

Щелочные галогениды

1978

20 Б24. Об упрощении потенциальной функции для молекул галогенидов щелочных металлов. Mohanmad S. N. On simplifying the potential for alkali halide molecules. «Physica», 1978, ВС94, № 2, 281—285 (англ.)

Для молекул галогенидов щел. металлов предложены потенциальные функции вида $U(r) = -e^2/r + A \exp(-Br^m)/r^k$ при $k=1, 2$, где A , B и m — параметры. Показано, что такие функции м. б. получены в рамках электростатич. модели Андерсона — Парра при нек-рых предположениях относительно распределения электронной плотности в молекуле. Параметры A и B определяют из эксперим. значений равновесного межъядерного расстояния r_e и силовой постоянной k_e . Для параметра

потенци-
альной

Х, 1978, № 20

т предложены различные соотношения, связывающие его со св-вами ионов, образующих молекулу, такими, как эффективные заряды ионов и главные квантовые числа и радиусы валентных АО. Проведено сравнение предлагаемых функций с функциями Гельмана и Варшни. Критерием сравнения служила точность оценки значений спектроскопич. постоянных $\omega_e x_e$, α_e и энергии диссоциации на ионы D_i . Наилучшие результаты дала функция с $k=2$ (средние ошибки вычисленных значений $\omega_e x_e$, α_e и D_i для 20 молекул составили 5,0, 4,4 и 6,1%, соотв.). Функции Гельмана и Варшни предсказывают величины D_i с такой же точностью, но ошибки в определении α_e и $\omega_e x_e$ у них в 5 раз больше.

А. В. Абраменков

Галогениды щел. мет.

1978

11 Д181. Об упрощении потенциала для молекул галогенидов щелочных металлов. Mohammad S. Noor. On simplifying the potential for alkali halide molecules. «Physica», 1978, BC94, № 2, 281—285 (англ.)

Для аналитического описания потенц. кривых галогенидов щелочных металлов предложено 2. новых упрощенных потенциала вида $\Phi(r) = T \exp(\delta r^{m_2}/r)$ и $\Phi(r) = S \exp(-\eta r^{m_2}/r^2)$. Описаны схемы расчета параметров потенциалов и табулированы значения m_1 и m_2 для галогенидов (до J) щелочных металлов (до Cs). Показано, что предложенные потенциалы можно вывести из уравнения Пуассона, зная эффективную ф-цию электронной плотности. Параметры потенциалов коррелируют с эффективными зарядами, эффективными межъядерными расстояниями и главными квантовыми числами образующих молекулы ионов. Для 20 указанных галогенидов с предложенными потенциалами, а также с потенциалами Геллмана и Варшни рассчитаны величины D_i , α_e , ω_e .

В. Л. Лебедев

потенц.
кривые

ф. 1978 № 11

Memorable occurrences

1978

89: 49243h On simplifying the potential for alkali halide molecules. Noor Mohammad, S. (Dep. Phys., Indian Inst. Technol., Kharagpur, India). *Physica B + C* (Amsterdam) 1978, 94(2), 281-5 (Eng). Two new anal. forms of the interaction potential of alkali halide mols. are proposed. These forms for the potential generate from a knowledge of the effective electron d. function $F(r)$ which enters the Poisson equation $\Delta^2 U = F(r)$. In each of these a new const. assumed to be characteristic of the mols. has been introduced. The consts. simply correlate with effective charge and effective distance parameters and also with the principal quantum nos. (or with the effective principal quantum nos. as in model I) of the valence electrons of the combined ions that are independent of exptl. data. Various spectroscopic consts., namely the ionic dissocn. energy D_i , the vibrational rotational coupling const. α_e , and vibrational anharmonicity/const. $\omega_e x_e$, were calcd. for these and for the Varshni and Hellmann potential functions. Comparisons of these consts. show the proposed models to be much better than the older ones.

no mem.
9-44

C. A. 1978. 89 N 6

Щелочные

галогениды

1978

12 Б28. Потенциал взаимодействия для молекул галогенидов щелочных металлов. Mohammad S. Noor. An interaction potential for alkali halide molecules. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1978, 16, № 7, 646—651 (англ.)

Исследовано применение к описанию взаимодействия в двухатомных молекулах галогенидов щел. металлов аналитич. потенциала, к-рый отличается от известного потенциала Риттнера представлением короткодействующего отталкивания выражением $S \exp(-\eta r^m) r^n$ вместо $G \exp(-br)$. В данной работе параметр n выбран равным 1,75, а значение m варьировалось в зависимости от эффективных квантовых чисел валентных электронов составляющих частиц. Для ряда галогенидов щел. металлов рассчитаны значения спектроскопич. постоянных D_e , $\alpha_e X_e$, β_e и γ_e . Отмечено, что средние погрешности воспроизведения этих величин меньше, чем при использовании потенциала Риттнера. С наибольшими ошибками определяются постоянные γ_e и β_e .

А. В. Немухин

4322

химия

с. 1949, N 12

Газосекции
переходит.
состояние

V 15 B19. Гиперполяризуемость и энергия диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов. Thakur K. P., Kant Jha Lakshmi, Singh Raj Nandan. *Hyperpolarizability and dissociation energy of alkali halide molecules.* «Nat. Acad. Sci. Lett.», 1978, 1, № 12, 450—452 (англ.)

