

1944

CH₄

1974

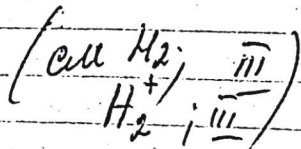
Antoci Salvatore,
Nardelli Gianfranco.

"Teor. chim. acta" 1974,
35, N 1, 89-92 (ann)

печать

издатель

издательство



ж. 1975. N 3

4 04 05. 8767
TE, Ch, Ph, MGU

CH₄

30063 02
обнахождение ионов

1974

~~484501~~

Appell J., Durup J., Fehsenfeld F.C.,
Fournier P.

Doubly ionized states of some polyatomic
molecules studies by double charge trans-
fer spectroscopy.

"J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.", 1974, 7, N 3,
406-414

(англ.)

0079

064 066 - 072

ВИНИТИ

* 3-4501

1974

CH₄

7 Д233. Изучение дважды ионизованных состояний некоторых многоатомных молекул с помощью спектроскопии переноса двойного заряда. Appell J., Dugur J., Fehsenfeld F. C., Fournier P. Doubly ionized states of some polyatomic molecules studies by double charge transfer spectroscopy. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1974, 7, № 3, 406—414 (англ.)

Энергия

Новый метод спектроскопии двойного заряда применен к определению энергии дважды ионизованных состояний молекул CH₄, N₂O, C₂N₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆H₆, CH₃OH. Кратко приведены основные характеристики применявшейся аппаратуры. Метод основан на изучении спектра поступательной энергии ионов H⁻, образующихся при однократном столкновении протона H⁺ с молекулой M: $H^+ + M \rightarrow H^- + M^{++}$. Потенциалы двойной ионизации I^{++} определялись по этому спектру с учетом уравнения $\Delta T = I^{++} + E(H^-) + T_M$, где ΔT — разность между энергией H⁺ и поступательной энергией H⁻; $E(H^-)$ — внутренняя энергия H⁻ и T_M — энергия от-

48

X

Ф 1974 N 7

дачи молекулы, которой можно пренебречь в применявшихся условиях эксперимента. Учитывалась возможность одновременного образования H^- в результате двойных столкновений $H^+ + M \rightarrow H + M^+$ и $H + M \rightarrow H^- + M^+$. Приведены эксперим. спектры в области $0 \leq \Delta T \leq 50$ эв для энергии H^+ , равной 4 кэв при двух различных давлениях. Для каждой из молекул положения пиков на спектре соотнесены с энергиями ионизации с учетом однократных и двойных столкновений и подробно обсуждены конфигурации возникающих при этом состояний. В рассмотренной области спектра справедливо ограничение только теми состояниями, которые соответствуют отрыву двух электронов с внешних орбиталей молекулы. Проведено сравнение найденных значений I^{++} со значениями, полученными другими методами, и с потенциалами первой однократной ионизации I^+ . Обнаружено, что для изученных молекул $I^{++} \simeq 2,8-3,0 I^+$.

В. А. Морозов

CH₄

X 4-4501

1974

(7)

