

1966

H₂

Adamou M. N.,
Obyedkov V. D.

1966

Opt. and Spect., 21, 58.

Quadrupole and polarization potentials for the hydrogen molecule.

1966

Н₂

3 Д77. Теория парциальных волн для молекулы Н₂: расчеты Σ_g^+ -состояний. Bhatia A. K., Temkin A. Partial wave theory of Н₂: calculations of Σ_g^+ states. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 10, 3656—3661

Σ_g^+

Волновая ф-ция молекулы Н₂ для Σ_g^+ -состояний записана в виде разложения по парциальным волнам. Такое разложение является одной из форм одноцентрового разложения. Решения в нулевом приближении с использованием вариационной функции типа Хиллерааса для нескольких нижних синглетных и триплетных состояний не могут соперничать в точности с известными двухцентровыми методами в смысле расчета потенц. кривых молекулы водорода, и математич. ценность полученных волн. функций заключается в удобстве их применения к проблеме рассеяния электрон — молекула.

М. Долгушин

ч. 1967. 3Д

1966

9 БЗЗ. Теория молекулы H_2 , основанная на разложении по парциальным волнам. Расчеты состояний симметрии Σ_g^+ . Bhatia A. K., Temkin A. Partial wave theory of H_2 : calculations of Σ_g^+ states. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 10, 3656—3661 (англ.)

С помощью предельно упрощенной теории H_2 , основанной на разложении полной волновой функции молекулы в приближении Борна — Оппенгеймера по собственным функциям операторов полного момента и его проекции на ось молекулы (парциальные волны), изучены первые 4 состояния симметрии $^1\Sigma_g^+$ и первые 3 состояния симметрии $^3\Sigma_g^+$ молекулы H_2 . Двумерное дифференциальное уравнение для радиальной волновой функции $f(r_1, r_2)$ (r_1 и r_2 — расстояния электронов от центра молекулы) решено вариационным методом с использованием пробной функции типа Хиллерааса, содержащей

а. 1967. 9

до 50 членов. Полученные результаты по точности близки к аналогичным результатам Хэгстрема и Шалла (РЖХим, 1960, № 3, 7760), к-рые использовали одноцентровое разложение волновой функции. Вариационным методом решено и трехмерное уравнение для радиальной функции $f(r_1, r_2, r_{12})$ (r_{12} — межэлектронное расстояние). Рассчитанные потенциальные кривые сопоставлены с данными более точных расчетов Колоса и Рутана (РЖХим, 1966, 12Б37); при этом отмечено удовлетворительное согласие для низших состояний. Наличие двойного минимума в потенциальных кривых возбужденных состояний H_2 оказывается вне пределов упрощенной теории парциальных волн. Полученные одноцентровые волновые функции H_2 предполагается применить при расчете рассеяния электрона на H_2 . В. Быховский

12 Д78. Разложение трехцентровых самосогласованных МО для молекулы H_2 . Bonaccorsi R., Salvetti O., Scrocco E., Tomasi J. Three-center-expansion SCF MO for H_2 . «J. Chem. Phys.», 1966, № 11, 4361—4363 (англ.)

В дополнение к ф-ции нулевого приближения метода Хартри—Фока $\varphi = N(1s_a + 1s_b)$, где $1s_a$ и $1s_b$ — АО слейтеровского типа, центрированные на ядрах, авторы применяют для расчета молекулы H_2 также $1s$, $2s$, $3s$, $3d_\sigma$ — АО слейтеровского типа, центрированные на середине межъядерного расстояния. Вычисления проводят для равновесного межъядерного расстояния 1,4008 ат. ед. в трех различных приближениях: 1) Хартри—Фока, 2) конфигурационного взаимодействия

с учетом 16 конфигураций и 3) 24 конфигураций. В последнем случае дополнительно вводились $2p_{\pi}$ -слей-
теровские АО. Найдены полная электронная энергия
1,13329; 1,1591; 1,1702 ат. ед. и энергия диссоциации
3,627; 4,33; 4,63 эв соответственно. Наилучшим являет-
ся последнее приближение, давшее 97% эксперим. энер-
гии диссоциации. В. Лебедев

1966

H₂
уб. пер. парег

Double-perturbation treatment of the ground state of the hydrogen molecule. Bowen Liu, William D. Lyon, and W. Byers Brown (Univ. of Wisconsin, Madison). *J. Chem. Phys.* 44(2), 562-6(1966)(Eng). The ground state of the H mol. is treated by a double-perturbation theory through 2nd order. The unperturbed system is defined math. by the unperturbed spatial wave function, which has the form $\exp[-s(r_{a1} + r_{b1} + r_{a2} + r_{b2})]$, where s is an energy-optimized scale parameter. The perturbations are (a) 1-electron terms due to the simple form chosen for the zeroth-order wave function, and (b) the 2-electron repulsion potential. The 1st-order wave function for (a) is known anal. and that for (b) is obtained approx. from the Hylleraas variational principle using a James-Coolidge type trial function. The energy through 2nd order gives an equil. distance with 1% of that obtained by Kolos and Roothaan (CA 55, 23029g) and a dissocn. energy of 4.988 ev., 5% larger than their value of 4.747 ev. The wave function through 1st order gives expectation values for 1-electron operators in good agreement with accurate calcs., but is poor when the electrons are close together. RCJO

C.A. 1966.64.9
11884 et

1966

H₂

5 Д61. Квантовомеханическое исследование переходного состояния в системе H₃. Bowen H. C., Linnett J. W. Quantum-mechanical study of the transition state in the H₃ system. «Trans. Faraday Soc.», 1966, 62, № 11, 2953—2954 (англ.)

Большинство волн. ф-ций, используемых для расчета энергии H₃, являются видоизменениями первоначальной ф-ции Хиршфельдера. Все эти расчеты ведут к энергии активации, значительно превосходящей эксперим. значение 7 ккал. Недавно Конрой (РЖФиз, 1966, 1Д113), используя свой новый метод, получил энергию активации 6 ккал. Данный расчет состоит в снятии одного из главных ограничений ф-ции Хиршфельдера, а именно в варьировании орбитальных экспонент слейтеровских 1s-ф-ций. В результате получается лишь незначительное улучшение в общей энергии и в энергии активации. Чтобы получить результат, сравнимый с результатами Конроя, необходимо расширять исходный базис, включая в него по крайней мере 2p- и 3d-орбитали.

М. Долгушин

41.1967.52

1966

H₂-

сис. сепн. кал.