На примере молекул галогенидов щел. металлов MX проанализирована проблема аналитич. аппроксимации энергии взаимодействия в двухатомных системах. За основу взят известный потенциал Риттнера, и для него исследовано влияние дополнительного члена (т. н. вклада гиперполяризуемости), аналитич. представление k -рого след., $-Le^2/r^{10}$, где e — электронный заряд взаимодействующих ионов M^+ и X^- , r — расстояние между ионами, а величина L выражается через поляризуемости ионов. В качестве исходной информации использованы данные о равновесных межъядерных расстояниях, силовых постоянных, коэф. ван-дер-ваальсова взаимодействия и о поляризуемостях ионов. Рассчитанные значения энергии диссоциации, найденные с учетом и без учета вклада гиперполяризуемости, сопоставлены с эксперим. данными. Сделано заключение, что влияние рассматриваемой добавки к потенциалу Риттнера мало (до 0,3% по энергии диссоциации), хотя изменение и происходит в лучшую сторону.

А. В. Номухин

(Do)

2. 1979, 115

Упоминание в литературе

1978

Комментарий

смысл.
написано

88: 198066j Clusters of alkali halide molecules. Welch, D. O.; Lazareth, O. W.; Dienes, G. J.; Hatcher, R. D. (Brookhaven Natl. Lab., Upton, N. Y.). *J. Chem. Phys.* 1978, 68(5), 2159-71 (Eng). The equil. geometry and formation energy of clusters $(MX)_n$ with $n = 1$ to 44 and the vibrational spectra of clusters with $n = 1$ to 6 for a variety of alkali halides were calcd. using a simple shell model for the interionic forces. As n increases, the deviation of the binding energy and at. vol. from that of bulk crystals approaches that given by the macroscopic surface energy and tension. The rate of convergence to this asymptotic limit is discussed. Although the vibrational spectrum converges slowly, the first moment of the spectrum converges rapidly to the bulk crystal value. Approx. anal. formulas were derived which aid in understanding the competing roles of electrostatic, repulsive, and polarization interactions in detg. the equil. surface energy and distortions in ionic clusters and microcrystals.

С.А. 1978, 88, 426

Memorandum

1979

91: 65347s Optical spectra of the alkali halide molecules.
Berry, R. Stephen (James Franck Inst., Univ. Chicago, Chicago,
IL USA). *Alkali Halide Vap.* 1979, 77-123 (Eng). Edited by
Davidovits, Paul; McFadden, David Lee. Academic: New York,
N. Y. A review with many refs.

odgaf.

(Cnearp)

C.A. 1979, 9, 18

1979

Kiura Alkali Halide Vapors.
Structure, Spectra and
Reaction Dynamics.
Ed. P. Davidovits, and
D. L. McFadden.
Acad. Press, New York, 1979

(see Newslett, 1980 n 127.)

$Al^- HF_2^-$

235189

Авт Вино С.

1979

$M^+ XHF^-$

$M = щелочн.$
 $металл$

$X = галоген$

спектр
в матрице

and J. «J. Phys. Chem.», 1979, 83, № 7, 837—844
(англ.)

Методом матричной ИК-спектроскопии исследованы анионы HF_2^- , $ClHF^-$, $BrHF^-$ и JHF^- . Пары ионов $M+HF_2^-$ и $M+XHF^-$ (M — щелочной металл) получили в матрице при сосаждении галогенидов калия или цезия и галогеноводородов, а также натрия с HF или смесью HF и F_2 . В спектрах пар ионов $M+HF_2^-$ наблюдаются полосы, проявляющие изотопич. сдвиг по водороду и отнесенные к колебаниям ν_2 и ν_3 аниона HF_2^- ($Na+HF_2^-$ — 1199, 1284 cm^{-1} , $K+HF_2^-$ — 1214, дублет 1314 и 1372 cm^{-1} , $Cs+HF_2^-$ — 1217, 1364 cm^{-1}). В спектрах систем $MF-HCl$ и $MCl-HF$ найдены четыре полосы с большим изотопич. сдвигом по водороду, отнесенные к двум типам анионов $ClHF^-$ — две

полосы в области 2500 см^{-1} , 933 и 826 см^{-1} (HCl). Предполагается, что полосы в области 2500 связаны с колебанием фтор—водород (ν_3) в F—H (тип аниона I). Полоса 933 см^{-1} интерпретируется как ν_3 аниона второго типа (II) с приблизительно метричным расположением атомов галогенов. Полоса 826 см^{-1} отнесена к деф. кол. ClHF^- (I или II). Снесение полос 2800 , 850 и 744 см^{-1} аниона BrHF^- спектрах систем MF—HBr и MBr—HF аналогично иону ClHF^- . Увеличение ν_3 BrHF^- (тип I) по сравнению с ClHF^- связывается с тем, что это колебание в BrHF^- ближе по характеру к вал. кол. фтор—водород в галогеноводороде. В спектрах систем MF—HJ и MJ=HF к иону JHF^- отнесены: дублет в области 2950 см^{-1} и полоса 763 см^{-1} (JDF^- — 2225 и 548 см^{-1}). Интерпретация полос иона JHF^- аналогична ионам ClHF^- и BrHF^- .

В. М. Ковба

Memorandum

1979

91: 65348t Microwave and radio frequency spectroscopy
of alkali halide vapors. Dyke, Thomas R. (Dep. Chem., Univ.
Oregon, Eugene, OR USA). *Alkali Halide Vap.* 1979, 124-53
(Eng). Edited by Davidovits, Paul; McFadden, David Lee.
Academic: New York, N. Y. A review with 90 refs.