126253e Doubly ionized states of some polyatomic molecules studied by double charge transfer spectroscopy. Appell, J.; Durup, J.; Fehsenfeld, F. C.; Fournier, P. (Lab. Collisions Ioniques, Univ. Paris-Sud, Orsay, Fr.). *J. Phys. B* 1974, 7(3), 406-14 (Eng). The energy values of some doubly ionized states of CH₄, N₂O, C₂N₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₄, C₄H₆, C₄H₈, C₄H₁₀, C₄H₁₂, C₄H₁₄, C₄H₁₆, C₄H₁₈, C₄H₂₀, C₄H₂₂, C₄H₂₄, C₄H₂₆, C₄H₂₈, C₄H₃₀, C₄H₃₂, C₄H₃₄, C₄H₃₆, C₄H₃₈, C₄H₄₀, C₄H₄₂, C₄H₄₄, C₄H₄₆, C₄H₄₈, C₄H₅₀, C₄H₅₂, C₄H₅₄, C₄H₅₆, C₄H₅₈, C₄H₆₀, C₄H₆₂, C₄H₆₄, C₄H₆₆, C₄H₆₈, C₄H₇₀, C₄H₇₂, C₄H₇₄, C₄H₇₆, C₄H₇₈, C₄H₈₀, C₄H₈₂, C₄H₈₄, C₄H₈₆, C₄H₈₈, C₄H₉₀, C₄H₉₂, C₄H₉₄, C₄H₉₆, C₄H₉₈, C₄H₁₀₀, C₄H₁₀₂, C₄H₁₀₄, C₄H₁₀₆, C₄H₁₀₈, C₄H₁₁₀, C₄H₁₁₂, C₄H₁₁₄, C₄H₁₁₆, C₄H₁₁₈, C₄H₁₂₀, C₄H₁₂₂, C₄H₁₂₄, C₄H₁₂₆, C₄H₁₂₈, C₄H₁₃₀, C₄H₁₃₂, C₄H₁₃₄, C₄H₁₃₆, C₄H₁₃₈, C₄H₁₄₀, C₄H₁₄₂, C₄H₁₄₄, C₄H₁₄₆, C₄H₁₄₈, C₄H₁₅₀, C₄H₁₅₂, C₄H₁₅₄, C₄H₁₅₆, C₄H₁₅₈, C₄H₁₆₀, C₄H₁₆₂, C₄H₁₆₄, C₄H₁₆₆, C₄H₁₆₈, C₄H₁₇₀, C₄H₁₇₂, C₄H₁₇₄, C₄H₁₇₆, C₄H₁₇₈, C₄H₁₈₀, C₄H₁₈₂, C₄H₁₈₄, C₄H₁₈₆, C₄H₁₈₈, C₄H₁₉₀, C₄H₁₉₂, C₄H₁₉₄, C₄H₁₉₆, C₄H₁₉₈, C₄H₂₀₀, C₄H₂₀₂, C₄H₂₀₄, C₄H₂₀₆, C₄H₂₀₈, C₄H₂₁₀, C₄H₂₁₂, C₄H₂₁₄, C₄H₂₁₆, C₄H₂₁₈, C₄H₂₂₀, C₄H₂₂₂, C₄H₂₂₄, C₄H₂₂₆, C₄H₂₂₈, C₄H₂₃₀, C₄H₂₃₂, C₄H₂₃₄, C₄H₂₃₆, C₄H₂₃₈, C₄H₂₄₀, C₄H₂₄₂, C₄H₂₄₄, C₄H₂₄₆, C₄H₂₄₈, C₄H₂₅₀, C₄H₂₅₂, C₄H₂₅₄, C₄H₂₅₆, C₄H₂₅₈, C₄H₂₆₀, C₄H₂₆₂, C₄H₂₆₄, C₄H₂₆₆, C₄H₂₆₈, C₄H₂₇₀, C₄H₂₇₂, C₄H₂₇₄, C₄H₂₇₆, C₄H₂₇₈, C₄H₂₈₀, C₄H₂₈₂, C₄H₂₈₄, C₄H₂₈₆, C₄H₂₈₈, C₄H₂₉₀, C₄H₂₉₂, C₄H₂₉₄, C₄H₂₉₆, C₄H₂₉₈, C₄H₃₀₀, C₄H₃₀₂, C₄H₃₀₄, C₄H₃₀₆, C₄H₃₀₈, C₄H₃₁₀, C₄H₃₁₂, C₄H₃₁₄, C₄H₃₁₆, C₄H₃₁₈, C₄H₃₂₀, C₄H₃₂₂, C₄H₃₂₄, C₄H₃₂₆, C₄H₃₂₈, C₄H₃₃₀, C₄H₃₃₂, C₄H₃₃₄, C₄H₃₃₆, C₄H₃₃₈, C₄H₃₄₀, C₄H₃₄₂, C₄H₃₄₄, C₄H₃₄₆, C₄H₃₄₈, C₄H₃₅₀, C₄H₃₅₂, C₄H₃₅₄, C₄H₃₅₆, C₄H₃₅₈, C₄H₃₆₀, C₄H₃₆₂, C₄H₃₆₄, C₄H₃₆₆, C₄H₃₆₈, C₄H₃₇₀, C₄H₃₇₂, C₄H₃₇₄, C₄H₃₇₆, C₄H₃₇₈, C₄H₃₈₀, C₄H₃₈₂, C₄H₃₈₄, C₄H₃₈₆, C₄H₃₈₈, C₄H₃₉₀, C₄H₃₉₂, C₄H₃₉₄, C₄H₃₉₆, C₄H₃₉₈, C₄H₄₀₀, C₄H₄₀₂, C₄H₄₀₄, C₄H₄₀₆, C₄H₄₀₈, C₄H₄₁₀, C₄H₄₁₂, C₄H₄₁₄, C₄H₄₁₆, C₄H₄₁₈, C₄H₄₂₀, C₄H₄₂₂, C₄H₄₂₄, C₄H₄₂₆, C₄H₄₂₈, C₄H₄₃₀, C₄H₄₃₂, C₄H₄₃₄, C₄H₄₃₆, C₄H₄₃₈, C₄H₄₄₀, C₄H₄₄₂, C₄H₄₄₄, C₄H₄₄₆, C₄H₄₄₈, C₄H₄₅₀, C₄H₄₅₂, C₄H₄₅₄, C₄H₄₅₆, C₄H₄₅₈, C₄H₄₆₀, C₄H₄₆₂, C₄H₄₆₄, C₄H₄₆₆, C₄H₄₆₈, C₄H₄₇₀, C₄H₄₇₂, C₄H₄₇₄, C₄H₄₇₆, C₄H₄₇₈, C₄H₄₈₀, C₄H₄₈₂, C₄H₄₈₄, C₄H₄₈₆, C₄H₄₈₈, C₄H₄₉₀, C₄H₄₉₂, C₄H₄₉₄, C₄H₄₉₆, C₄H₄₉₈, C₄H₅₀₀, C₄H₅₀₂, C₄H₅₀₄, C₄H₅₀₆, C₄H₅₀₈, C₄H₅₁₀, C₄H₅₁₂, C₄H₅₁₄, C₄H₅₁₆, C₄H₅₁₈, C₄H₅₂₀, C₄H₅₂₂, C₄H₅₂₄, C₄H₅₂₆, C₄H₅₂₈, C₄H₅₃₀, C₄H₅₃₂, C₄H₅₃₄, C₄H₅₃₆, C₄H₅₃₈, C₄H₅₄₀, C₄H₅₄₂, C₄H₅₄₄, C₄H₅₄₆, C₄H₅₄₈, C₄H₅₅₀, C₄H₅₅₂, C₄H₅₅₄, C₄H₅₅₆, C₄H₅₅₈, C₄H₅₆₀, C₄H₅₆₂, C₄H₅₆₄, C₄H₅₆₆, C₄H₅₆₈, C₄H₅₇₀, C₄H₅₇₂, C₄H₅₇₄, C₄H₅₇₆, C₄H₅₇₈, C₄H₅₈₀, C₄H₅₈₂, C₄H₅₈₄, C₄H₅₈₆, C₄H₅₈₈, C₄H₅₉₀, C₄H₅₉₂, C₄H₅₉₄, C₄H₅₉₆, C₄H₅₉₈, C₄H₆₀₀, C₄H₆₀₂, C₄H₆₀₄, C₄H₆₀₆, C₄H₆₀₈, C₄H₆₁₀, C₄H₆₁₂, C₄H₆₁₄, C₄H₆₁₆, C₄H₆₁₈, C₄H₆₂₀, C₄H₆₂₂, C₄H₆₂₄, C₄H₆₂₆, C₄H₆₂₈, C₄H₆₃₀, C₄H₆₃₂, C₄H₆₃₄, C₄H₆₃₆, C₄H₆₃₈, C₄H₆₄₀, C₄H₆₄₂, C₄H₆₄₄, C₄H₆₄₆, C₄H₆₄₈, C₄H₆₅₀, C₄H₆₅₂, C₄H₆₅₄, C₄H₆₅₆, C₄H₆₅₈, C₄H₆₆₀, C₄H₆₆₂, C₄H₆₆₄, C₄H₆₆₆, C₄H₆₆₈, C₄H₆₇₀, C₄H₆₇₂, C₄H₆₇₄, C₄H₆₇₆, C₄H₆₇₈, C₄H₆₈₀, C₄H₆₈₂, C₄H₆₈₄, C₄H₆₈₆, C₄H₆₈₈, C₄H₆₉₀, C₄H₆₉₂, C₄H₆₉₄, C₄H₆₉₆, C₄H₆₉₈, C₄H₇₀₀, C₄H₇₀₂, C₄H₇₀₄, C₄H₇₀₆, C₄H₇₀₈, C₄H₇₁₀, C₄H₇₁₂, C₄H₇₁₄, C₄H₇₁₆, C₄H₇₁₈, C₄H₇₂₀, C₄H₇₂₂, C₄H₇₂₄, C₄H₇₂₆, C₄H₇₂₈, C₄H₇₃₀, C₄H₇₃₂, C₄H₇₃₄, C₄H₇₃₆, C₄H₇₃₈, C₄H₇₄₀, C₄H₇₄₂, C₄H₇₄₄, C₄H₇₄₆, C₄H₇₄₈, C₄H₇₅₀, C₄H₇₅₂, C₄H₇₅₄, C₄H₇₅₆, C₄H₇₅₈, C₄H₇₆₀, C₄H₇₆₂, C₄H₇₆₄, C₄H₇₆₆, C₄H₇₆₈, C₄H₇₇₀, C₄H₇₇₂, C₄H₇₇₄, C₄H₇₇₆, C₄H₇₇₈, C₄H₇₈₀, C₄H₇₈₂, C₄H₇₈₄, C₄H₇₈₆, C₄H₇₈₈, C₄H₇₉₀, C₄H₇₉₂, C₄H₇₉₄, C₄H₇₉₆, C₄H₇₉₈, C₄H₈₀₀, C₄H₈₀₂, C₄H₈₀₄, C₄H₈₀₆, C₄H₈₀₈, C₄H₈₁₀, C₄H₈₁₂, C₄H₈₁₄, C₄H₈₁₆, C₄H₈₁₈, C₄H₈₂₀, C₄H₈₂₂, C₄H₈₂₄, C₄H₈₂₆, C₄H₈₂₈, C₄H₈₃₀, C₄H₈₃₂, C₄H₈₃₄, C₄H₈₃₆, C₄H₈₃₈, C₄H₈₄₀, C₄H₈₄₂, C₄H₈₄₄, C₄H₈₄₆, C₄H₈₄₈, C₄H₈₅₀, C₄H₈₅₂, C₄H₈₅₄, C₄H₈₅₆, C₄H₈₅₈, C₄H₈₆₀, C₄H₈₆₂, C₄H₈₆₄, C₄H₈₆₆, C₄H₈₆₈, C₄H₈₇₀, C₄H₈₇₂, C₄H₈₇₄, C₄H₈₇₆, C₄H₈₇₈, C₄H₈₈₀, C₄H₈₈₂, C₄H₈₈₄, C₄H₈₈₆, C₄H₈₈₈, C₄H₈₉₀, C₄H₈₉₂, C₄H₈₉₄, C₄H₈₉₆, C₄H₈₉₈, C₄H₉₀₀, C₄H₉₀₂, C₄H₉₀₄, C₄H₉₀₆, C₄H₉₀₈, C₄H₉₁₀, C₄H₉₁₂, C₄H₉₁₄, C₄H₉₁₆, C₄H₉₁₈, C₄H₉₂₀, C₄H₉₂₂, C₄H₉₂₄, C₄H₉₂₆, C₄H₉₂₈, C₄H₉₃₀, C₄H₉₃₂, C₄H₉₃₄, C₄H₉₃₆, C₄H₉₃₈, C₄H₉₄₀, C₄H₉₄₂, C₄H₉₄₄, C₄H₉₄₆, C₄H₉₄₈, C₄H₉₅₀, C₄H₉₅₂, C₄H₉₅₄, C₄H₉₅₆, C₄H₉₅₈, C₄H₉₆₀, C₄H₉₆₂, C₄H₉₆₄, C₄H₉₆₆, C₄H₉₆₈, C₄H₉₇₀, C₄H₉₇₂, C₄H₉₇₄, C₄H₉₇₆, C₄H₉₇₈, C₄H₉₈₀, C₄H₉₈₂, C₄H₉₈₄, C₄H₉₈₆, C₄H₉₈₈, C₄H₉₉₀, C₄H₉₉₂, C₄H₉₉₄, C₄H₉₉₆, C₄H₉₉₈, C₄H₁₀₀₀, C₄H₁₀₀₂, C₄H₁₀₀₄, C₄H₁₀₀₆, C₄H₁₀₀₈, C₄H₁₀₁₀, C₄H₁₀₁₂, C₄H₁₀₁₄, C₄H₁₀₁₆, C₄H₁₀₁₈, C₄H₁₀₂₀, C₄H₁₀₂₂, C₄H₁₀₂₄, C₄H₁₀₂₆, C₄H₁₀₂₈, C₄H₁₀₃₀, C₄H₁₀₃₂, C₄H₁₀₃₄, C₄H₁₀₃₆, C₄H₁₀₃₈, C₄H₁₀₄₀, C₄H₁₀₄₂, C₄H₁₀₄₄, C₄H₁₀₄₆, C₄H₁₀₄₈, C₄H₁₀₅₀, C₄H₁₀₅₂, C₄H₁₀₅₄, C₄H₁₀₅₆, C₄H₁₀₅₈, C₄H₁₀₆₀, C₄H₁₀₆₂, C₄H₁₀₆₄, C₄H₁₀₆₆, C₄H₁₀₆₈, C₄H₁₀₇₀, C₄H₁₀₇₂, C₄H₁₀₇₄, C₄H₁₀₇₆, C₄H₁₀₇₈, C₄H₁₀₈₀, C₄H₁₀₈₂, C₄H₁₀₈₄, C₄H₁₀₈₆, C₄H₁₀₈₈, C₄H₁₀₉₀, C₄H₁₀₉₂, C₄H₁₀₉₄, C₄H₁₀₉₆, C₄H₁₀₉₈, C₄H₁₁₀₀, C₄H₁₁₀₂, C₄H₁₁₀₄, C₄H₁₁₀₆, C₄H₁₁₀₈, C₄H₁₁₁₀, C₄H₁₁₁₂, C₄H₁₁₁₄, C₄H₁₁₁₆, C₄H₁₁₁₈, C₄H₁₁₂₀, C₄H₁₁₂₂, C₄H₁₁₂₄, C₄H₁₁₂₆, C₄H₁₁₂₈, C₄H₁₁₃₀, C₄H₁₁₃₂, C₄H₁₁₃₄, C₄H₁₁₃₆, C₄H₁₁₃₈, C₄H₁₁₄₀, C₄H₁₁₄₂, C₄H₁₁₄₄, C₄H₁₁₄₆, C₄H₁₁₄₈, C₄H₁₁₅₀, C₄H₁₁₅₂, C₄H₁₁₅₄, C₄H₁₁₅₆, C₄H₁₁₅₈, C₄H₁₁₆₀, C₄H₁₁₆₂, C₄H₁₁₆₄, C₄H₁₁₆₆, C₄H₁₁₆₈, C₄H₁₁₇₀, C₄H₁₁₇₂, C₄H₁₁₇₄, C₄H₁₁₇₆, C₄H₁₁₇₈, C₄H₁₁₈₀, C₄H₁₁₈₂, C₄H₁₁₈₄, C₄H₁₁₈₆, C₄H₁₁₈₈, C₄H₁₁₉₀, C₄H₁₁₉₂, C₄H₁₁₉₄, C₄H₁₁₉₆, C₄H₁₁₉₈, C₄H₁₂₀₀, C₄H₁₂₀₂, C₄H₁₂₀₄, C₄H₁₂₀₆, C₄H₁₂₀₈, C₄H₁₂₁₀, C₄H₁₂₁₂, C₄H₁₂₁₄, C₄H₁₂₁₆, C₄H₁₂₁₈, C₄H₁₂₂₀, C₄H₁₂₂₂, C₄H₁₂₂₄, C₄H₁₂₂₆, C₄H₁₂₂₈, C₄H₁₂₃₀, C₄H₁₂₃₂, C₄H₁₂₃₄, C₄H₁₂₃₆, C₄H₁₂₃₈, C₄H₁₂₄₀, C₄H₁₂₄₂, C₄H₁₂₄₄, C₄H₁₂₄₆, C₄H₁₂₄₈, C₄H₁₂₅₀, C₄H₁₂₅₂, C₄H₁₂₅₄, C₄H₁₂₅₆, C₄H₁₂₅₈, C₄H₁₂₆₀, C₄H₁₂₆₂, C₄H₁₂₆₄, C₄H₁₂₆₆, C₄H₁₂₆₈, C₄H₁₂₇₀, C₄H₁₂₇₂, C₄H₁₂₇₄, C₄H₁₂₇₆, C₄H₁₂₇₈, C₄H₁₂₈₀, C₄H₁₂₈₂, C₄H₁₂₈₄, C₄H₁₂₈₆, C₄H₁₂₈₈, C₄H₁₂₉₀, C₄H₁₂₉₂, C₄H₁₂₉₄, C₄H₁₂₉₆, C₄H₁₂₉₈, C₄H₁₃₀₀, C₄H₁₃₀₂, C₄H₁₃₀₄, C₄H₁₃₀₆, C₄H₁₃₀₈, C₄H₁₃₁₀, C₄H₁₃₁₂, C₄H₁₃₁₄, C₄H₁₃₁₆, C₄H₁₃₁₈, C₄H₁₃₂₀, C₄H₁₃₂₂, C₄H₁₃₂₄, C₄H₁₃₂₆, C₄H₁₃₂₈, C₄H₁₃₃₀, C₄H₁₃₃₂, C₄H₁₃₃₄, C₄H₁₃₃₆, C₄H₁₃₃₈, C₄H₁₃₄₀, C₄H₁₃₄₂, C₄H₁₃₄₄, C₄H₁₃₄₆, C₄H₁₃₄₈, C₄H₁₃₅₀, C₄H₁₃₅₂, C₄H₁₃₅₄, C₄H₁₃₅₆, C₄H₁₃₅₈, C₄H₁₃₆₀, C₄H₁₃₆₂, C₄H₁₃₆₄, C₄H₁₃₆₆, C₄H₁₃₆₈, C₄H₁₃₇₀, C₄H₁₃₇₂, C₄H₁₃₇₄, C₄H₁₃₇₆, C₄H₁₃₇₈, C₄H₁₃₈₀, C₄H₁₃₈₂, C₄H₁₃₈₄, C₄H₁₃₈₆, C₄H₁₃₈₈, C₄H₁₃₉₀, C₄H₁₃₉₂, C₄H₁₃₉₄