556-A

Spectroscopic constants of the Kolos-Wolniewicz potential for H₂. Charles L. Beckel (Inst. for Defense Analyses, Arlington, Va.) and Joseph P. Sattler. *J. Mol. Spectry.* 20(2), 153-8(1966) (Eng). Recently Kolos and Wolniewicz (CA 62, 2250g; 63, 12504h) used an 80-term electronic wave function in an accurate variational calcn. of the H₂ ground-state potential. For this potential the coeffs. in power series expansions about the min. are detd. The expansions are carried out only in restricted subdomains of internuclear sepn.; the potential coeffs. are thereby found not to vary significantly as the no. of terms included in the series varies. (Without subdomain restriction, calcns. of this type generally have led to coeffs. that vary widely.) The resulting Dunham potential coeffs. a_0, a_1, a_2, a_3 , and a_4 are $0.7971 \times 10^5 \text{ cm.}^{-1}$, -1.600 , 1.86 , -2.1 , and 2.3 , resp. From these, the spectroscopic constns. are found to be $Y_{10} = +4402$, $Y_{20} = -122$, $Y_{01} = +60.82$, $Y_{11} = -3.03$, $Y_{02} = 0.0465$, $Y_{12} = +0.0016$, and $Y_{03} = +4.98 \times 10^{-5}$, all in cm.^{-1} . When account is taken of computer precision limitations in the K.-W. calcn., only Y_{01} and Y_{11} appear to differ significantly from exptl. values.

RCKP

C.A. 1966. 65.5
 6501h - 6502 f

H_2

м.и.

11-955

1986

17 Б29. Применение потенциала Колоса—Вольниевича для вычисления спектроскопических постоянных H_2 .
Beckel Charles L., Sattler Joseph P. Spectroscopic constants of the Kolos—Wolniewicz potential for H_2 . «J. Molec. Spectrosc.», 1966, 20, № 2, 153—158 (англ.)

На основе потенциала Колоса—Вольниевича (РЖХим, 1965, 18Б19; 1966, 12Б37) для молекулы водорода, который получен вариационным методом при помощи электронной волновой функции основного состояния с 80 параметрами, вычислены спектроскопич. постоянные $Y_{lj}H_2$. Коэф. Дэнхема для этого потенциала равны $a_0 = 0,7971 \cdot 10^5$, $a_1 = -1,600$, $a_2 = 1,86$, $a_3 = 2,1$, $a_4 = 8,3 \text{ см}^{-1}$, а для постоянных Y_{lj} получено $Y_{10} = 4402$, $Y_{20} = -122$, $Y_{01} = 60,82$, $Y_{11} = -3,03$, $Y_{02} = -0,0465$, $Y_{12} = 0,0016$, $Y_{03} = 4,98 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Эти значения Y_{lj} сопоставлены с их опытными значениями и отмечено сильное расхождение между вычисленными и опытными значениями Y_{01} и Y_{11} .

Резюме

x. 1987. 17

H₂

1966

Anomalous peaks in the mass spectrum of hydrogen. H. L. Caswell and E. Stern (Internatl. Business Machines, Watson Res. Center, Yorktown, Heights, N.Y.). *J. Vacuum Sci. Technol.* 3(1), 25(1966)(Eng). A careful study of the mass spectrum of H revealed only the expected peaks. This suggests that the unexplained effects observed by Hartman (CA 63, 10829a) are representative of the instrument rather than characteristic of H.

Naola V. Watson

C.A. 1966.64.9

62080c

H₂

1966

9 Б29. Свойства состояния $1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 , рассчитанные с точным адиабатическим потенциалом. Calculation J. K. Properties of the $1\Sigma_g^+$ state of H_2 calculated from an accurate adiabatic potential. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 3, 1037—1048 (англ.)

Точный адиабатич. потенциал основного состояния молекулы H_2 , вычисленный ранее (РЖХим, 1965, 18Б19), использован для определения колебательных волновых функций и соотв-щих собственных значений вращающейся молекулы водорода. Вычисленные колебательно-вращательные термы хорошо согласуются с эксперим. данными. Хорошее согласие также отмечено и для среднего значения $\langle r^{-2} \rangle$. Кроме того, проведено сравнение с результатами неадиабатич. вариационного расчета молекулы H_2 . Отмечается, что для рассмотренного случая адиабатич. потенциал служит надежной основой для определения спектроскопич. констант всех изотопов водорода.

Е. Никитин

x. 1967. 9

1966

H_2

Properties of the $1\Sigma_g^+$ state of H_2 calculated from an accurate adiabatic potential. J. K. Cashion (Harvard Univ.). *J. Chem. Phys.* 45(3), 1037-48(1966)(Eng). An accurate adiabatic potential for the $X^1\Sigma_g^+$ state of H_2 calcd. by Kolos and Wolniewicz (CA 60, 6231c; 62, 2251a) has been used in direct numerical solutions for the radial Schroedinger equation. The bond dissoen. energy lies at the lower bound of the present exptl. uncertainty, namely 36112.7 cm^{-1} . Vibrational and rotational term value sepns. are in excellent agreement with expt., esp. for low v and J states. Expectation values for $\langle r^{-2} \rangle$ are also in very good accord with observed rotational consts. The adiabatic approxn. gives a highly accurate representation of the ground state of mol. H. Also, the procedure used here affords a convenient means of generating accurate radial wavefunctions for a variety of practical purposes. Addnl. topics treated are the comparison of this approach with the nonadiabatic calcn. of K.

C.A. 1966. 65. 7
9750 h - 9751 a b

and W., and the extent to which an analysis of the H_2 data can be made in terms of the traditional approach used in diat. spectroscopy of 2-point masses rotating and vibrating under the influence of a potential which is a single-valued function of the internuclear distance. Specific results obtained are a redn. in the uncertainty of the zero-point energy (with a slight adjustment in its most probable value) and a method for detg. the force const. for this potential to 5-figure accuracy. In the absence of exptl. data, the K. and W. potential appears to provide a better est. of the term values and rotational consts. for tritium-contg. isotopes of H than do isotopic relations applied to the ambiguous mol. consts. for H_2 . Hence, a table of vibrational term values and rotational consts. for 6 hydrogen isotopic species is given as an appendix.

RCJQ

1966

XI-912

H₂

7 Б97. Масс-спектрометрическое изучение фотоионизации небольших молекул. Dibeler Vernon H., Reese Robert M., Krauss Morris. Mass spectrometric study of the photoionization of small molecules. «Advances Mass Spectrom. Vol. 3». London, 1966, 471—484. Discuss., 484—488 (англ.)