M. S. Chernik

12.11.1979 GJS

Ташовский меморандум

1979

Меморандум

91: 79241q Alkali Halide Vapors: Structure, Spectra, and
Reaction Dynamics; Davidovits, P.; McFadden, D. L.;
Editors (Academic Press: New York, N. Y.). 1979, 542 pp.
(Eng).

меморандум



С.А. 1949, 21.10

Usencovskii seminar

1979

C. Zaitsev.
in Kr, Xe,
 H_3^+

91: 96772f Formation of exiplex molecules in the recombination of halide (1-) ions and charge exchange of alkali metal atoms. Grinchenko, B. I. (Inst. Vys. Temp., Moscow, USSR). Teplofiz. Vys. Temp. 1979, 17(3), 644-6 (Russ). In a continuation of previous work (G., 1978), an electron exchange mechanism for formation of RH and H_3 excimers in dense plasma contg. RH^+ , H_3^+ , X^- , and Cs atoms, where R = Kr or Xe and X = halogen, is proposed. The mechanism is based on the fact that the energy of the weakly-bound electron in X^- and alkali metal is close to the ionization potential of the lowest bound state of RH and H_3 mols.

C.A.; 1979, 91, N12

Ученый
записки

1979

Baizquez J. L.; Parr R. G.
Chem. Phys. Lett., 1979, 66(3)
419-422.

Университетское сотрудничество
и науки
Лам. науки.

См. Лам. науки. 1979, № 7.

Memorable Encounters

1979

91: 65353r Structure of alkali halides: theoretical methods.
Jordan, Kenneth D. (Dep. Eng. Appl. Sci., Yale Univ., New
Haven, CT USA). *Alkali Halide Vap.* 1979, 479-534 (Eng).
Edited by Davidovits, Paul; McFadden, David Lee. Academic:
New York, N. Y. A review with 130 refs. on model and ab initio
studies of the electronic structure of the alkali halides and their
ions.

confused,

rel. max. factor

C.A. 1979, 91, 65353r

6 Д184. Потенциалы взаимодействия между остовами в двухатомных молекулярных ионах щелочных металлов. Гетероядерные соединения. Koike F. Core-core interaction potentials of alkali diatomic molecular ions. Heteronuclear case. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 60, № 2, 271—274 (англ.)

Методом, описанным в (Koike F., Nakamura H. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 53, 31), рассчитаны потенциалы взаимодействия остов—остов в молекулярных ионах щелочных металлов MM'^+ ($M, M' = H, Li, Na, K, Rb, Cs$). Уточнена ф-ла для расчета поляризационного вклада. В графич. форме представлены результаты расчетов короткодействующих отталкивательных потенциалов.

О. В. Сизова

Учен.
 Заочн.

1979

Ли' М.М.

CINDAS Rept 55.

Корр.
 автор.

Purdue Univ., 1979, 148 pp.

(из CINDAS Rept 1979).

Ученые записки

1979

91: 65349u Photoelectron spectroscopy of alkali halide vapors. Berkowitz, J. (Argonne Natl. Lab., Argonne, IL USA). *Alkali Halide Vap.* 1979, 155-88 (Eng). Edited by Davidovits, Paul; McFadden, David Lee. Academic: New York, N. Y. A review with 66 refs.

0030p

(примеч. к п. 0030p)

Р.Д. 1979, 91, N 8

1949.

91: 65351p Chemiluminescence in gas phase alkali halide systems. McFadden, David L. (Dep. Chem., Boston Coll., Chestnut Hill, MA USA). *Alkali Halide Vap.* 1979, 361-8^o (Eng).. Edited by Davidovits, Paul; McFadden, David Lee. Academic: New York, N. Y. A review with 118 refs.

ВЗР (земельное)

P.A. 1979, 118

Latour. ref. 100000. 10/10/1979

91: 63039u Improved interaction potential for alkali halide molecules. Mohammad, S. Noor (Dep. Phys., Indian Inst. Technol., Kharagpur, 721302 India). *Int. J. Quantum Chem.* 1979, 15(6), 769-82 (Eng). An improved interaction potential for diat. alkali halide mols. is presented. This potential, in addn. to similar attraction terms as in the Rittner potential, includes a new exponential for the short-range repulsion. The const. m in the exponential can be expressed in terms of the Rittner potential parameters. The new potential is also correlated with different properties, e.g., effective charges, effective radii,

effective principal quantum nos., of the combining ions. Various spectroscopic consts, i.e., ionic dissocn. energy D_i , vibrational coupling const. α_e , vibrational anharmonicity const $\omega_e x_e$, as well as 2 second-order spectroscopic consts. γ_e and β_e were calcd. for this and for the Rittner potential. The new potential gives better agreement with exptl. data than the Rittner potential.



C. A. 1979, 9/1/78

Memorandum

1979

91: 65352q Alkali halide shock tube studies. Mandl, A.
(Avco Everett Res. Lab., Inc., Everett, MA USA). *Alkali Halide*
Vap. 1979, 389-413 (Eng). Edited by Davidovits, Paul;
McFadden, David Lee. Academic: New York, N. Y. A review
with 41 refs.

unpublished
6 Y.T.

C.A. 1979, 9, 1, 18

1) 9 Д152. Корреляция порядок связи — энергия диссоциации для галогенидов элементов групп IA и IIIA. Bond order-dissociation energy correlation for halides of groups I-A & III-A elements. Pande A. K., Shukla A. R., Ram R. S. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1979, 17, № 6, 401—403 (англ.)