СН₄

1974

13 Б11. Исследование электронной структуры фосфорорганических соединений. I. Теория и параметризация итерационного метода расчета с учетом всех валентных электронов. Артюхов В. Я., Данилова В. И. «Изв. высш. учеб. заведений. Физика», 1974, № 2, 104—109

(у)
Предложен модифицированный вариант итеративного расширенного метода Хюккеля. Диагональные матричные элементы гамильтониана задаются в виде $F_{\mu\mu} = -I_{\mu} + (N_{\mu} - 1) A_{\mu} + Q_A B_{\alpha} + \delta_A P_{\mu}$, где I_{μ} — орбитальный потенциал ионизации, N_{μ} — орбитальная заселенность, Q_A — заряд на атоме, $P_{\mu} = \sum_{v \neq \mu} P_{\mu v} S_{\mu v}$, $P_{\mu v}$ — матрица плотности, $S_{\mu v}$ — интегралы перекрывания, A_{μ} и B_{μ} — параметры, зависящие от типа орбитали (s- или p-) и природы атома, δ_A — атомный параметр. Недиагональные

Л. 1974 N 13

(+6)



матричные элементы рассчитываются по ф-ле Кьюсэча. Орбитальные экспоненты слейтеровских АО определялись по правилам Бэрнса. В процессе самосогласования проводилась интерполяция орбитальных экспонент и гамильтониана с целью ускорения сходимости. При расчетах орбитальных заселенностей предлагается заселенности перекрывания разбивать между АО пропорционально орбитальным потенциалам ионизации. Табулированы значения параметров A_μ , B_μ и δ_A для атомов Н, С, N, О и F, полученные из расчетов малых симм. молекул. Рассчитанные потенциалы ионизации метана, этилена, ацетилена, воды, окиси и двуокиси углерода, синильной К-ты и формальдегида удовлетворительно согласуются с опытными данными.

В. Л. Лебедев

40506.8729

TE, Ch, Fn

CH₄

40892

02

1974

2128

K p.N 40506.8728

Baro Richard D., Ruedenberg Klaus.

Even-tempered atomic orbitals. VII.

Theoretical equilibrium geometries and
reaction energies for carbon suboxide
and other molecules containing carbon,
oxygen, and hydrogen.

"J. Chem. Phys.", 1974, 60, N 3, 932-936

(англ.)

0103 555

024 036

195

ВИНИТИ

CH₄

1974

10 Д238. Метод псевдопотенциала и локальные молекулярные орбитали: исследование валентных свойств молекул XH_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Barthelat Jean-Claude, Durand Philippe. Pseudo-potential et orbitales moléculaires locales: étude des propriétés de valence des molécules XH_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1974, 71, № 4, 505—510 (франц.; рез. англ.)

Метод псевдопотенциала использован для определения локальных валентных орбиталей молекул XH_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) в основном состоянии. Локальные орбитали представлены сферич. гауссовыми ф-циями, оптимизированными по положению и величине. Рассчитанные длины связи $\text{X}-\text{H}$ и силовые постоянные полностью симметричного колебания хорошо согласуются с имеющимися эксперим. данными. Установлена связь между параметрами валентных орбиталей и электроотрицательностью элементов X .

см. посм.

Г.Е., расчит

ф. 1974
N 10

(+4) ☒

1974

 CH_4 C_2H_4 C_2H_2 (псевдо-
потенц.)

4 Б14. Псевдопотенциал и делокализованные молекулярные орбитали. Применение к молекулам метана, этилена, ацетилена. Barthelat Jean-Claude, Durand Philippe. Pseudo-potentiel et orbitales moléculaires délocalisées. Application aux molécules de méthane, éthylène et acétylène. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1974, 71, № 7—8, 1105—1109 (франц.; рез. англ.)

Предложен метод определения валентных делокализованных МО для основных состояний метана, этилена и ацетилена, основанный на введении псевдопотенциала в схему расчета ССП. Параметры псевдопотенциала определены либо на основе экспериментально известных энергий ионизации основных состояний атомов, либо на основе неэмпирич. расчетов ССП. Прове-

x. 1975. 14

(42)

дено сравнение результатов, полученных по методу псевдопотенциала с полным расчетом, использующим три гауссовых сферич. функции на $1s$ -АО углерода. Рассчитанные значения энергий валентных орбиталей, найденные по методу псевдопотенциала с эмпирич. параметрами, хорошо согласуются с результатами полного расчета. Длины связей, рассчитанные по методу псевдопотенциала, также хорошо согласуются с экспериментальными.

Б. И. Жилинский



1974

2 Д111. Псевдопотенциал и делокализованные молекулярные орбитали. Приложение к молекулам метана, этилена и ацетилена. Barthelat Jean-Claude, Durand Philippe. Pseudo-potentiel et orbitales moléculaires délocalisées. Application aux molécules de méthane, éthylène et acétylène. «J. chim. phys. et phys.-chim. bioi.», 1974, 71, № 7—8, 1105—1109 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены два способа (эмпирический и чисто теоретический) оценки параметров псевдопотенциала, используемого для расчета валентных МО молекул метана, этилена и ацетилена. Все расчеты проводились в ограниченном гауссовом базисе. Только теоретич. метод дает результаты, находящиеся в приемлемом согласии с данными полного (включающего и электроны остова) расчета. Вычисленные длины связей также весьма близки к эксперим. значениям.