Комбинация источника вакуумного УФ-света и монохроматора с масс-спектрометром применена для изучения процессов фотоионизации (ФИ) в интервале энергий $E=6-21$ эв. Получены кривые эффективности ФИ Ar, Kr, Xe, H₂, D₂, C₂H₂, C₂D₂, бензола, бензола-*d*₆. Измерены энергии образования ионов инертных газов в состояниях $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$, между этими состояниями в Kr и Xe обнаружены автоионизационные уровни. Потенциалы ионизации

(3)

+5

X. 1970. 7



(ПИ) H_2 и D_2 равны соответственно 15,42 и 15,46 эв (разность 0,04 эв). Для этих молекул наблюдалась автоионизация из состояний D и $D'^1\pi_4$. Измерены также ПИ (эв) молекул: C_2H_2 $11,406 \pm 0,006$, C_2D_2 $11,416 \pm 0,006$, C_6H_6 $9,24 \pm 0,01$, C_6D_6 $9,24 \pm 0,01$. На кривых эффективности ФИ для этих молекул обнаружена структура, связанная с вращательными уровнями основного состояния иона. В C_2H_2 не обнаружено электронно-возбужденных состояний с $E < 14$ эв. В C_6H_6 найдены ридберговы полосы автоионизации, сходящиеся к пределу, лежащему на $\sim 2,2$ эв выше 1-го порога ионизации. Форма кривой эффективности ФИ выше 1-го порога указывает, что низшие связывающие π - и σ -орбитали имеют близкие энергии.

В. Е. Скурат

X-5862

1966

Extended Hartree-Fock wave functions. Optimized valence configurations for H_2 and Li_2 , optimized double configurations for F_2 . G. Das (Univ. of Chicago) and Arnold C. Wahl. *J. Chem. Phys.* 44(1), 87-96(1966)(Eng). As a step beyond the Hartree-Fock technique in the search for better energies, wave functions, and the general description of mol. formation and dissocn., a configuration-mixing method of the following nature is developed and illustrated for H_2 , Li_2 , and F_2 . The wave function $\Psi = \sum_k A_k \Phi_k$ consists of several optimized configurations

obtained by replacing 1 of the σ orbitals of the primary configuration (here the Hartree-Fock) by orbitals of different kinds. All the orbitals involved are orthonormalized, insuring orthonormalization of the configurations themselves. The present method det. energetically the optimum combination of both the mixing coeffs. A_k and the linear orbital parameters by the solution of S.C.F.-type equations and insures dissocn. of the mol. to 2 Hartree-Fock atoms. A program based on this formalism

C.A. 1966. 64.5

5923 fgh

has been constructed for the IBM 7094 computer and is capable of handling homonuclear diat. mols. using as many as 10 configurations with up to 33 2-center symmetry basis functions. The results obtained are energetically better than conventional multiconfiguration studies and, since this method is designed to account for added correlation energy assocd. with mol. formation, calcd. potential curves much more realistic than the Hartree-Fock ones can be realized. Sample calcs. which represent a partial-optimization procedure within the framework of the analysis are given for H_2 , Li_2 , and F_2 . These results are quite close to the true solution. The binding energies obtained with these optimized configuration functions are 4.63, 0.93, and 0.54 ev. for H_2 , Li_2 , and F_2 , resp., as contrasted with the Hartree-Fock dissocn. energies of 3.64, 0.17, and -1.37 ev. RCJO

1966

X-5862

H₂

16 Б11. Волновые функции расширенного метода Хартри — Фока. Оптимизированные валентные конфигурации для H_2 и Li_2 , оптимизированные двойные конфигурации для F_2 . Das G., Wahl Arnold C. Extended Hartree — Fock wavefunctions. Optimized valence configurations for H_2 and Li_2 , optimized double configurations for F_2 . «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 1, 87—96 (англ.)

Отмечается, что обычные варианты метода самосогла-
сованного поля в применении к расчету энергии диссо-
циации молекул приводят к значительным ошибкам
вследствие неточного описания энергии корреляции

of the
№ 3,

X. 1966. 16



грубого характера волновой функции при больших межъядерных расстояниях. Предлагается процедура, основанная на использовании при бесконечно большом межъядерном расстоянии волновых функций Хартри — Фока для атомов. При сближении ядер учитывается перестройка электронной оболочки атомов путем введения «оптимизированных валентных конфигураций» (ОВК), в к-рых пара валентных электронов переходит на различные «возбужденные» орбитали. Энергии ОВК минимизируются путем варьирования линейных параметров в выражениях отдельных орбиталей, а полная энергия молекулы минимизируется относительно коэф. в линейной комбинации волновых функций отдельных ОВК. Составлена соотв.-ая программа расчета двухатомных молекул с одинаковыми ядрами для ЭВМ IBM 7094, позволяющая работать с 33 базисными орбиталями и учесть до 10 ОВК. Произведен расчет молекул H_2 , Li_2 и F_2 . Рассчитанные энергии и связи составляют соотв. 4,63; 0,93 и 0,54 эв (в то время как обычный метод самосогласованных МО дает соотв. 3,64; 0,17 и -1,37 эв). Подробно табулированы параметры волновых функций при различных межъядерных расстояниях и приведены рассчитанные потенциальные кривые. Т. Ребана

X-5867

1986

7 Д80. Волновые функции расширенного метода Хартри — Фока. Оптимизированные валентные конфигурации для H_2 и Li_2 , оптимизированные двойные конфигурации для F_2 . Das G., Wahl Arnold C. Extended Hartree—Fock wavefunctions. Optimized valence configurations for H_2 and Li_2 , optimized double configurations for F_2 . «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 1, 87—96 (англ.)

Отмечается, что обычные варианты метода самосогласованного поля в применении к расчету энергии диссоциации молекул приводят к значительным ошибкам вследствие неточного описания энергии корреляции и грубого характера волн. ф-ции при больших межъядерных расстояниях. Предлагается процедура, основанная на использовании при бесконечно большом межъядерном расстоянии волн. ф-ций Хартри — Фока для атомов. При сближении ядер учитывается перестройка электронной

ф. 1966. 7Д

оболочки атомов путем введения «оптимизированных валентных конфигураций» (ОВК), в которых пара валентных электронов переходит на различные «возбужденные» орбитали. Энергии ОВК минимизируются путем варьирования линейных параметров в выражениях отдельных орбиталей, а полная энергия молекулы минимизируется относительно коэф. в линейной комбинации волн. ф-ций отдельных ОВК. Составлена соответствующая программа расчета двухатомных молекул с одинаковыми ядрами для ЭВМ IBM 7094, позволяющая работать с 33 базисными орбиталями и учесть до 10 ОВК. Произведен расчет молекул H_2 , Li_2 и F_2 . Рассчитанные энергии связи составляют соответственно 4,63; 0,93 и 0,54 эв (в то время как обычный метод самосогласованных МО дает соответственно 3,64; 0,17 и -1,37 эв). Подробно протабулированы параметры волн. ф-ций при различных межъядерных расстояниях и приведены рассчитанные потенц. кривые.