(90) Исследуется корреляция энергий диссоциации для галогенидов элементов групп IA и IIIA с предлагаемой в качестве порядка связи величиной $g/(1/2r_e)^2$, где r_e — длина связи M — галоген и g — порядок связи по Парру (см. Borkman R. F., Parr R. C. «J. Chem. Phys.», 1969, 50, 58). Отмечено, что при использовании g корреляции получаются плохими, тогда как для новой величины они лучше. Корреляции получаются параболическими (разные для разных элементов), а в ряде случаев (хлориды, бромиды и йодиды щелочных металлов, кроме лития) — линейными. В. Л. Лебедев

Calculation of I & U_A 2/2/79

1979

91:181832v Bond order-dissociation energy correlation for halides of Groups I-A and III-A elements. Pande, A. K.; Shukla, A. R.; Ram, R. S. (Dep. Phys., Banaras Hindu Univ., Varanasi, 221 005 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1979, 17(6), 401-3 (Eng). The bond orders (q) were correlated with dissoen. energy for various halides of Groups IA and IIIA elements. The quantity $q/(0.5 r_d)^2$ is a more realistic representation of bond order and its variation with dissoen. energy is linear in some halides and quadratic in others.

(Do)

C.H. 1979, 94, 222

Ученые записки

1979

90: 177401r Study of the geometric structure, force field, and vibrational spectra of inorganic molecule using an ion

model. I. M_2X_2 molecules (M = lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium; X = fluorine, chlorine, bromine, iodine). Solomonik, V. G.; Krasnov, K. S. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). Zh. Fiz. Khim. 1979, 53(2), 284-9 (Russ). In the frame of the polarized ion model, calcns. were conducted of equil. configuration, bond energy, force field coeff. and frequency of normal vibration of alkali halide dimer mols. All examd. mols. possess flat, rhombic equil. configuration (D_{2h} symmetry). The results agree with exptl. work and that calcd. by other authors.

Сингуляр.
напряжения
 D_2

Статья у Магараева

47

CA 1979, 90 N22

Memorandum
no 946

1979

Su T. A. R.; Riley S. J.

J. Chem. Phys., 1979

71, 3194 -

Alkali halide photoprecursor
spectra. I Alkali iodide bond
energies and  excited state
symmetries at 266 nm.

21 Б108. Точное определение энергии диссоциации галогенидов щелочных металлов. Veen N. J. A. van, Vries M. S. De, Vries A. E. De. Accurate determination of the dissociation energies of alkali halides. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 64, № 2, 213—215 (англ.)

Проанализирован фотофрагментационный метод определения энергии диссоциации двухатомных молекул, содержащих атомы щел. металлов, основанный на фотофрагментации молекул лазерным излучением и определении кинетич. энергии фрагментов времяпролетным методом. Показано, что точность метода превышает более, чем в пять раз точность др. методов определения энергии диссоциации. Проведено сопоставление энергий диссоциации нек-рых галогенидов щел. металлов, определенных методами термохим. расчета, пламенной фотометрии, атомной флюоресценции, сходимости полос и фотофрагментации.

Е. Николаев

(Do)

Х. 1979, 121

Щелочные галогениды

1979

16 Б188. , Оптические спектры молекул галогенидов щелочных металлов. Berry R. S. Optical spectra of the alkali halide molecules. «Alkali. Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 77—123 (англ.)

Обзор. Дана классификация электронных состояний молекул галогенидов и гидридов щел. металлов. Рассмотрены: основное электронное состояние молекул (энергии диссоциации, колебательные спектры в газ. фазе и в матрице, значения частот колебаний и постоянных ангармоничности); оптич. спектры (спектры фотодиссоциации, спектры флуоресценции, спектры поглощения, электронные переходы, кривые потенциальной энергии молекул); возбуждение молекул электронным ударом. Библ. 157. В. М. Ковба

Обзор
З.А. Сост.В.М.

С.М. у Рязанова

Q.1981.N16

Щелочные галогениды

1979

19-Б154. Фотоэлектронная спектроскопия паров га-

логенидов щелочных металлов. Berkowitz J. Photoelectron spectroscopy of alkali halide vapors. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, гл. 5, 155—188 (англ.)

фотоэлектронная
спектроскопия

Обзор, посвященный рассмотрению современного состояния в области исследований галогенидов щелочных металлов MX (M — металл, X — галоген) методом фотоэлектронной спектроскопии. Перечислены и обсуждены нек-рые наиболее общие методы интерпретации фотоэлектронных спектров (ФЭС): применение теоремы Купменса; отнесение полос по виду их колебательной структуры с фотоионизацией связывающих, разрыхляющих или несвязывающих МО, использование аналогий в ФЭС для гомологичных групп молекул, например,

X. 1981, N 19

НХ, X_2 , МХ и MX_3 . Описаны основные эксперим. методы получения ФЭС для паров МХ. Рассмотрено большое кол-во теор. и эксперим. данных, а также возможные причины нек-рых противоречий в данных, полученных различными авторами. Подробно обсуждены справедливость описания МХ в виде ионной структуры $M^+—X^-$ и результаты расчетов различных св-в МХ (энергий диссоциации, частот колебаний, P_t ионизации) на основе простой электростатич. модели. Приведены результаты применения такой же ионной модели для описания характеристик больших кластеров, состоящих из МХ: димеров и кристаллов. Кроме того, кратко обсуждены данные исследований паров МХ методом фотоионизац. масс-спектрокопии. Библ. 65.

О. А. Басченко

16 Б1065. Исследования с возбужденными атомами щелочных металлов, образованными при фотодиссоциации галогенидов щелочных металлов: «сверхщелочные» атомы. Bersohn R. Studies of excited alkali atoms produced by photodissociation of alkali halides: superalkali atoms. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 345—360 (англ.)