В. И. Барановский

(72)

Ф. 1975. №2

(72) ☒

1974

 CH_4

176482v Pseudopotential and delocalized molecular orbitals. Application to the methane, ethylene, and acetylene molecules. Barthelat, Jean C.; Durand, Philippe (Lab. Phys. Quantique, Univ. Paul-Sabatier, Toulouse, Fr.). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1974, 71(7-8), 1103-9 (Fr). A pseudopotential is used in Hartree-Fock calcs. to obtain the valence MO of the ground state of CH_4 , C_2H_4 , and C_2H_2 mols. The pseudopotential is described successively by 2 parameter sets: the 1st is fitted to reproduce exptl. at. data and the 2nd is

 C_2H_6 C_2H_2

ref. deex.
pacer

by ab initio. Only the latter set gives valence energy levels in good agreement with those obtained from calcs. involving all electrons. Furthermore, the computed values of the bond lengths are very closed to the exptl. lengths.

C.A. 1974, 81, v26

(42) ☒

40607.4307

Ph, TC, MGU

76237 04

CHy

1974

2206

Robin E. Hilico J.C. Note sur la
bande de vibration-rotation ($v_3 + v_4$) du
méthane $^{12}\text{CH}_4$. "J.phys." (France), 1974,
35, N 5, Lettres, 65-67

(франц., рез.англ.)

0 1 2 6

102 103

0 1 1 8

ВИНИТИ

CH₄

оттиски 2566

1974

(м.н.)

4 Б279. О колебательно-вращательной полосе $\nu_1 + \nu_4$ метана ($^{12}\text{CH}_4$). Robin B. Sur la bande de vibration-rotation ($\nu_1 + \nu_4$) du méthane $^{12}\text{CH}_4$. «J. phys.» (France), 1974, 35, № 9, Lettres, 121—124/ (франц., рез. англ.)

Выполнен теор. анализ тонкой «тетраэдрич.» структуры ИК-полосы $\nu_1 + \nu_4$ (4223 см^{-1}) молекулы метана с учетом эффектов ангармоничности и колебательно-вращательного взаимодействия вплоть до 3-го порядка. Дано отнесение линий с $J \leq 11$ всех ветвей по значениям J и по типу симметрии. Определены значения констант взаимодействий.

М. Р. Алиев

ж. 1975. №4

CH₄

оттиск 2566

1974

(м.н.)

1 Д212. О колебательно-вращательной полосе ($\nu_1 + \nu_4$) метана $^{12}\text{CH}_4$. Robin B. Sur la bande de vibration-rotation ($\nu_1 + \nu_4$) du méthane $^{12}\text{CH}_4$. «J. phys.» (France), 1974, 35, № 9, Lettres, 121—124 (франц.; рез. англ.)

В области 4136, 1657—4268, 9717 см^{-1} измерены частоты 111 линий полосы ($\nu_1 + \nu_4$) колебательно-вращательного спектра очень высокого разрешения метана. Предложенное отнесение линий к значениям квантового числа $J=8-11, 1-9, 0-9$ для P, Q, R-ветвей отличается от ранее известного отнесения. Колебательная энергия и постоянная инерции равны 4223, 4690 и 5,180694 см^{-1} . Постоянная Кориолиса равна 2,46669. Определены также различные постоянные высших порядков малости. Вычисленные с этими постоянными частоты несколько отличаются от измеренных вследствие влияния полосы $\nu_3 + \nu_4$.

А. М. Ковнер

ф. 1975

N1

CH₄

omruen 2566

1974

(2i)

129212x The ($\nu_1 + \nu_4$) vibration-rotation band of methane-¹²C. Bobin, B. (Lab. Spectron. Mol., Fac. Sci., Dijon, Fr.). *J. Phys. (Paris), Lett.* 1974, 35(9), 121-4 (Fr). New spectral consts. for the ($\nu_1 + \nu_4$) band of ¹²CH₄ were derived from a very high resolu. spectrum. The assignments are appreciably different from those given up to now, for many lines in the *R* and *Q* branches. The disagreement between computed and obsd. spectra for values of the principal quantum no. $J > 8$ is explained by a strong interaction with the ($\nu_3 + \nu_4$) vibrational level.

C.A. 1974 81. N20

ommunen 2593

1974

CH₄

Caralp Louis; et al.

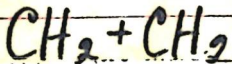
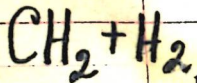
"J. Mol. Struct."

1974, 23, n° 1, 153-162.

Détermination des géométries
d'équilibre et des ...

(en. H₂; III)

1974



17 Б27. Неэмпирические расчеты реакций $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ и $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. Cremaschi Pietro, Simonetta Massimo. Ab initio calculations for the reactions $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1974, Part 2, 70, № 11, 1801—1809 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе ОСТ-ЗГФ проведены расчеты потенциальных кривых р-ций $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ (I) и $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ (II). Состояния с открытой оболочкой рассмотрены в рамках неограниченной схемы ССП. Геометрия систем в ходе р-ции оптимизировалась, кроме длин связей C—H (принятых равными 1,1 А) и угла H—C—H (120° , только в случае II). Предв. расчет CH_4 показал, что в триплетном состоянии плоская квадратная форма стабильнее тетраэдрической. Исследованы два способа сближения реагирующих молекул: 1) «свободный путь», отвечающий минимуму энергии при движении вдоль координаты р-ции (R), в кач-ве к-рой

Неэмпирические
расчеты
потенциальных
кривых.

9165-5*

х. 1975. N 11

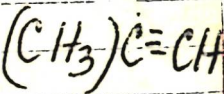
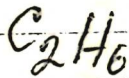
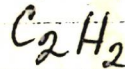
выбрано расстояние между атомами С в II и атомом С и центром тяжести (или ближайшим атомом Н, r') H_2 в I; 2) «кратчайший путь», отвечающий линейному сближению молекул при фиксированном положении центра масс H_2 на оси 2 порядка CH_2 в I и положению групп CH_2 в одной плоскости при сохранении симметрии D_{2h} в II. Найдено, что в случае I синглетный метилен приводит к р-ции внедрения с барьером 5,8 ккал/моль при $R=1,6$ А, а триплетный — к р-ции отрыва атома Н с барьером 23,3 при $r'=1,3$ А, в то же время синглетный метилен приводит к чисто отталкива-

тельной кривой отрыва атома Н. В случае II, при сближении синглетных метиленов барьер отсутствует, однако кратчайший путь обладает барьером в 200,8 ккал/моль при $R=3,1$ А. Сближение синглетной и триплетной молекул вдоль кратчайшего пути дает барьер 138,1 при $R=4,0$ А, приводя к образованию триплетного этилена. Сближение двух триплетных молекул дает чисто отталкивательную кривую.

А. Багатурьянц

1974

(энергия атака, д.е. связи.)



7 Б15. Модификация метода молекулярных орбиталей ППДП. Das Gupta Archana, Huzinaga Sigeru. New Developments in CNDO molecular orbital theory. «Theor. chim. acta», 1974, 35, № 4, 329—340 (англ.)

Предложена модификация метода ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП. Интегралы электрон-электронного взаимодействия рассчитываются или как в ППДП/2 или по эмпирич. ф-ле $\gamma_{\mu\nu} = 1/(R_{\mu\nu} + A)$, где $A = 1/[a_\mu \exp(k_\mu R_{\mu\nu}) + a_\nu \exp(k_\nu R_{\mu\nu})]$, k_μ — параметры (в рассматриваемом варианте принято $k_\mu = k = 0,4$), $a_\mu = (I_\mu - A_\mu)/2$, I_μ и A_μ — потенциал ионизации и сродство к электрону. Принято приближение $\langle \mu | V_B | \mu \rangle = Z_B [1 - \lambda \exp(-\omega R_{AB})] \gamma_{AB}$, где Z_B — заряд остова, а λ и ω фиксированные (не зависящие от типа атома) параметры метода.

ж. 1975. N7

+
4

X

Величины a_μ , основных параметров U_μ , резонансных параметров β^0 и орбитальных экспонент приняты разными для s - и p -оболочек. В остальном использованы те же приближения, что и в методе ППДП/2. Рассчитаны теплоты атомизации (ТА), равновесные длины связей (ДС) и орбитальные энергии для метана, этилена, ацетилена, этана, аллена, пропана, н-бутана и бензола. Рассчитанные ТА согласуются с опытными гораздо лучше, чем в схеме ППДП/2, но все же завышаются сравнительно с опытными на 0,02—0,15 ат. ед. Для ДС получены худшие, чем в ППДП/2 результаты. Орбитальные энергии согласуются с данными неэмпирич. расчетов лучше, чем в схеме ППДП/2.

В. Л. Лебедев

50124.8713

Ch, Ph, TC, MGU

96201 *02*

1974

 CH_4 (E_T; Re)

*4-7965

Desclaux J. P., Pyykkö P.
Relativistic and non-relativistic Hartree-
Fock one-centre expansion calculations for
the series CH_4 to PbH_4 within the spherical
approximation.
"Chem. Phys. Lett.", 1974, 29, N 4, 534-539

(англ.)

0288 п.ч.

263 263

0 280

ВИНИТИ

CH₄ - Zaccary H. H. H. H. H.

1974

b) 86: 48631j Bond strengths and other constants for substituted methanes. I. Summary, introduction, and equations. Dhar, Augustus I.; Cleveland, Forrest F. (Dep. Phys., Illinois Inst. Technol., Chicago, Ill.). *Spectrosc. Mol.* 1974, 24(273), 2-3 (Interlingua). From the wave no. σ (or the force const. $f\sigma$) for the stretching vibration of the bond X-Y in a polyat. mol., the bond energy $W_{D\sigma}$, and the consts. $\bar{C}_f$ and $\bar{C}_w$ [A. I. Dhar and F. F. Cleveland (1966)] for the type of bond to which X-Y belongs, equations are given for calcg. approx. values of the equilibrionic (or harmonic) force const. f_e , the harmonic wave no. ω_e , the anharmonicity const. $\omega_e x_e$, the energy at OK W_{∞} , the equilibrionic energy W_{De} , the const. a in the exponential part of the Morse function for the potential energy, the potential energy U at any internuclear sepn. r , the potential energy U_i at the point of inflection on the curve $U(r)$, the values maximal R_i and minimal r_i at the energy U_i , the asym. distance A at U_i , and the bond strength S .
F. F. Cleveland

$D_0(C-X)$
C. A. H. H. H.