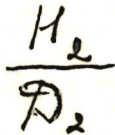
Т. Ребане

H₂

1966

49379g Bond energy and charge distribution in H₂ molecule. Helga H. Dunken and K. Gottschlich (Friedrich-Schiller Univ., Jena, Ger.). *Z. Chem.* 6(11), 437-8(1966)(Ger); cf. *Z. Phys. Chem.* (Leipzig) 233(3-4), 231-6(1966). The axial electron d., $\chi^2(Z)$, and the assoc. differential d., $\Delta^2(Z)$, were calcd. for 6 functions $\chi^2(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \varphi^2(z\rho, \varphi) \rho d\rho d\varphi$ and $\Delta^2(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty [\varphi^2_{H_2} - (1/2)(\psi^2_{Ha} + \psi^2_{Hb})] - \rho d\rho d\varphi$. The pos. particle surface F was considered a possible representative of the charge distribution and was plotted against the bond energy. The approx. log relation was similar to that found with the H₂⁺ mol. (*loc. cit.*). GRJG

C.A. 1967. 66. 12



1966

9 Д74. Множители Франка — Кондона для ионизации молекул H_2 и D_2 . Dunn Gordon H. Franck—Condon factors for the ionization of H_2 and D_2 . «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 7, 2592—2594 (англ.)

вычисл.
теоретич.

Проведено вычисление множителей Франка — Кондона $0_{v'v}$ для перехода из основного состояния молекул H_2 и D_2 в ионизованное. Расчет проведен в предположении, что координаты электронов и ядер разделяются. При этом использовался точный потенциал для молекулярного иона H_2^+ и модифицированный потенциал Морзе для H_2 . Вычисления множителей Франка — Кондона для H_2 выполнены в следующем интервале: $H_2(1\Sigma_g^+, v=0, K=0) \rightarrow H_2^+(2\Sigma_g^+, v'=0 \rightarrow 18, K=0)$ и $D_2(1\Sigma_g^+,$

ф. 1966. 97



$v=0, K=0) \rightarrow D_2^+ (^2\Sigma_g^+; v=0 \rightarrow 26, K=0)$. Результаты расчетов представлены в таблицах одновременно с данными других работ. Отмечено хорошее согласие с ранее проведенными расчетами, в которых использовались менее точные потенц. ф-ции. Приводятся также результаты вычислений собств. значений энергии состояния $^2\Sigma_g^+$ иона D_2^+ .

Н. Генералов

H_2

X-1024

1966

1 Д283. Определение некоторых молекулярных постоянных водорода. Foltz J. V., Rank D. H., Wiggins T. A. Determinations of some hydrogen molecular constants. «J. Molec. Spectrosc.», 1966, 21, № 2, 203—216 (англ.) H_2

Получены спектры водорода на основном тоне, индуцированные электр. полем и стимулированным комб. рас. при плотностях водорода до 280 амага. Исследовано влияние давления на сдвиг линий $Q(0)$, $Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$ и $S(1)$. Для линии $Q(1)$ найдена квадратичная ф-ла, связывающая сдвиг с плотностью газа, одинаковая для спектра, индуцированного электр. полем и стимулированного комб. рас. Ф-ла описывает также поведение

9. 1968. 12

линии $Q(1)$ в квадрупольном спектре водорода. На основании этих измерений получена частота основного тона водорода при нулевой плотности; с привлечением литературных данных найден ряд молекулярных постоянных. Исследовано влияние давления на ширину линии $Q(1)$, индуцированную электрич. полем, и вычислены ее интегр. коэф. поглощения. Получены величины матричных элементов α_{01} и γ_{01} . Библ. 13. Резюме

X-1024

1966

H₂

6 Б217. Определение некоторых молекулярных кон-
стант водорода. Foltz J. V., Rank D. H., Wig-
gins T. A. Determinations of some hydrogen molecular
constants. «J. Molec. Spectrosc.», 1966, 21, № 2, 203—216
(англ.)

Исследован колебательно-вращательный спектр H₂ при
высоких давлениях (1—280 *амга*). Частота переходов,
как функция плотности ρ , аппроксимируется формулой
 $\nu(\rho) = \nu_0 + \alpha\rho + \beta\rho^2$. Найден коэффициент α для линий
Q(0), Q(1), Q(2), Q(3) и S(1), а для линии Q(1) и
коэффициент β . Путем экстраполяции получены частоты
при нулевой плотности ν_0 . Величины спектроскопических

X-1968-6

молекулярных констант таковы (в см^{-1}): $\omega_e = 4401,21$,
 $\alpha_e = -3,062$, $\beta_e = 0,1810^{-2}$, $\omega_e x_i = -121,33$, $\gamma_e = 0,057$,
 $\pi_e = 0,0010^{-2}$, $\omega_e j_i = 0,812$, $\sigma_e = -0,005$, $H_e = 4,910^{-5}$,
 $B_e = 60,853$, $D_e = -4,6610^{-2}$, $\eta_e = -0,110^{-5}$. Большинство данных по спектру получено с помощью пятиметрового эхо-спектрометра с дифракционной решеткой 25 на 12 см, имеющей 300 линий на 1 мм. при наложении внешнего электрического поля (до 80 000 в/см). Получены также коэффициенты поляризуемости и анизотропии для линии $Q(1)$.
Е. П. Гордеев

H₂

Garcia J. J.

1/1966

Phys. Rev., 1966, 147, n1, 66:

Различные поправки
к термическим атомов и
молекулы.