Обзор

Обзор работ, посвященных исследованию фотодиссоциации солей MX (M — атом щел. металла, X — атома галогена) и втор. процессов с участием электронно-возбужденного атома $X^*(^2P)$. В связи с высокой реакц. способностью X^* , обусловленной малой величиной потенциала ионизации 1-го возбужденного состояния (сравнимой или меньше величины электронного сродства многих молекул), эти атомы названы «сверхщел.». Обсуж-

дается механизм фотодиссоциации MX (природа прямого процесса с участием разрыхляющего верхнего электронного состояния MX^* , угловое распределение и состояние продуктов фотодиссоциации), распределение по энергии возникающих атомов M^* и возможности исследования зависимости эффективности втор. процессов от скорости M^* при варьировании длины волны фотодиссоциирующего света. Рассмотрены эксперим. данные о сечениях тушения резонансных состояний Cs , Rb , Na и K при столкновениях с химически-инертными и химически активными молекулами. Обсуждаются простые модели тушения (прямой механизм и механизм образования комплекса), предсказывающие отриц. энергетич. зависимость сечения тушения. Кратко рассмотрены особенности тушения высших возбужденных состояний M^{**} .
Библ. 72. Е. Е. Никитин

Маслов
Галогениды

1979

16 Б1064. Сечения реакций атомов щелочных металлов с молекулами галогенов. Davidovits P. Cross sections for the reactions of alkali atoms with halogen molecules. «Alka Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 331—344 (англ.)

Обзор результатов по измерению полных сечений р-ции и констант скоростей процессов $M + X_2 \rightarrow MX + X$ (M — атома щел. металла K, Na, Rb, Cs, X_2 молекула галогена J_2 , Br_2 , Cl_2). Обсуждается метод диффузионных пламен, метод молек. пучков (измерение сечений р-ции и восстановление сечений р-ции по искажениям сечений упругого рассеяния) и метод инициирования указанных р-ций фотодиссоциацией паров солей в атмосфере молекул X_2 . Все методы дают близкие сечения, к-рые варьируют в интервале от 100 до 200 Å² в зависимости от пары реагентов (наименьшее сечение для р-ции Li с J_2 , наибольшее — для р-ции Cs с Br_2). Эксперим. величины сечений удовлетворительно согласуются с рассчитанными на основе модели гарпунирования. Кратко обсуждается зависимость сечений от скорости и проявление эффекта предв. (до гарпунирования) растяжения связи X—X в величине полного сечения р-ции. Библ. 52.

Е. Е. Никитин

2.1981. N16

Щелочные
галогениды

16 B294. Микроволновая и радиочастотная спектроскопия паров щелочногалогидных соединений. Dyke T. R. Microwave and radio-frequency spectroscopy of alkali halide vapors. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 125—153 (англ.); 1979

М. В. Скляр

Обзор

Обзор эксперим. работ по МВ- и РЧ-спектроскопии паров щелочногалогидных соединений, выполненных вплоть до конца 1976 г. Рассматриваемые эксперим. методы включают МВ-абсорбц. спектроскопию с высокотрными ячейками, молек. пучки с использованием магнитного и электрич. резонансов, а также штарковскую и зеемановскую спектроскопию. В основе теор. анализа вращательных спектров высокого разрешения используется решение Дэнхема для двухатомных молекул. Отмечена уникальность эксперим. данных, получаемых при анализе спектров паров щелочногалогидных соединений, как в отношении точности, так и в отношении полноты информации. Данные включают точные межъядерные расстояния, колебательные частоты, постоянные потенциальной ф-ции, электрич. дипольные моменты, параметры ядерного сверхтонкого взаимодействия, магнитные св-ва и данные по электронной структуре молекул. Набор параметров позволяет осуществлять проверку различных теор. моделей. Ионная модель обеспечивает

2.1981. N 16

удовлетворительное согласие эксперим. и расчетных данных, за исключением нек-рых количеств. расхождений при расчете градиентов поля у ядер галогенов. Расчет из начальных принципов, выполненный для нескольких щелочногалогенидных соединений, приводит к хорошему согласию эксперим. и расчетных данных. Библ. 90. С. М.

Щелочные галогениды

1979

16 Б1060. Модели реакций для систем с участием галогенидов щелочных металлов. Gislason E. A. Reaction models for alkali halide systems. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 415—440 (англ.)

Обзор существующих представлений о механизмах гарпунных р-ций типа $M + X_2 \rightarrow MX + X$ при низких (тер-

мич.) энергиях. Первым этапом этой р-ции служит перезарядка $M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$, затем отриц. ион X_2^- диссоциирует в поле положит. заряда M^+ , и рекомбинация M^+ и X приводит к образованию ионной молекулы MX (M — атом щел. металла, X — атом галогена). Сече-

обзор



2.1981. N/6

ние r -ции определяется расстоянием R , на к-ром пересекается начальный (ковалентный) и конечный (ионный) термы, $R = e^2 / (I_M - A_{X_2})$, где I_M — потенциал ионизации атома M , A_{X_2} — электронное сродство молекулы X_2 . Основная трудность в моделировании указанной r -ции и оценке сечения заключается в выборе величины A , к-рая, как показывает сравнение теории с экспериментом, лежит в пределах от вертикального электронного сродства до адиабатич. С этой точки зрения рассмотрены различные формулировки модели и дано описание r -ции как неадиабатич. процесса, протекающего по системе вибронных неадиабатич. термов. В каждой точке пересечения вычисляется взаимодействие, пропорциональное обменному интегралу $M-X$ и перекрыванию колебательных функций молекулы X_2 и иона X_2^- . Максим. вероятность перехода определяет эффективное межатомное расстояние в X_2 , по к-рому восстанавливается электронное сродство, и затем расстояние гарпунирования R . Кратко обсуждаются распределения возникающих молекул X_2 по колебательным состояниям. Библи. 80.