C. A. 1977. 86 N 8

CH₄

1974

2 Б246. Определение структуры метильной группы в молекулах типа симметричного волчка методом замещения. Duncan J. L. Substitution methyl group structures in symmetric top molecules «J. Mol. Struct.», 1974, 22, № 2, 225—235 (англ.)

По эксперим. данным для значений вращательных постоянных метана, метилхлорида, метилиодида, метилцианида, метилацетилена и их дейтерозамещенных методом замещения Крайчмана вычислены значения длины связи C—H и валентного угла HCH метильной группы в этих молекулах. В случае CH₄ и CH₃J расчет выполнен с использованием эксперим. значений A₀ и

М.И.

л. 1975 N 2

(+4)

☒

CH₃J

CH₃Cl

CH₃CN

CH₃C₂H

B_0 CH_3D и CH_3J , а в остальных случаях для симметричных молекул использовано только значение B_0 , поскольку данные по A_0 отсутствуют. Измерен ИК-спектр молекулы CH_2DJ с разрешением $0,3 \text{ см}^{-1}$ и определены значения постоянных A_0 , B_0 , C_0 , к-рые также использованы при расчетах. Показано, что длина связи C—H , найденная методом замещения при использовании значения A_0 , близка к равновесной длине r_e и к эффективной длине r_0 , а значение r_s , полученное без использования A_0 , значительно ($\approx 0,05 \text{ \AA}$) выше значений r_e и r_0 (CH).

М. Р. Алиев

CH₄

✓ 1 Д153. Определение структуры метильной группы в молекулах типа симметричного волчка методом замещения. D u n c a n J. L. Substitution methyl group structures in symmetric top molecules. «J. Mol. Struct.», 1974, 22. № 2, 225—235 (англ.) 1974

По эксперим. данным для значений вращательных постоянных метана, метилхлорида, метилиодида, метилцианида, метилацетилена и их дейтерозамещенных методом замещения Крайчмана вычислены значения длины связи C—H и валентного угла HCH метильной группы в этих молекулах. В случае CH₄ и CH₃J расчет выполнен с использованием эксперим. значений A_0 и B_0 CH₃D и CH₃J, а в остальных случаях для симметричных молекул использовано только значение B_0 , поскольку данные по A_0 отсутствуют. Измерен ИК-спектр молекулы CH₂DJ с разрешением 0,3 см⁻¹ и определены значения постоянных A_0 , B_0 , C_0 , которые также использованы при расчетах. Показано, что длина связи C—H, найденная методом замещения при использовании значения A_0 , близка к равновесной длине r_e и к эффективной длине r_0 , а значение $r_s(C-H)$, полученное без использования A_0 , значительно ($\approx 0,05$ Å) выше значений r_0 и $r_e(CH)$. М. Р. Алиев

(м.п.; ге)

ф. 1975
N 1



(124)

1974

CH₄анализ
контуров
полос

10 Б155. Вращательная диффузия молекул типа сферического волчка в жидкостях и газах. I. Полуклассическая теория и ее применение к анализу контуров полос ν_3 и ν_4 метана в смесях газов при высоких давлениях. Eagles T. E., McClung R. E. D. Rotational diffusion of spherical top molecules in liquids and gases. IV. Semiclassical theory and applications to the ν_3 and ν_4 band shapes of methane in high pressure gas mixtures. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, № 10, 4070—4082 (англ.) С использованием формализма функции «памяти», разработана полуклассич. теория контуров полос поглощения жидкостей и газов. Рассмотрено ее применение в случае свободного ротатора типа сферич. волчка в приближении J и M-вращательной диффузии. Получены выражения для спектральной плотности и функций корреляции. Полученные выражения применены к анализу

2. 1975 N10

контуров полос ν_3 и ν_4 метана. Показано, что в случае сферич. молекул типа CH_4 необходимо учитывать населенность и вращательно-колебательное взаимодействие в возбужденном состоянии. С учетом кориолисова взаимодействия вычислены функции корреляции для различных значений J , функции «памяти» в приближении J и M -диффузии, на основе эксперим. контуров ν_3 и ν_4 CH_4 . Сложный вид функции объясняют несимметричностью распределения переходов с различными значениями J . Сравнение теор. и эксперим. значений показало лучшее согласие, чем в предыдущих работах, что указывает на необходимость учета их вращательных переходов вплоть до $J=25$.

Б. Г. Антипов

CH₄

omniscu 2260

1974

Eaker Charles W.
Hinze Zuerger.

"J. Am. Chem. Soc."
1974, 96 N13,

4084-89

(Rc-Rx)
Cui. naci

CH₄

1974.

19 Б68. Приложения простых молекулярных волновых функций. Часть 4. Силовые поля BH_4^- , CH_4 и NH_4^+ . Easterfield Jane R., Linnett John W. Applications of a simple molecular wavefunction. Part 4. The force fields of BH_4^- , CH_4 and NH_4^+ . «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1974, Part 2, 70, № 2, 317—326 (англ.)

(сильно)

В модели плавающих сферич. гауссовых орбиталей в тех же приближениях, что и в пред. работах (см. пред. реф.) рассчитаны гармонич. силовые постоянные валентного силового поля для тетраэдрич. молекул BH_4^- , CH_4 и NH_4^+ . Согласно с опытом в целом хорошее для BH_4^- , менее хорошее для CH_4 и плохое для NH_4^+ . Обсуждаются возможные схемы диссоциации рассмотренных соединений. Плохое согласие с опытом, по мнению авторов, связано с необходимостью проведения расчетов по схеме для открытых оболочек. По резюме

ж. 1974 № 19

с. м. Также BH_4^-

III)

CH₄

45-4375

1974

Кв. мех.
расчет

149214g Electronic properties of methane by CI[configuration interaction] computations. Eberhardt, J. J.; Moccia, R.; Zandomenighi (Ist. Chim. Fis., Pisa, Italy). *Chem. Phys. Lett.* 1974, 24(4), 524-6 (Eng). The total electronic energy and other quantities were calcd. by using a configuration-interaction treatment, including all single and double excitations for CH₄, expanded over a large Slater-type-orbital basis set. The correlation energy was not satisfactorily reproduced by such a basis set which was, however, able to give near Hartree-Fock results.

C.H. 1974.80. N26

CH₄

1974

14 Б73. Вращательные переходы в возбужденных колебательных состояниях тетраэдрических молекул. Fox Kenneth. Excited-state transitions in tetrahedral molecules. «J. Chem. Phys.», 1974, 60, № 1, 337—338 (англ.)

Спектр

Рассмотрено вычисление матричных элементов электрич. дипольного момента и штарковского сдвига для чисто вращательных переходов в возбужденных вырожденных колебательных состояниях молекул типа метана. Для линии R (6) (совпадающей с линией при 6077 см⁻¹ лазера Ег:YAG) состояния ν_3 молекулы ¹²CH₄ коэф. поглощения и штарковский сдвиг выражены через пр-ные дипольного момента по нормальным координатам.

М. Р. Алиев

х. 1974. N14.

CH₄

фрагмент
молекулы

1974
Gołbiewski A., et al
Mol. Phys., 1974,
28, 15, 1283-88.

● (C₆H₆; III)

CH₄

сверх-
точка
структ.

1974

24 Б245. Спектроскопия под доплеровским контуром, сверхтонкая спектроскопия метана и границы предельного разрешения. H a P I J o h n L. Sub Doppler spectroscopy methane hyperfine spectroscopy, and the ultimate resolution limits. «Colloq. int. CNRS», 1974, № 217, 105—125 (англ., рез. франц.)

Обсуждены результаты опубликованных работ и рассмотрены физ. эффекты, к-рые в настоящее время ограничивают предельное разрешение метода двухчастотной лазерной спектроскопии насыщения поглощения под доплеровским контуром. Обсуждены возможности усовершенствования аппаратуры. Приведены результаты исследования сверхтонкой структуры, связанной со спин-вращательным и диполь-дипольным взаимодействием между четырьмя протонами, кориолисовой компоненты $F(2) 2947, 912\ 103\text{ см}^{-1}$ $P(7)$ линии ν_3 перехода CH₄ при насыщении поглощения с помощью излучения 3,39 мк He—Ne-лазера.

С. Н. Мурзин

ж. 1974. N 24

CH₄

Commence 1876

1974

Hariharan P.C.

Pople J.A.

Mol. Pys.

I974, 27, NI, 209-2II.

paater

leucorps.

(ci)

NH_3

CH_4

(ϵ_i)

*4-5540

1974

20 Б76. Ангармоничность в многоатомных молекулах: анализ спектров обертонов валентных колебаний XH-связей аммиака и метана с использованием модели локальных колебаний. Hayward Rowland J., Henry Bryan R. Anharmonicity in polyatomic molecules: a local-mode analysis of the XH-stretching overtone spectra of ammonia and methane. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 50, № 1—3, 58—67 (англ.)

Модель локальных колебаний, в к-рой колебательная энергия молекулы выражается через сумму энергий несвязанных ангармонич. осцилляторов, соотв-щих различным внутренним колебательным координатам, применен для вычисления энергии обертонов вал. кол. аммиака и метана. Данная модель в применении к вал.