(с.с. H)

1966

H₂

Transition probabilities in the electronic and vibrational spectrum of the H₂ molecule. I. Geiger and M. Topschowsky (Techn. Univ. Berlin). *Z. Naturforsch.*, a 21(5), 626-34(1966) (Ger). The energy loss of electrons interacting with mol. natural and para-H has been measured by means of a high-resolution technique. The primary electron energy was 30 kev., the energy resolution 0.01 ev. The spectra show clearly the rotational structure. Frank-Condon overlap integrals have been computed

W.P.

for the Lyman and Werner bands by using the Wentzel-Kramers-Brillouin method (cf. Nicholls, CA 63, 6485b) and Namioka's potential curves (CA 63, 9246c). The exptl. band intensities agree with these theoretical values much better than with the Frank-Condon factors obtained from Morse functions. Small discrepancies for the Lyman bands can be referred to the dependence of the electron transition moment on the nuclear distance. The predissocn. edge at 14.7 ev. could not be observed in energy loss spectra, in contrast to uv absorption spectra.

F. Schossberger

C.A. 1966. 65.8

11538h - 11539a

H₂

Halman M.,
Zaunicht J.

1966

J. Supp., 12, 307.

Isotope effects on vibrational
transition probabilities. IV.
Electronic transitions of
isotopic C₂, CO, CN, H₂, CHe
molecules.

X

H₂

Halman M.,
Zur Licht. D.

1966

J. Chem. Phys., 44, n 6, 2398.

Множественная фрэнк-конфо
на для ионизов. V. Элек-
тронные переходы в ионно-
мических молекулах
O₂, N₂, C₂ и H₂ (соед. O₂)

1946

Синий H₂
осцилл.Вероятн.
перехода

4 Д243. Радиационные времена жизни для молекулярных переходов в УФ-области. Hesser James E., Dressler Kurt. Radiative lifetimes of ultraviolet molecular transitions. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 8, 3149—3150 (англ.)

Изложены предварительные результаты по флуориметрич. исследованию радиационного времени жизни (τ) для наиболее интенсивных УФ-переходов в молекулах H_2 , N_2 , N_2^+ , CO , CO^+ , NO , NO^+ , BF , CF , CO_2^+ . Приведены значения τ для изученных электронных переходов и дано отнесение колебательных уровней. Из зависимости фазовых сдвигов от частоты излучения определены значения скорости возбуждения посредством каскадных переходов и значения τ для состояний, с которых начинается каскадирование. Выполнен предварительный анализ полученных результатов. Библ. 10.

С. Бурейко

+9

1. 1967. 4D



XI - 1819

1966

H_2

HD

(90)

3 Д81. Адиабатические значения энергий диссоциации молекул H_2 , HD и D_2 в основном состоянии. Hunter G. Adiabatic dissociation energies for the ground states of the H_2 , HD , and D_2 molecules. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 8, 3022—3028 (англ.)

Обсуждаются причины существующего расхождения между теоретич. значениями энергий диссоциации D молекул H_2 , HD и D_2 в основном состоянии и эксперим. данными. Теория дает значение D , завышенное на величину, которая не может быть объяснена релятивистскими или другими поправками. Автор опровергает предположение, что это завышение может быть обусловлено использованием адиабатич. приближения. Отмечается, что потенциальные кривые в адиабатич. приближении могут

ч. 1967. 3Д

⊗

считаться полученными из вариационного начала, если учитывать все поправки, связанные с дифференцированием электронных ф-ций по ядерным координатам. Т. обр., переход к неадиабатич. приближению может лишь ухудшить разногласие. Подтверждение сказанному автор получает, решая численно ур-ние для ядерной волн. ф-ции с учетом всех упомянутых поправок. Полученные результаты находятся в противоречии с результатами Колоса и Волневича, что автор объясняет недостатком использованного ими разложения для волн. функции.

Л. Лабзовский

1966

H₂

14149e Single-center calculations on the lowest-lying Π_u and Π_g excited states of H₂. James R. Hoyland (West Virginia Univ., Morgantown). *J. Chem. Phys.* 45(11); 3928-33(1966) (Eng). Single-center wave functions are constructed for the lowest-lying singlet and triplet $\Pi_u(1\sigma 2p\pi)$ and $\Pi_g(1\sigma 3d\pi)$ excited states of the H mol. by using a basis set of integral Slater-type orbitals centered at the mol. midpoint. The convergence is more rapid than for a corresponding single-center calcn. on the ground state. The error in the binding energy is ~ 0.065 ev. for the Π_u states and 0.033 ev. for the Π_g states if a 19-term configuration-interaction wave function is used for the description of each.

RCJQ

C.A. 1967.66.4

H₂

XI - 1819

1966

Adiabatic dissociation energies for the ground states of the H₂, HD, and D₂ molecules. G. Hunter (York Univ., Toronto, Can.). *J. Chem. Phys.* 45(8), 3022-8(1966)(Eng). Variational adiabatic potential curves for the ground state $X^1\Sigma_g$ of these mols. were constructed from the adiabatic coupling corrections computed by Kolos and Wolniewicz (CA 62, 2250g, 2251a; 63, 12504h). Energy eigenvalues of these variational potentials were computed. The derived dissocn. energies are still larger than those inferred from the spectra of the mols. The resolution of this discrepancy is more likely to be found in a reinterpretation of the exptl. data than through any refinement of theoretical calens.

RCJQ

C.A. 1966. 65. 12
17709 gh

1966

~~Тем же сат~~
~~спектральной~~
~~область~~
~~линии~~



корр. крив
РКР

6 Д143. Влияние колебательно-вращательного движения на электрические и магнитные свойства двухатомных молекул. Jain D. C., Sahni R. C. Effect of vibrational-rotational motion on the electric and magnetic properties of diatomic molecules. «Proc. Phys. Soc.», 1966, 89, № 2, 409—413 (англ.)

Произведено усреднение вычисленного (при фиксированном межъядерном расстоянии R) вращательного магн. момента и значения магн. восприимчивости изотопных молекул водорода по колебательно-вращательным волн. ф-циям. Если начало отсчета расположено в цент-