Е. Е. Никитин

17 Б142. Получение и детектирование паров щелочно-галогидных соединений. Greene E. F. Production and detection of alkali halide vapors. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 33—76 (англ.)

Обзор. Рассмотрены вопросы выбора конструкц. материалов для изготовления источников паров щелочно-галогидных соединений (ЩГС) способы получения паров в пламенах, замкнутых ячейках, ударных трубах; способы формирования молек. пучков эффузионного и газодинамич. типа. Рассмотрены способы измерения кинетич. энергии молекул ЩГС и угловых распределений при их рассеянии, распределений по внутренним степеням свободы, и способы получения молекул в заданных состояниях. Рассмотрены методы детектирования молекул ЩГС: поверхн. ионизацией, ионизацией электронным ударом, хим. ионизацией, а также с помощью болометров и оптич. методами. Рассмотрены также способы получения атомов и ионов галогенов и щел. металлов из ЩГС. Библ. 109. Е. Николаев

обзор

X. 1981 N 17

Щелочные
галогениды

1979

16 Б1062. Реакционное рассеяние атомов щелочных металлов и галогенидов щелочных металлов при термических энергиях. Herm R. R. Reactive scattering of alkali atoms and alkali halides at thermal energies. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 189—253 (англ.)

Обзор работ по исследованию р-ций в молек. пучках атомов щел. металлов (М) и галидов атомов щел. металлов МХ (Х — атом галогена). Дано общее описание экспериментов с молек. пучками, характеристика источников реагентов и методы детектирования. Обсуждаются основные особенности динамики рассеяния — распределение продуктов по углам и энергиям, зависимость вероятности р-ции от квантового состояния реагентов, распределение энергии по квантовым состояниям продуктов. Дано подробное обсуждение результатов исследования след. систем: колебательное возбуждение без р-ции в системах МХ при столкнове-

обзор

2.1981. №16

ниях MX с M или атомами второй группы, р-ции $\text{MX} + \text{M}'\text{X}'$, $\text{MM}' + \text{X}'\text{X}$, р-ции атомов M при столкновениях с различными гомоядерными и гетероядерными молекулами $\text{X}'\text{X}''$, сравнительная характеристика этих р-ций с процессами столкновений атомов второй группы с $\text{X}'\text{X}''$, р-ции атомов с молекулами RX (R — углеводородный радикал) р-ции M с HX , р-ции димеров M_2 с MX .
Библ. 300.

Е. Е. Никитин

18 Б51. Структура галогенидов щелочных металлов. Теоретические методы. Jordan Kenneth D. Structure of alkali halides: theoretical methods. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 479—534 (англ.)

Обзор современных теор. результатов по строению молекул галогенидов щел. металлов. Рассмотрены след. вопросы. Аппроксимация потенциальных кривых и ф-ций дипольного момента основных состояний двухатомных молекул ф-циями типа Риттнера, потенциалами Саймонса — Парра — Финлана, Данхэма и т. д., аппроксимантами Падэ. Применение методов электронного газа для расчетов св-в молекул. Анализ современных неэмпирич. расчетов, включая методы ССП МО ЛКАО, КВ, валентных схем. Применение псевдопотенциальных моделей. Св-ва катионов, анионов и димеров. Библ. 130. А. В. Немухин

Щелочные
галоиды

16 Б1066. Классические траекторные исследования динамики столкновений галогенидов щелочных металлов. Kwei G. H. Classical trajectory studies of alkali halide collision dynamics. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 441—477 (англ.) 1979

Обзор

Обзор теор. работ по исследованию динамики неупругих столкновений и р-ций, в к-рых участвуют галиды щел. металлов. Дан общий обзор методов расчета и современного состояния теории в отношении Пв потенциальной энергии, описаны методы траекторных расчетов, отнесения конечных состояний и учета неадиабатич. переходов. Обсуждаются основные особенности динамики след. р-ций: $M + CH_3J \rightarrow MJ + CH_3$ (пример рикошетного процесса, M — атом щел. металла), $M + X'X'' \rightarrow MX' + X''$ (пример срывного процесса, X' и X'' одинаковые или различные атомы галогена), $M + M'X \rightarrow M'X + M$ (пример р-ций, описываемых статистич. моделью и протекающих через образование промежут. комплекса), $MX + M'X' \rightarrow$

с. 1981. N 16

→ $M'X + MX'$ (пример р-ций, протекающих через образование долгоживущего комплекса, но не описываемых статистич. приближением). Кратко обсуждается информация о динамике, получаемая из сравнения эксперим. и теор. углового распределений и различных корреляц. функций. Библ. 170.

Е. Е. Никитин

16 Б1061. Образование ионных пар. Los J., Kleyn A. W. Ion-pair formation. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 275—330 (англ.)