Ⓜ ⊕

2.1974. №20

кол. аммиака и метана содержит три постоянные ангармоничности (X_{AA} , X_{AE} и X_{EE} для аммиака и X_{AA} , X_{AT} и X_{TT} для метана), значения к-рых оценены по зависимости X от частоты ω для двухатомных гидридов и с привлечением результатов расчета постоянных ангармоничности из постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. С использованием различных наборов значений для постоянных X вычислены энергии колебательных уровней с $v'=6$ аммиака и метана и результаты сопоставлены с эксперим. данными. Отмечено, что в случае аммиака и метана модель локальных колебаний не дает такого хорошего согласия между вычисленными и измеренными значениями энергии уровней, как в случае бензола, рассмотренного автором ранее.

М. Р. Алиев.

оттиск 2549 1974

CH₄

(расчет)
 $\bar{r}_{E-E}$

2 Д108. Применение смешанной квантовомеханической и статистической модели для расчета в одноцентровом приближении гидридов тетраэдрической симметрии элементов III, IV и V групп. Hensen Karl, Achatz Manfred, Müller Rolf, Tröbs Ulrich. Gemisch quantenmechanischstatistische Modellrechnungen nach der Einzentrenmethode an Wasserstoffverbindungen tetraedischer Symmetrie von Elementen der III., IV. und V. Hauptgruppe. «Theor. chim. acta», 1974, 34, № 4, 327—337 (нем.; рез. англ.)

В одноцентровом приближении с применением к внутренним оболочкам статистич. метода, а к валентным — квантовомеханического, вычислены межатомные расстояния и полная энергия следующих соединений: CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄, PbH₄, BH₃⁻, AlH₃⁻, GaH₃, InH₃⁻, TiH₄⁺, NH₄⁺, PH₄⁺, AsH₄⁺, SbH₄⁺, BiH₄⁺. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными и с расчетными данными.

Резюме



(+14)

ф. 1975. №2

Chemical 2549

1974

CH₄

176423b Mixed quantum mechanical-statistical model calculations applying the one-center method to hydrocarbon compounds of tetrahedral symmetry with Group IIIA, IVA and VA elements. Hensen, Karl; Achatz, Manfred; Mueller, Rolf; Troebbs, Ulrich (Inst. Phys. Chem., Univ. Frankfurt/Main, Ger.). *Theor. Chim. Acta* 1974, 34(4), 327-34 (Ger). Using a 1-center method and treating the inner shell statistically and the valence shell by the time-independent Schroedinger equation, the equil. internuclear distances and the total mol. energies were computed for CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄, PbH₄, BH₃⁻, AlH₃⁻, GaH₃⁻, InH₃⁻, TlH₃⁻, NH₃⁺, PH₃⁺, AsH₃⁺, SbH₃⁺, and BiH₃⁺. The results agree with known exptl. data. The radial electron d. distributions for the neutral mols. were calcd.

Empyur.
Kb. list.
pacem

(14)

⊗

C. A. 1974. 81/226

40715.1251

TC, Ph, Ch

CH₄ 29864

научн

02

1974

*45660

Horn Michael, — Murrell John N. Ab initio
calculations on valence-shell molecular
orbitals.

"J. Chem. Soc. Faraday Trans.", 1974,
Part 2, 70, N 5, 769-778

(англ.)

(см. H₂O; III)

0151

128

134

0143

ВИНИТИ

41120.1870

Ph, TC, Ch

CH₄ 41197 02

1974
2771

Huang Timothy, Hamill William H. Characteristic energy loss, luminescence, and luminescence excitation spectra of methane and other alkane solids under low-energy electron impact.

"J. Phys. Chem.", 1974, 78, N 21,

2077-2080

(англ.)

0235 пик

224 224-227

ВИНИТИ

40506.8736
TE, Ch, Ph

нагрев 40892 02-1974

CH₄

*44691

Kalman Barry L.

Self-consistent extended Hückel theory.

II.

"J. Chem. Phys.", 1974, 60, N 3, 974-975

(англ.)

0103 БИИ

084 086 005

ВИНИТИ

50108.4552

Ph, TC

38106

CH₄

02

1974

Ж-8002

Kirk R.M., Wilt P.M. Resolution and
frequency calibration performance of
Beckman IR-9 infrared spectrophotometer.
"Appl. Spectrosc.", 1974, 28, N 6, 536-
-540

(англ.)

0277 ПИК

248 253

0269

0277 ПИК

ВИНИТИ

СН₄

1974

14 Б137. Исследование возбуждения молекул СН₄ и С₂Н₂ электронным ударом. Коппе В. Т., Данилевский Н. П., Коваль А. Г., Пилипенко Д. В. «Оптика и спектроскопия», 1974, 36, № 3, 601—603

Исследован спектр излучения молекул СН₄ и С₂Н₂ в области длин волн от 3880 до 6000 Å при возбуждении их быстрыми электронами с энергией от 0,4 до 20 кэВ. Для обеих молекул измерены эффективные сечения возбуждения излучения фрагмента СН (А²Δ — Х²Π), линий Н_β, Н_γ и групп полос системы Свана С₂ с Δν=0 и Δν=1. Для всех излучений измерены функции возбуждения: для молекулы СН₄ в интервале энергий электронов от 0,4 до 20 кэВ, и для молекулы С₂Н₂ от 0,4 до

Спектр
излуч.

Ж.1974. №14



6 кэв. Установлено, что в образовании возбужденных фрагментов CH^* ($A^2\Delta$) и C_2^* ($A^3\Pi$) принимают участие молек. состояния CH_4 и C_2H_2 , возбуждение к-рых из основных состояний идет как через оптически разрешенные, так и оптически запрещенные переходы. Появление линий бальмеровской серии атома водорода H и H_γ в спектрах CH_4 и C_2H_2 соответствует только оптически запрещенным переходам. Полученные результаты хорошо согласуются с лит. данными. С. Н. Мурзин

41126.7335
Ch, Ph, TC

CH₄ (96201) 02
(расчет)

1974
2791

Maestro M., Moccia R., Zandomeneghi M.

Calculation of the isotropic nuclear
spin spin coupling constants for
H₂O, NH₃ and CH₄.

"Chem. Phys. Lett.", 1974, 28, N 3, 373-376

(англ.) (см. H₂O; III)

224 220 236

0244 ПИВНИТИ

50205.4735

Ex-C, TC, Ph, Ch

40771

CH_y

02

1974

3005

McCreery Jane Hylton, Hall George G.

Linear relations between molecular energies. "J. Amer. Chem. Soc.", 1974, 96, N 26, 7875-7878.

(англ.)

0291 пик

274 274

0283

ВИНИТИ

CH₄

1974

(M.N.) 101857s Symmetries of the rotation-vibration wave function of molecules. Moret-Bailly, Jacques (Lab. Spectron. Mol., Univ. Dijon, Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1974, 50, 485-6 (Eng). The discrepancy between the different symmetry notations for the vibration-rotation levels of tetrahedral mols., CH₄, in particular, is discussed.

C.A. 1974. 80. N18

ВФ-4636-IX

1974

СН₄Разложение слэтеровских атом-
ных орбиталей по импульсовым

потенц.

гауссовыми функциями. Приложение

Крив.

к молекулам BeH₂, CH₄ и HF;

и. п.

Nicolas Girette et al.

"J Chim. phys et phys-chim. Biol."

1974, 71, n° 4, 496-504 (англ. яз.

фр.)

(см BeH₂; III)

фр. 1974. V10

40320.8794

A, Gph, TC

38226

02

1974

CH₄

2311

Owen Tobias, Lutz Barry L., Porco Caro-
lyn C., Woodman Jerry H.

On the identification of the 6420 Å absor-
ption feature in the spectra of Uranus and
Neptune.

"Astrophys. J.", 1974, 189, N 2, Part 1,
379-381

(англ. 0170 6821)

142 150 1 6 2

ВИНИТИ

50313.2482

Ph, TC

34469

(2, с.м. пост
СНЧ корид. пост)

1974

48-8294

Padmaja K.M., Aruldhas G.

Parametric study of potential energy
distribution. "Indian J. Pure and
Appl. Phys.", 1974, 12, N 9, 658-660

(англ.)

0322 пик

298

0314

ВИНИТИ

1974

CH₄

(M.H)

7 Д181. Волновые функции в виде АПСГ без спин-
 -вых ограничений и их применение для расчета констант
 спин-спинового взаимодействия для ядер ¹³C и ¹H.
 Peinel G., Klöpper D. Spin-Unrestricted APSG-
 Wellenfunktionen und ihre Anwendung zur Berechnung
 von ¹³C—¹H-Kernspin-Kopplungskonstanten. «Acta phys.
 Acad. sci. hung.», 1974, 37, № 1—2, 31—37 (нем.)

(+8)



ф 1975 N 7

Приближенные волн. ф-ции, построенные в виде антисимметризованного произведения сепарабельных геминалей (АПСГ), которые не являются собственными ф-циями спиновых операторов S_z и S^2 , использованы для расчета констант спин-спинового взаимодействия для ядер ^{13}C и ^1H . Расчет проведен с использованием теории возмущений. Исследованы молекулы CH_4 , C_2H_4 , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F , C_2H_6 , CH_2O , C_2H_2 и HCN . Полученные результаты хорошо согласуются с эксперим. данными.

