Состояния EF и GK $^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода. Адиабатический расчет вибронных состояний в H_2 , HD и D_2 . Wolniewicz L., Dressler K. The EF and GK $^1\Sigma_g^+$ States of Hydrogen. Adiabatic Calculation of Vibronic States in H_2 , HD and D_2 . «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 67, № 1—3, 416—439 (англ.)

Методом Колоса — Волниевича (с учетом 70 членов в волновой функции) рассчитаны три первых возбужденных состояния (EF , GK и H) типа $^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода в интервале межъядерных расстояний от 1 до 15 ат. ед. Потенциальные кривые состояний EF и GK обладают двумя минимумами. Вычислены диагональные адиабатич. поправки к энергии для H_2 , HD и D_2 . Полученные потенциальные кривые использованы для расчета колебательных уровней энергии модифицированным методом Кули. Для H_2 в электронном состоянии GK имеется два колебательных состояния, каждое из к-рых локализовано в одном из минимумов, тогда как остальные колебательные состояния делока-

H_2

HD

D_2

Эйзенштейн

(+2) ✓

2, № 8, 1977

лизованы и обладают энергиями выше потенциального барьера, разделяющего минимумы. Результаты расчета колебательных уровней хорошо описывают наблюдаемую колебательно-вращательную структуру полос в области $99\,000\text{--}119\,000\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о малости неадиабатич. взаимодействий в состоянии G_K . Отмечается, что для более высоких состояний того же типа симметрии поправки на неадиабатичность должны быть настолько большими, что описание этих состояний потребует использования адиабатич. подхода.

А. В. Абраменков



1977

H₂

87: 159248e The EF and GK $1\Sigma_g^+$ states of hydrogen. Adiabatic calculation of vibronic states in molecular hydrogen, molecular hydrogen-d₁, and molecular deuterium. Wolniewicz, L.; Dressler, K. (Chem. Dep., ETH, Zurich, Switz.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 67(3), 416-39 (Eng). The Born-Oppenheimer energies of the 1st 2 excited $1\Sigma_g^+$ states of H, EF and GK, were computed with higher accuracy (70-term wavefunctions) and over larger R ranges (1 a.u. $< R \leq 15$ a.u.) than previously available. Less accurate results over the same large R range are also presented for the 3rd excited $1\Sigma_g^+$ state, H, whose potential curve exhibits a broad and flat outer min., H, near $r = 11$ a.u., similar to the end one in the 3rd $1\Sigma_u^+$ state, B. The diagonal corrections for nuclear motion in the GK state and

icb. ucx.
pcccty

C.A. 1977, 87, 120

the energies and B values of the vibrational states in the EF and GK potential curve has 2 minima, each of which accommodates 1 single vibrational level, while all other levels lie above the potential barrier. These ab initio results, in which the effects of nuclear-momentum coupling between different electronic states were neglected, agree surprisingly well with exptl. data although the electronic GK wavefunction goes through 2 marked changes of character within the R range of the lowest vibrational levels, viz., in the regions of the potential barrier and the outer min. All of the exptl. established and irregular singlet- g levels of H_2 , which were given electronic labels $Q, 3K, 3D, L, M, U$, and N by U. W. Richardson (1934) and by G. H. Dieke (1958), can now be attributed to the 2 electronic Born-Oppenheimer states EF and GK , both whose vibration-rotation structures are characterized by double-min. potential curves. The exptl. energy levels reveal perturbations whose qual. explanation requires nonadiabatic computations of rovibronic states; results of such a treatment will be presented sep. In this 1st paper a preliminary survey is included of the exptl. evidence regarding the magnitudes of these vibronic interactions within the $^1\Sigma_g^+$ states and of the coupling between electronic motion and nuclear rotation, i.e., $^1\Sigma_g^+ - ^1\Pi_g - ^1\Delta_g$ interactions (l -uncoupling).