Обзор работ, посвященных исследованию образования ионных пар в процессе столкновения атома щел. металла M с молекулой галогена $X'X''$ при электрон-вольтовых энергиях. Описаны особенности неупругого рассеяния M на атоме X в рамках механизма электронного гарпуна. Для систем $M+X_2$ подробно описаны основные св-ва ковалентной и ионной Пв потенциальной энергии и проанализированы особенности адиабатич. и неадиабатич. динамики атомов. Св-ва системы $M+X+X$ коррелированы со св-вами свободной молекулы X_2 , ионы X_2^- , атома M и иона M^+ , подробно обсуждаются теор. и полуэмпирич. результаты вычисления матричного элемента взаимодействия между ковалентным и ионным термами. Обсуждаются основные особенности двойных дифференциальных сечений (по углу рассеяния

обзор

ионные
пары

2.193/1/6

и энергии) образования ионов $M^+ - X^-$ и $M^+ - X_2^-$ в рамках адиабатич. и диабатич. моделей. Для широкого класса р-ций полное сечение перестройки сталкивающихся частиц уменьшается при увеличении относит. энергии от $200 - 300 \text{ \AA}^2$ (энергия 10^{-1} эВ) до $100 \text{ \AA}^2$ (энергия 10^3 эВ), причем вблизи энергии порога образования ионов сечение р-ции обмена $M + X_2 \rightarrow MX + X$ очень быстро обращается в нуль. Кратко обсуждается проявление возбужденных состояний системы $M - X - X$ на эффективность образования ионов. Библ. 100. Е. Н.

16 Б1059. Исследование галогенидов щелочных металлов в ударных трубах. Мандт А. Alkali halide shock tube studies. (Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.) New York e. a., 1979, 389—413 (англ.)

Обзор исследований по диссоциации молекул MX (M — атом щел. металла, X — атом галогена) в ударных трубах. Описана эксперим. методика, включающая испарение частиц MX за фронтом ударной волны, детектирование газовой компоненты MX по поглощению, определение кинетики появления ионов M^+ по спектрам свободно-связанного переходов электронов в поле ионов M^+ и ионов X^- по спектрам фотоотщепления электрона от X^- , детектирования появления нейтр. атомов M по спектрам поглощения и (в нек-рых случаях) испускания. Отмечается, что в зависимости от расстояния пересечения ионного и ковалентного терма молекулы MX , к-рое для различных пар $\text{M}+\text{X}$ варьирует от 11,7 ат. ед (для $\text{Li}+\text{J}$) до 97 ат. ед (для $\text{Cs}+\text{Cl}$)

обзор

(в уд. трубах)

основными продуктами диссоциации могут быть либо ионы, либо нейтр. атомы. Подробно обсуждаются эксперим. данные по спектрам поглощения солей Cs и по сечениям фотоотщепления электронов от F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Обсуждаются также результаты измерений констант скоростей втор. процессов с участием ионов X^- : столкновительное отщепление электрона для различных атомов и молекул, а также ассоциативное отщепление, сопровождающее р-ции иона F^- . Библ. 50. Е. Е. Никитин

Хемилюминесценция

1979

Щел. металлы

№ 67

галогены

17 Б1207. Хемилюминесценция в газофазных реакциях щелочных металлов и галогидсодержащих соединений. McFadden David L. Chemiluminescence in gas phase alkali halide systems. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 361—388 (англ.)

Обзор. Рассмотрены след. вопросы: электронное и колебательное возбуждение в р-циях щел. металлов с молекулами галогенов (один из наиболее изученных случаев хемилюминесценции), р-ции щел. металлов с неорг. и орг. галогенсодержащими соединениями, в том числе в присутствии третьих частиц, напр., O_2 , N_2O , CO , алканы, H_2 , N_2 , или др. галогенсодержащих соединений. Подчеркивается, что изучение данных р-ций, особенно методом молек. пучков, дает важную и ценную кинетич., спектроскопич. и термхим. информацию. Библ. 120. Р. В.

X. 1981 N 17

Исследования галогенидов

1919

16 Б1063. Межмолекулярные потенциалы и процессы обмена энергий между галогенидами щелочных металлов и другими газами. Wharton L. Intermolecular potentials and energy exchange processes between alkali halides and other gases. «Alkali Halide Vapors. Struct., Spectra and React. Dyn.» New York e. a., 1979, 255—273 (англ.).

Обзор

Обзорная статья по исследованию упругого и неупругого рассеяния молекул MX (M — атом щел. металла, X — атом галогена) на атомах и молекулах. Обсуждаются эксперименты по рассеянию пучков MX на неполярных (I), полярных (II) и квадрупольных (III) мишенях. Измерения энергетич. зависимости полного сечения и осцилляц. зависимости дифференциального сечения для I дают информацию о дальнедействующей части потенциала и глубине потенциальной ямы, а измерения сечений рассеяния поляризованных молекул

2.1981. N16

МХ позволяют определить параметры анизотропии даль-
нодействующей, а иногда короткодействующей частей
потенциала. Процессы с участием П рассматриваются
в связи с влиянием диполь-дипольного взаимодействия
и его усреднения при различных т-рах сталкивающихся
молекул. Динамика столкновений на мишенях Ш обсуж-
дается очень кратко. Для ряда молекул МХ обсуждают-
ся результаты экспериментов по измерениям неупругих
сечений процессов, отвечающих вращательному и коле-
бательному возбуждению МХ. Библ. 53. Е. Е. Никитин

Memorable meeting

1980

92: 101664z Resonance Raman and ultraviolet absorption spectra of the triiodide ion produced by alkali iodide-iodine argon matrix reactions. Andrews, Lester; Prochaska, Eleanor S.; Loewenschuss, Aharon (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *Inorg. Chem.* 1980, 19(2), 463-5 (Eng). Matrix reactions of alkali iodide and I₂ mols. were performed to produce the M⁺I₃⁻ species for spectroscopic comparison to triiodide ion soln. data. Strong UV absorptions at 287 and 355 nm and a strong resonance Raman fundamental at $113 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ with 5 overtones are in excellent agreement with previous soln. spectra. The salt-mol. reaction technique produces new M⁺X₃⁻ species, which are clearly representative of the polyhalide ion itself.