И. Станкевич

50216.6129

Ph, E, TC, MGU

41158

CH₄ (спектр)

02

1974

X4-8075

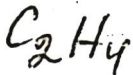
Pine A.S. Doppler-limited molecular
spectroscopy by difference-frequency
mixing. "J. Opt. Soc. Amer.", 1974, 64, N12,
1683-1690 (англ.)

0297 пик

282 282 0 2 8 9

ВИНИТИ

1974



св-ва основн.
состояния



г. 1975. № 7

7 Б56. Изучение свойств основных молекулярных состояний с помощью теории возмущений. Polák R. Perturbation treatment of molecular ground state properties. «Collect. Czech. Chem. Commun», 1974, 39, № 10, 2877—2890 (англ.)

Предложен метод расчета св-в основного состояния молекул, использующий самосогласованную теорию возмущений. В кач-ве невозмущенных волновых функций использованы сильно локализованные орбитали. Предлагаемый метод решения основан на использовании формализма матрицы плотности. Показано, что его точность сравнима с точностью метода ССП МО ЛКАО, и что данный метод может быть использован для изучения сходимости итерационной процедуры решения уравнений ССП. Развитая теория применима также к изучению псевдопотенциалов, приводящих к локализованным орбиталиям. В кач-ве иллюстрации проведены расчеты в приближении ЧПДП молекул метана, этана, этилена, ацетилен, пропилен, бутадиена, H_2O , HCN , NH_3 , H_2CO , для которых рассчитаны равновесная геометрия, заряды на атомах и дипольные моменты.

Б. И. Жилинский

40715.1250

TC, Ph, CH, B

CH₄ 29864

1974

4-5996

Potts Anthony W. — Streets David G.
Photoelectron spectra of inner valence
shells. Part I. Saturated hydrocarbons.
"J. Chem. Soc. Faraday Trans.", 1974,
Part 2, 70, N 5, 875-884

(англ.) N 175 экз 0151 экз

128 134 0 1 4 0

ВИНИТИ

1974

 CH_4

(Di)

9 Д435. Полоса $3\nu_3$ молекулы $^{13}\text{CH}_4$. Pugh Lag-
гу А., Owen Tobias, Rao K. Narahari. $3\nu_3$ band of
 $^{13}\text{CH}_4$. «J. Chem. Phys.», 1974, 60, № 2, 708—709 (англ.)

С разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ исследован ИК-спектр моле-
кулы $^{13}\text{CH}_4$ в области $9040\text{—}10\,000 \text{ см}^{-1}$. Разрешено
«тетраэдрическое» расщепление линий $R(1)\div R(6)$ по-
лосы $3\nu_3$. Определены силы линий $R(1)$ и $R(2)$ и по-
казано, что они очень близки к силам соответствующих
линий $^{12}\text{CH}_4$. М. Р. Алнев

ср. 1974. № 9

40829.8340
Ch, Ph, TC, MOU

CH₄

40892

12

1974

2343

Rabalais J. Wayne, Debies Thomas P.,
Berkosky Jeffrey L., Huang Jan-Tsyu J.,
Ellison Frank O.

Calculated photoionization cross sections
and relative experimental photoionization
intensities for a selection of small
molecules.

"J.Chem.Phys.", 1974, 61, N 2, 516-523

(англ.)

0129

162 165

ВИНИТИ

1974

$$\text{CH}_4$$

угловое
распреде-
ление.

8 Б121. Теоретические исследования в фотоэлектронной спектроскопии. Использование данных по угловым распределениям для определения параметров молекулярных орбиталей. II. Вычисление угловых распределений для электронов, эжектируемых из молекул некоторых типов симметрии. Ritchie Burke. Theoretical studies in photoelectron spectroscopy: use of angular distribution data to deduce molecular orbital parameters. II. Calculation on the angular distributions for electrons ejected from molecules of selected symmetries. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, № 8, 3279—3290 (англ.)

Разработанная в ч. I (РЖХим, 1974, 16Б135) для случая линейных неполярных молекул теория углового распределения фотоэлектронов (УРФ) распространена на молекулы любой геометрии. Выполнены расчеты УРФ при ионизации молекул след. типов симметрии: C_{3v} (на примере искаженной молекулы CH_4), D_{3h} (плоский ра-

x. 1975. N8



(+2)

(+1) - одружен (1980)
(1980-1982 - виступав)

дикал CH_3), T_d (CH_4). Исходные МО представлены в виде симм. орбиталей в форме ЛКАО, разложенных относительно атома С. МО имеют параметрич. форму, и основные особенности УРФ могут быть приведены в соответствие с определенными параметрами. Предполагается, что эжектированный электрон движется в многоцентровом экранированном кулоновском поле. Система дифференциальных ур-ний, описывающих это движение как изменение расстояния от атома С, решена путем последовательного использования приближений искаженных волн Борна и Кулона—Борна. В таком приближении вычислено влияние ионного поля молекулы на движение эжектированного электрона в рамках 1-го порядка теории возмущений (нулевой порядок описывает движение единичного заряда относительно атома С в поле кулоновского потенциала). Найдено, что характеристики УРФ довольно чувствительны к симметрии молекулы и, следовательно, к параметрам МО и мультиплетным расщеплениям. По резюме

CH₄

1974

9 Д436. Измерение интенсивности мультиплетов в полосе $2\nu_3$ метана при низких температурах. Sarangi Sunil, Varanasi Prasad. Measurement of intensities of multiplets in the $2\nu_3$ -band of methane at low temperatures. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1974, 14, № 5, 365—376 (англ.)

И.К. спектры

Получены ИК-спектры газообразного метана при т-рах 102—300° К в области 5900—6150 см⁻¹ с разрешением 0,2 см⁻¹ при давл. 0,5—2 атм. Методом кривых роста измерены интенсивности мультиплетов Р- и R-линий и Q-ветви. Для приведения условий опыта к линейному участку кривых роста к метану был добавлен водород. Вычислена интегр. интенсивность всей колебательно-вращательной полосы. Изменение интенсивности отдельных компонент отличается от теоретически предсказанных на фактор $a_0 + a_1 m + a_2 m^2$ (m — номер линии). Библ. 8.

М. В. Тонков

СР 1974. № 9.

CH₄

1974

Shimoda Koichi

u.n.

" Laser Spectrosc Proc
Int. Conf Tail, Colo,
1973 " New York - London
1974, 29-44 (anus)

(all H₂CO; NI)

41101.6605

96615

02

1974

TC, MGU, Ch

CH₄

* 4-7095

Sinanoglu Oktay. Prediction of molecular excited state properties, potential energy curves, and the non-closed shell many-electron theory. "J. Mol. Struct.", 1973, 19, N 1, 81-91

1155 7-1 (англ) 225 пик

198 199 02 14

ВИНИТИ

1974

CH₄

C₂H₄

Спектр
комбин.
рассеяния

3 Д385. Спектры комбинационного рассеяния некоторых углеводородов и фреонов в газовой фазе. Stephenson David A. Raman spectroscopy of some hydrocarbons and freons in the gas phase. «Laser Raman Gas Diagn.» New York—London, 1974, 361—366. Discuss., 366—367 (англ.)

Получены спектры комб. рас. газообразных метана, бензола, пентана, этилена пропилена, бутана, ~~толуола~~ и фреонов 11, 14 и 116. Полосы в области ниже 1800 см⁻¹ рассмотрены с точки зрения удобства количеств. анализа. Для определения конц-ии примесей удобно использовать метод внутреннего стандарта, в качестве которого предложено использовать фреоны. Наиболее перспективными стандартами, по мнению авторов, являются фреон-14 или CF₄. Приведены полученные спектры. В дискуссии обсуждаются вопросы точности и однозначности количеств. анализа по спектрам комб. рас. Библи. 3. М. В. Тонков

X 1976 N3

(+1) A

CH₄

* 3-4216

1974

м.п.

7 Д424. Постоянные тетраэдрической структуры метана $^{12}\text{CH}_4$ в основном колебательном состоянии. Tag-rago Ginette, Mme, Mai Dang-Nhu, Pous-sigue Gérard. Constantes de structure tétraédrique relatives à l'état vibronique fondamental du méthane $^{12}\text{CH}_4$. «C. r. Acad. sci.», 1974, В 278, № 6, 207—209 (франц.)

По частотам переходов $\Delta J=0$ микроволн. спектра газообразного метана рассчитаны параметры тетраэдрич. структуры молекулы в основном колебательном состоянии. Учтены поправки до 6-го порядка в гамильтониане, а для недиагональных элементов оператора углового момента и более высокие. Полученные параметры позволяют рассчитать частоты микроволн. линий с точностью 0,3 Мгц и согласуются с данными ИК-спектра в области ν_3 . Библ. 10. М. В. Тонков

ф. 1974 N 7

1974.

CH₄

15 Б331. Константы тетраэдрической структуры для основного фундаментального состояния метана C¹²H₄. Tarrago Ginette, Mme, Mai Dang-Nhu, Poussique Gérard. Constantes de structure tétraédrique relatives à l'état vibronique fondamental du méthane ¹²CH₄. «С. г. Acad. sci.», 1974, В 278, № 6, 207—209 (франц.)

м.н.

С помощью лит. данных о частотах МВ-вращательных переходов C¹²H₄ (I) ($\Delta J=0$; $2 \leq J \leq 15$ в области ~423—14 150 МГц) в основном колебательном состоянии определены постоянные центробежного искажения I в основном колебательном состоянии в обозначениях Киршнера и Уотсона $D_t = (4,43168 \pm 0,0036) \times 10^{-6}$, $H_{4t} = (-5,387 \pm 0,18) \times 10^{-10}$, $H_{6t} = (3,4918 \pm 0,076) \times 10^{-10}$ см⁻¹ (погрешности приведены с доверительным интервалом 99,5%). Приведены также значения этих постоянных в первоначальных обозначениях Море-Байн.