ф. 1967. 62

ре молекулы и ось z совпадает с осью молекулы, то приближенно имеет место: $\chi_{||}^d = -\frac{1}{2}\alpha^2 a_0^3 \langle y_c^2 + z_c^2 \rangle$; $\chi_{\perp}^p = -\frac{1}{2}\alpha^2 a_0^3 |\langle z_c^2 - x_c^2 \rangle| / \langle z_c^2 + x_c^2 \rangle$, $g_j = 1/2\mu - 4mc^2 \times \chi_{\perp}^p / e\mu R^2$, а восприимчивость вдоль оси молекулы равна $\chi_{||}^d = -\frac{1}{2}\alpha^2 a_0^3 \langle x_c^2 + y_c^2 \rangle$. Для усреднения указанных выражений по R строились потенц. кривые молекул H_2 , HD и D_2 по методу Ридберга — Клейна — Риса и вычислялись соответствующие различным v - и J -колебательно-вращательные волн. ф-ции. С последними (при учете центробежного растяжения) вычислялись математич. ожидания степеней $(R - R_e)^n$ (для n от 1 до 6). Последние заметно отличаются от значений, полученных ранее (РЖФиз, 1965, 5Д156) для менее точных (аналитич. аппроксимаций) потенциальных кривых. Теоретич. отношения g_J -факторов различных колебательно-вращательных уровней различных изотопных молекул водорода хорошо согласуются с опытом (в пределах погрешности последнего). В то же время абс. значения g_J -фактора и восприимчивости (особенно: парамагн. части восприимчивости и анизотропии восприимчивости) значительно расходятся с опытом (погрешности достигают 40—50%, а для анизотропии наблюдается расхождение в 10—20 раз — для различных изотопных молекул). Причина указанных расхождений — неточность исходных ф-л для восприимчивости и g_J -фактора, полученных в грубом однопараметрич. вариац. приближении. Т. Ребане

H₂

James T. C.

1966

Astrophys. J., 146, 572 (1966)

Exact vibrational matrix
elements for molecular
hydrogen and the intensi-
ty of the quadrupole
rotation-vibration
spectrum.

H_2

1966

15 Б54. Возбуждение молекул водорода электронным ударом. II. Возбуждение $D(3p\pi^1 \pi_u)$ -состояния. Khare S. P. Excitation of hydrogen molecules by electron impact. II. Excitation to $D(3p\pi^1 \pi_u)$ state. «Phys. Rev.», 1966, 152, № 1, 74—75 (англ.)

В приближенных Борна и Борна — Оппенгеймера вычислено полное сечение возбуждения состояния $D(3p\pi^1 \pi_u)$ молекулы водорода. Волновая функция D -состояния H_2 выбрана в одноцентровом приближении, которое для возбужденных состояний является достаточно точным. Для оптич. силы осциллятора получено хорошее согласие с соотв-щими эксперим. данными; для обобщенных сил осциллятора, зависящих от переданного импульса, согласие удовлетворительное. Сообщ. I см. РЖХим, 1967, 7Б60. В. Объедков

Сильно
осцилли.

Х. 1967. 15

1966

H₂

10 Б27. Кривая потенциальной энергии для $B^1\Sigma_u^+$ -состояния молекулы водорода. Kolos W., Wolniewicz L., Potential-energy curve for the $B^1\Sigma_u^+$ state of the hydrogen molecule. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 2, 509—514 (англ.)

Вариационным методом рассчитан терм $B^1\Sigma_u^+$ молекулы H₂ в интервале межъядерных расстояний 1,25—12 ат. ед. Использовались 60- и 44-членные вариационные адиабатич. функции. Нелинейные параметры оптимизированы для более простых функций и затем использованы при более точном расчете. Вычисленная адиабатич. энергия диссоциации равна 28896,3 см⁻¹, неадиабатич. диагональная поправка $\Delta D = -46,1$ см⁻¹, эксперим. величина 28852,8 см⁻¹. Несмотря на хорошее совпадение

Кривые
потенциальной
энергии

x. 1967. 10

между теорией и экспериментом в этом отношении, потенциальная кривая заметно отличается от кривой, построенной по методу Ридберга, Клейна и Риса, при малых и больших межъядерных расстояниях. Найденная функция использована для оценки вклада ионной структуры ($1s1s'$), а также ковалентных структур ($1s2p\sigma$) и ($1s2s$) в полную функцию. Проектирование показывает, что в интервале 3—7 ат. ед. вес ионной структуры в полной функции составляет 0,5—0,6, а вне этого интервала — быстро падает. При малых расстояниях основной вклад дает ковалентная структура ($1s2p\sigma$), а при больших обе структуры $1s2p\sigma$ и $1s2s$ вносят примерно одинаковые вклады. Однако в асимптотич. области при $R \rightarrow \infty$ наибольший вклад должна давать структура $1s2p\sigma$ вследствие резонансного дипольного взаимодействия.

Е. Никитин

H₂

1966

Potential-energy curve for the $B_1\Sigma_u^+$ state of the hydrogen molecule. W. Kolos and L. Wolniewicz (Univ. of Chicago). *J. Chem. Phys.* 45(2), 509-14(1966)(Eng). An accurate potential-energy curve for the $B_1\Sigma_u^+$ state of H was computed using variational wave function in the form of an expansion in elliptic coordinates and depending explicitly on the interelectronic distance. The theoretical clamped-nuclei binding energy ($D_e = 28\,896.3\text{ cm}^{-1}$) with diagonal corrections for nuclear motion ($\Delta D = -46.1\text{ cm}^{-1}$) gives the adiabatic binding energy $D_e = 28\,850.2\text{ cm}^{-1}$, in a good agreement with the exptl. value $D_e = 28\,852.8\text{ cm}^{-1}$. For small and large values of the internuclear distance, the theoretical potential-energy curve very significantly differs from the corresponding RKR curve. The computed wave functions are analyzed in terms of some simple functions and it is shown that for $3 < R < 7\text{ a.u.}$ the B state is predominantly ionic in character.

RCJQ

C. A. 1966. 65. 6
8024h-8025a

H₂

1966

6 Д81. Кривая потенциальной энергии для $B^1\Sigma_u^+$ -состояния молекулы водорода. Kolos W., Wolniewicz L. Potential-energy curve for the $B^1\Sigma_u^+$ state of the hydrogen molecule. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 2, 509—514 (англ.)

Рассчитана кривая потенц. энергии для $B^1\Sigma_u^+$ -состояния молекулы H₂. Использовалась эллиптич. система координат. Расчет производился для интервала меж-атомных расстояний $R=1,25\div 12$ ат. ед. Использовалась вариационная функция с несколькими десятками параметров и явной зависимостью от межэлектронного расстояния. Учтена поправка на ядерное движение. Для равновесного R эта поправка равна $-46,1 \text{ см}^{-1}$, что отличается знаком и на порядок величины больше, чем соответствующая по-

09.1967. 6A



правка для основного состояния. Вычисленное значение энергии связи $D_e = 28850,2 \text{ см}^{-1}$, находится в удовлетворительном согласии с эксперим. результатом, равным $D_e = 28\,852,8 \text{ см}^{-1}$. Для больших и малых расстояний теоретич. кривая сильно отличается от кривой Ридберга — Клейна — Риса. С помощью приближений МО ЛКАО и Гайтлера — Лондона проведен анализ волн. ф-ции. Показано, что для расстояний $3 < R < 7$ ат. ед. B -состояние носит преимущественно ионный характер. Ф-ция $1s\ 2s\sigma$ наиболее важна для малых и больших расстояний R .