А. П. Александров

X. 1974 N 15

1974

CH₄

14 Б259. Структурные постоянные для основного состояния метана $^{12}\text{CH}_4$. Tarrago G., Dang-Nhu M., Poussiguet G. Structure constants for the ground state of methane $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 49, № 2, 322—325 (англ.)

При анализе спектра ν_3 полосы метана $^{12}\text{CH}_4$, полученного недавно с помощью вакуумного фурье-интерферометра с высоким разрешением $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, удалось идентифицировать более чем 150 «запрещенных» линий ν_3 полосы. Используя 75 разностей частот вращательных уровней основного состояния для «разрешенных» и «запрещенных» переходов с общим верхним уровнем и с помощью выражения для энергии $^{12}\text{CH}_4$ в основном состоянии с точностью до членов четвертого порядка, определены величины структурных постоянных: $\beta^0/hc = 5,240982 \pm 0,000012$, $\gamma^0/hc = -1,09859 \cdot 10^{-4} \pm 0,00090 \cdot 10^{-4}$, $\Sigma^0/hc = -1,4328 \cdot 10^{-6} \pm 0,0054 \cdot 10^{-6}$, $\epsilon^0/hc = -2,71 \cdot 10^{-11} \pm 0,39 \cdot 10^{-11}$ (все величины в см^{-1}). Используя вычисленные величины структурных постоянных, можно было рассчитать эксперим. 75 разностей частот со среднеквадратичным отклонением $0,0009 \text{ см}^{-1}$, сравнимым с эксперим. неопределенностью. С. Н. Мурзин

м.п.; зам.

45-4223

X.1974. N14.

1974

CH₄

* 3-4223

7 Д361. Структурные постоянные основного состояния метана $^{12}\text{CH}_4$. Tarrago G., Dang-Nhu M., Poussiguet G. Structure constants for the ground state of methane $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 49, № 2, 322—325 (англ.)

Ді, експ. мет

По спектрам высокого разрешения газообразного $^{12}\text{CH}_4$ в области полосы ν_3 (2880—3140 cm^{-1}) рассчитаны значения постоянных в выражении разложения энергии основного состояния по величинам вращательного квантового числа до 4-го порядка β^0 , γ^0 , ϵ^0 и ξ^0 . Точность определения полученных структурных констант составляет 0,0009 cm^{-1} . Отмечено хорошее согласие эксперим. и теоретич. величин. Библ. 6. С. Ф. Б.

Ф. 1974 № 7

40515.8750
TE, Ch, Ph

40892

1974

CH₄ (гидрог. мет.)

2051

Tejwani G.D.T., Fox K.

Calculated ■ linewidths for CH₄ broadened
by N₂ and O₂.

"J.Chem.Phys.", 1974, 60, N 5, 2021-2026

(англ.)

088 091 - 093 10 5

0.01
ВИНИТИ

CH₄

1974

(м.п.)

9 Д164. Сверхтонкое взаимодействие в возбужденном $\nu_3=1$ состоянии метана. Uehara Kiyoji, Shimoda Koichi. Hyperfine interactions in the $\nu_3=1$ excited state of methane. «J. Phys. Soc. Jap.», 1974, 36, № 2, 542—551 (англ.)

Теоретически исследовано сверхтонкое расщепление 3-кратно вырожденных колебательных состояний в $^{12}\text{CH}_4$. При расчете расщеплений учитывалось спин-спиновое взаимодействие протонов, а также спин-колебательное и спин-вращательное. Численные расчеты энергии приведены для уровней $F_1^{(2)}$ и A_1 состояния $J=6$, $L=7$.

Р. Дагис

Ф. 1474. № 9

CH₄ (chemp)

1974

88988p Hyperfine interactions in the $\nu_3 = 1$ excited state of methane. Uehara, Kiyoji; Shimoda, Koichi (Dep. Phys., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *J. Phys. Soc. Jap.* 1974, 36(2), 542-51 (Eng). The magnetic hyperfine interactions in the triply degenerate vibrational state of $^{13}\text{CH}_4$ were theor. studied. The spin-vibration interaction was introduced as well as the spin-spin and spin-rotation interactions to obtain the explicit expressions of matrix elements of the hyperfine energy. The numerical calens. were carried out for the $6_7 F_1^{(2)}$ and A_1 sublevels in the $\nu_3 = 1$ excited state and a comparison was made with a recent measurement of Hall and Borde on the $F_1^{(2)}$ line.

C. H. 1974. 80. N 16

CH₄

(Спектр)

оттиски 2578

х. 1975. №3

3 Б286. Измерение интенсивности и уширения инертными газами линий мультиплетной структуры основной полосы ν_3 метана. Varanasi Prasad, Pugh Lagry A., Bangaru Babu R. P. Measurement of multiplet intensities and noble gas—broadened line widths in the ν_3 fundamental of methane. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1974, 14, № 9, 829—838 (англ.) 1974

При спектральном разрешении $0,15 \text{ см}^{-1}$ измерены интегральные интенсивности и ширины Q-ветви и отдельных компонентов J-мультиплетов R- и P-ветвей с $J \leq 11$ при $t = 300 \text{ К}$. ИК-полосы ν_3 метана (измерения ширины выполнены для чистого газа и для смесей с He, Ne и Ar). По полученным значениям интенсивности линий с использованием теор. значений интенсивности линий с $J > 11$ вычислена полная абс. интенсивность полосы ν_3 ($S_\nu = 284 \pm 14 \text{ см}^{-2} \text{ атм}^{-1}$; вклад линий с $J > 11$ в S_ν составляет $\sim 2\%$). Исследована t -зависимость ширины линий $R(0)$, $R(1)$ и $R(2)$ (при t -рах $100\text{—}300 \text{ К}$). Показано, что независимо от условий ширина линии $R(0)$ меньше ширины линий $R(1)$ и $R(2)$, к-рые приблизительно равны между собой: ширина линии $R(0)$ зависит от t -ры как $T^{-1/2}$, а ширины линий $R(1)$ и $R(2)$ — как $T^{-0,8}$ в соответствии с предсказанием теории Гордона.
М. Р. Алиев

CH₄

BGP - 4788 - IX

1974

M.N.; Do;
71

Vescolius L., Frost A.A.,
GI, J. Chem. Phys., 1974,
61, 2985-88.

(see H₂; III)

50404.9062

Ex-C, CH₂FCCH₄, CH₃F,CH₂F₂; CHF₃, CF₄

HF

1974

#4-8396

Voigt Bjørn. Studies in electronegativity. III. Comparison of molecular charge distributions and dipole moments calculated using the OCEE and the CNDO/2 schemes. "Acta chem. scand.", 1974, A28,

N 10, 1068-1078

(англ.)

0331

пик

(45)

☑

305 306

2 2

ВИНИТИ

1974

CH₄

23 Б57. Искривленные геометрии [связей атома] углерода. Wiberg Kenneth B., Ellison G. Barney. Distorted geometries at carbon. «Tetrahedron», 1974, 30, № 12, 1573—1578 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в базисе СТО-3ГФ исследована природа деформаций валентных углов в метане и сделан вывод о факторах, определяющих геометрию связей при тетраэдрич. атоме углерода. Показано, что для дважды вырожденной симм. деформации (противоположащие углы HCH α и β уменьшаются одинаково) минимумы электронной энергии и энергии ядерного отталкивания соответствуют $\alpha = \beta = 109,47^\circ$, при этом ос-

Геометрия

ТО,

X. 1974. N23

новые выводы о характере деформаций не очень чувствительны к выбору базиса. Несимм. деформации, по данным расчетов, связаны с меньшими затратами энергии, чем симметричные, что согласуется с экспериментом (напр., энергия напряжения спиропентана на 8 ккал/моль больше энергии напряжения двух молекул циклопропана). При др. типах деформаций минимум энергии ядерного отталкивания всегда соответствует тетраэдрич. геометрии, а электронной энергии — не всегда. Так, для «зонтичной» деформации, с сохранением симметрии C_{3v} , электронная энергия тетраэдрич. конфигурации максимальна; при антисимм. деформации ($\Delta\alpha = -\Delta\beta$) электронная энергия слабо зависит от валентных углов, а ее минимум соответствует развернутому углу ($\alpha = 180^\circ$). На основании этих результатов сделан вывод, что геометрия орг. молекул определяется, гл. обр., ядерным отталкиванием, а не электронными членами. Именно этим отталкиванием авторы объясняют «природу» барьера внутреннего вращения в этане, геометрию аммиака, реакц. способность циклич. и полициклич. соединений, а также ряд др. эффектов.

В. Г. Дашевский

1974

СН₄равнов.
геометр

3 Д223. Расчет потенциальной энергии и равновесной геометрии молекулы метана в основном и триплетном возбужденном состояниях. Захарян Р. А., Полак Л. С., Рытова Н. М., Словецкий Д. И. В сб. «Эксперим. и теор. исслед. неравновесн. физ.-хим. процессов. Т. 3». М., 1974, 406—521

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП рассчитаны потенц. кривые отрыва одного атома Н от молекулы метана в основном синглетном и первом возбужденном триплетном состояниях. Варьировалась длина связи С—Н с отрывающимся атомом Н и угол НСН при сохранении симметрии S_{3v} и фиксированных длин связей С—Н метильного фрагмента. Найдено, что триплетное состояние является диссоциативным, на основании чего предложено объяснение отсутствия полос излучения возбужденного метана. А. Багатурьянц

Ф. 1975 №3