Е. Пшеничнов

H₂ (non. noct. , §1) XI 1271 1966
Kotchenberg S., Davidson B.R.,
J. Chem. Phys., 1966, 45, N7,
2560-76

px 1967.

20

1966

H₂

u. m.

Bond strengths, force constants, and other constants for diatomic molecules from the Rydberg-Klein-Rees method. Achamma Mathai and Forrest F. Cleveland (Illinois Inst. of Technol., Chicago). *Spectroscopia Mol.* 15, 66-9(1966)(Interlingua). Bond strengths were obtained for H₂, CH, OH, HCl, O₂, Cl₂, Br₂, I₂, Li₂, Na₂, and K₂ from potential energy curves constructed from spectral data by the Rydberg-Klein-Rees method, and the results are compared with values previously obtained (CA 64, 32d) from an equation derived from the Morse potential energy function. The RKR bond strengths were from 2 to 154 microdynes greater than the corresponding Morse values, the av. difference being 36 microdynes. Also given are the av. differences in other quantities obtained by both the RKR and Morse methods. For the vibrational amplitudes, the av. Morse value was greater than the av. RKR value, but for all the other quantities the av. Morse values were smaller. The Morse values agree with the RKR values. Forrest F. Cleveland

+10

C.A. 1966-65-12

17706 ab

[K]



McLean H.D.,
Yoshimine M.

1966

J. Chem. Phys., 45, 3676.

Molecular properties which
depend on the square of
the electronic coordinates:
 H_2 and N_2O .



1966

11g

Mulliken R.S.

JACS, 1966, 88, 1849

Русскоязычные синонимы
vi. Именнааиме кимбе и гречески.

1966

H_2
Молекулярные
потенциальные
кривые

ЗД84. Квантовомеханическое рассмотрение общих свойств потенциальных кривых некоторых простых молекул. Peters David. Quantum mechanical guides to the potential energy curves of some simple molecules. «Theoret. chim. acta», 1966, 5, № 2, 159—168 (англ.; рез. нем., франц.)

По методу МО рассмотрены вклады различных факторов, из которых складывается суммарная потенц. кривая ряда простых химич. связей. Общий подход к задаче электростатический: потенц. кривая представляется в виде далекодействующих сил притяжения и близкодействующих сил отталкивания. Расчет далекодействующей части более прост (при этом можно ограничиться рассмотрением двух валентных электронов, образующих связь). В то же время основная трудность расчета хода потенц. кривой (и определения положения и глубины ее минимума) связана с расчетом близкодействующих сил. Выводы теории проиллюстрированы на примерах простейших расчетов по методу МО для молекул H_2 , LiH , BH , NF , N_2 , F_2 .

Т. Ребане

~~⊗~~
⊕
⊕
⊕

ф. 1967. 37

H_2

№ - 2209

1966

12 Д114. О колебательных частотах молекулы водорода. Poll J. D., Karl G. The vibrational frequencies of the hydrogen molecule. «Canad. J. Phys.», 1966, 44, № 7, 1467—1477 (англ.)

Представлены результаты количеств. вычислений колебательных уровней энергии молекулы H_2 в основном электронном состоянии. Эти данные получены из решения уравнения Шрёдингера для ядер с адиабатич. потенциалом Колоса и Вольневича. В согласии с экспериментом было найдено, что молекула в основном электронном состоянии имеет 15 колебательных уровней. Вычисленные значения частот колебательных переходов согласуются с эксперим. значениями до четвертого знака. Расхождение для более низких уровней может быть объяснено сдвигами частот вследствие неадиабатичности происходящих процессов. Приведены результаты аналогичных вычислений для молекул D_2 и T_2 . } И. Яковлев

частота
колебат.
переходов

ф. 1966. 128



H₂

✓

XI - 2209

1966

On the vibrational frequencies of the hydrogen molecule. J. D. Poll and G. Karl (Univ. Toronto). *Can. J. Phys.* 44(7), 1467-77(1966)(Eng). The results of numerical calcs. of the vibrational energy levels of the H₂ mol. in the ground electronic state are presented. These were obtained by solving the Schrodinger equation for nuclear motion, using the adiabatic potential calcd. by Kolos and Wolniewicz (CA 63, 12504h). In agreement with expt., it was found that H₂ has 15 vibrational levels in the ground state. The vibrational transition frequencies agree with the exptl. ones (Herzberg and Howe (CA 53, 12825e)) to better than 1 part in 1000. For the lower levels, the remaining discrepancies can be accounted for by using Van Vleck's estimate of the nonadiabatic frequency shifts. Results of similar calcs. for D₂ and T₂ are also given. RCCN

C. A. 1966. 65. 6

8192.24

X1-2269

1966

 H_2^+ H_2 сильные
погреш.

8 Д120. Электронные основания молекулярных колебаний. III. Непосредственные вычисления силовых постоянных H_2^+ и H_2 . Ross William R., Phillipson Paul. Electronic bases of molecular vibrations. III. Ab initio calculations of H_2 and H_2^+ force constants. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 2, 844—845 (англ.)

Приводится ф-ла для силовой постоянной двухатомной молекулы, полученная путем дифференцирования выражения, следующего из теорем Геллмана — Фейнмана. С различными волн. ф-циями иона H_2^+ и молекулы H_2 вычислены их нулевые частоты, силовые постоянные и энергии связи. Лучшее совпадение с опытными значениями нулевых частот достигается при дифференцировании выражения теоремы вириала, т. к. ни одна из ф-ций не удовлетворяет в точности теореме Геллмана —

ф. 1966. 82



Фейнмана. Для H_2 наилучшее значение частоты получено с ф-цией Гайтлера—Лондона с оптимальной экспонентой. Из расчета следует, что для получения правильных значений силовых постоянных необходимо выбирать волн. ф-ции, при которых достигается точная кривизна потенциальной кривой и соблюдение условия равенства нулю силы при равновесном значении длины. Ч. II
см. реф. 8Д119. М. Ковнер

H₂ (2i)

XI 2270

1966

Prothenberg S., Davidson E. R.,
J. Chem. Phys., 1966, 44, N2,

730-37

Hydrogen - molecule excited
states.

PX 66

10

6 cups

H_2

1966

теории ;
спектр. к.
величины

У 19 Б13. Натуральные орбиты для возбужденных состояний молекулы водорода. Rothenberg Stephen, Davidson Ernest R. Natural orbitals for hydrogen — molecule excited states. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 7, 2560—2576 (англ.)

В многоконфигурационном приближении (учитываются 45—50 конфигураций) исследованы все низколежащие однократно возбужденные состояния H_2 до главного квантового числа 3. Табулированы энергии, спектроскопич. величины и волновые ф-ции для состояний $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^1\Pi_u$, $^1\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^1\Delta_g$ и $^3\Delta_g$ при различных межатомных расстояниях. Показано, что для

Х. 1907. 19

большинства состояний конфигурация, составленная из натуральных орбит, дает более, чем 99%-ный вклад; в этих случаях остальные состояния не учитывались. Для нек-рых орбит приведены графич. изображения. Рассмотрены вопросы электронной корреляции. Расчет синглет — триплетного расщепления показал, что триплетное состояние лежит на $110\text{--}140\text{ см}^{-1}$ ниже, чем предполагалось ранее.

В. Л. Лебедев

1966

H₂

98619u The quantum chemistry of the hydrogen molecule.
Stephen Rothenberg (Univ. of Washington, Seattle). Univ.
Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 66-12,042, 226 pp.;
Diss. Abstr. B 27(6), 1865(1966)(Eng). SNDC

C.A. 1967-66. 22

H₂

1966

Hydrogen-molecule excited states: $^1\Pi_u$. Stephen Rothenberg and Ernest R. Davidson (Univ. of Washington, Seattle). *J. Chem. Phys.* 44(2), 730-7(1966)(Eng). The 4 lowest-lying electronic states of mol. H of $^1\Pi_u$ symmetry have been calcd. theoretically within the Born-Oppenheimer framework. The potential curves are quite regular, exhibiting max. in the lowest state ($2p\Pi_u$) at 8.85 bohr of $\sim 120 \text{ cm.}^{-1}$ and the 3rd state ($4f\Pi_u$) at 5.9 bohr of about 715 cm.^{-1} . The potential curves have been used to calc. the vibrational-rotational energy levels for those states.

RCJQ

C.A. 1966 · 64.6

7526 g

H_2

X-2392

1966

10 Д126. Влияние конечных масс ядер и релятивистских эффектов на вращательную постоянную молекулярного водорода. Tipping R., Herman R. M. Finite nuclear mass and relativistic effects on the rotational constant of molecular hydrogen. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 8, 3112—3114 (англ.)

Отмечаются расхождения между вычисленными в приближении Борна — Оппенгеймера и измеренными значениями вращательных постоянных молекул H_2 , HD и D_2 . Составлено уравнение Шрёдингера для ядерной волн. ф-ции $\psi_{JM}(R)$, в котором потенц. ф-ция содержит адиабатич. поправку к потенциалу Борна — Оппенгеймера и релятив. поправку к электронной энергии. Из этого уравнения следует ф-ла для вращательной постоянной:

(вращ.
пост.)

ф. 1966. 10Я



$$B_e = (1 + m/M_p) g_1(R_e) h/8\pi^2 c M R_e^2,$$

в которой $g_1(R_e)$ — гиромагн. отношение для жесткой вращающейся молекулы, а R_e также содержит обе указанные поправки. Вычисленные по этой ф-ле значения B_e для всех 3 молекул значительно ближе к их измеренным значениям, причем поправки на конечные значения масс ядер гораздо больше релятив. поправок М. Ковнер

1966

Vibrational-rotational study of the electronic ground state of the hydrogen molecule. L. Wolniewicz (Univ. of Chicago). *J. Chem. Phys.* 45(2), 515-23(1966)(Eng). The Schroedinger equation for nuclear motion in H_2 , HD, and D_2 has been integrated numerically with accurate internuclear potential for numerous vibrational and rotational states. The theoretical dissocn. energies are larger than the exptl. results by 3.9, 4.7, and 3.6 $cm.^{-1}$ for H_2 , HD, and D_2 , resp. This discrepancy exceeds the possible computational inaccuracies and is not due to the adiabatic approxn. The radiative corrections are also discussed: the correction to the dissocn. energy is definitely smaller in abs. value than 0.4 $cm.^{-1}$. The computed vibrational quanta are larger than the observed ones by ~ 1 $cm.^{-1}$ while the theoretical rotational quanta are in a very good agreement with expt. The vibrational-rotational wave functions are used for averaging some electronic expectation values. The computed quantities agree with expt.

RCJQ

H_2
C. A. 1966 · 65 · 7
9929 bc

H₂

1966

расчет
колеб.-вращ.
спектра

5 Д113. Изучение колебательно-вращательного спектра основного электронного состояния молекулы водорода. Wolniewicz L. Vibrational-rotational study of the electronic ground state of the hydrogen molecule. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 2, 515—523 (англ.)

Точные вариационные расчеты основного состояния молекулы H₂ приводят к тому, что энергия связи в равновесном положении превосходит соответствующее эксперим. число примерно на 4 см⁻¹. Для того чтобы ответить на вопрос, насколько серьезно несоответствие между теорией и экспериментом, проведен расчет колебательно-вращательного спектра основного состояния путем численного интегрирования уравнения Шрёдингера для ядер-

ф. 1967. 520

ного движения с наиболее точным межъядерным потенциалом. Рассчитанные колебательные кванты больше, чем экспериментальные примерно на 1 см^{-1} , а теоретич. вращательные кванты совпадают с экспериментальными. Энергия нулевых колебаний вычисляется в согласии с экспериментом. Т. обр., несоответствие остается в силе: рассчитанная энергия диссоциации больше, чем экспериментальная. Учет погрешностей при численном интегрировании, учет релятив. поправок и учет неадиабатичности движения не меняют этого вывода.

М. Долгушин

H₂.

summary 4268

1966

Резюме
физ. химии
№ 1.

Application of the generalized WKB method to the study of vibrational-rotational spectra of diatomic molecules. I. Vibrational-rotational spectrum of a Morse oscillator. N. I. Zhirnov and A. S. Vasilevskii. Optika i Spektroskopiya 20(2), 224-9 (1966)(Russ). Math. The generalized Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) method was applied to the calcn. of the vibrational-rotational spectrum of a Morse oscillator. As an example, the electronic ground state of the H mol. was calcd. A comparison of the results with existing exptl. data and with results yielded by the perturbation method reveals divergences. A discussion of possible causes is given.

Alexandre Fuchs

C.A. 1966. 64. 12

16831d