J.

U. K. Chaudhary

P. A. 1980. 92 N/2

Ученые из-за границы

1980

94:74046g Laser Raman matrix isolation spectroscopy. Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). C. R. - Conf. Int. Spectrosc. Raman, 7th 1980, 160-1 (Eng). Edited by Murphy, W. F. NRCC: Ottawa, Can. Laser-Raman matrix-isolation spectroscopy is described, and examples of alkali dihalide resonance Raman spectra and alkali trihalide Raman spectra are discussed. The use of laser photolysis to produce new free radical species is also described.

лазер раман
матрично-
изоляция.
спектроскопия

© A. 1981. 94 N10

Ученые записки

1980

№ 94: 71936m Study of dipole-dipole van der Waals interaction in alkali halides. Chaturvedi, B. R.; Tiwari, M. M.; Pandey, R. P. (Dep. Chem., Univ. Allahabad, Allahabad, India). *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* 1980, 3(4), 111-14 (Eng). Dipole-dipole van der Waals consts. and interaction energies of alkali metal halides were calcd. by using literature optical data. The values of van der Waals consts. are somewhat larger compared to the other calcd. data. It is claimed that the present values are more accurate than previous values.

по методу
Вандер Ваальса
взаимоу.

С. А. 1981. 94, № 3

1980

Щелочные

галогениды

10 БЗ31. Эффективные ионные радиусы щелочных и галогенидных ионов. Pauling By Linus. Soft-sphere ionic radii for alkali and halogenide ions. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1980, № 4, 645 (англ.)

ионные
радиусы

Предложенная ранее (Holbrook J. B. и др., «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1978, 1631) система эффективных ионных радиусов (ЭИР) основанная на ур-нии $d^k = M^k + X^k$, где d — межатомное расстояние, M и X — ЭИР катиона и аниона, $k = 5/3$, и обеспечивающая средн. для 17 структур галогенидов щел. металлов расхождение (Δd) между d (изм.) и d (выч.) в 0,0024 А, критикуется автором, как не имеющая физ. смысла (все 4 иона X меньше изоэлектронных M) и теор. обоснования (в CsF расстояние Cs—Cs 4,27 А на 20% меньше удвоенного радиуса Cs^+ : $2 \times 2,676$ А). Система ЭИР и кристаллохим. ионных радиусов (КИР), предложенная автором в 1928 г., имеет разумное теор. обоснование. Хотя КИР и дают для щел. галогенидов $\Delta d = 0,065$ А, однако учет двойного отталкивания в системе ЭИР приводит к $\Delta d = 0,0011$ А — лучшему значению, чем в системе Холбрука.

П. А. Сандомирский

X. 1981. N 10

Защита диссертации
Алимов

1980

93: 13397e An alternative derivation of the simple relation between melting point and interionic distance of alkali halides. Kanno, Hitoshi (Meisei Univ., Tokyo, Japan). Res. Bull. Meisei Univ., Phys. Sci. Eng. 1980, 16, 47-51 (Eng). By using a simplified form of the Gibbs free energy, an alternative method is given for the derivation of this simple relation. The Lindemann criterion for melting is the key to the validity of the relation.

T_m ; of

CA 1980 93 42

Удельные
галогеиды

1980

3 Б78. Относительно энергии связи, энергии диссоциации и сродства к электрону молекул галогенидов щелочных металлов, рассчитанных с обобщенным парным потенциалом. Pandey J. D., Pandey R. P. On generalised pair potential-binding energy, dissociation energy and electron affinity of alkali halide molecules. «J. Indian Chem. Soc.», 1980, 57, № 7, 722—723 (англ.)

Исследована применимость обобщенного парного потенциала Вудкока $U(R) = AR^{-m} \exp[-B(R^n - 1)] - R^{-1}$ (R — межъядерное расстояние, A , B , m , n — параметры) для аппроксимации потенциальных кривых галогенидов щел. металлов. Используя обычные условия на потенциальную функцию в точке минимума, получены явные выражения для энергии связи $D_i = -U(R_e)$ и энергии диссоциации $D_e = E - I + D_i$ двухатомной молекулы, где E — сродство к электрону атома галогена, а I — потенциал ионизации атома щел. металла. Найдено, что расхождение между вычисл. значениями D_i и соотв.щими, эксперим. данными $\leq 7,9\%$ для всей совокупности молекул галогенидов щел. металлов. Погрешность при воспроизведении D_e составляет 13,8%.

А. В. Немухин

Эн. связи,
 D_0 ; A_e ;

X. 1981 N3

Ученые *газогенные* 1980
ЗД839. Хемилюминесценция галогенидов щелочных металлов: исследование флукуационных полос в реакциях атомов Li, Na, K и Cl, Br, J. Alkali-halide chemiluminescence: studies on the fluctuation bands from some alkali (Li, Na, K)-halogen (Cl, Br, J)-reactions. Roeder M. «Z. Naturforsch.», 1980, A35, № 9, 955—959 (англ.)

Спектр
Хемилюм.

В области 420—740 нм получены спектры хемилюминесценции галогенидов щелочных металлов, образующихся при рассеянии пучков атомов M ($M = \text{Li, Na и K}$) на газовых мишенях X_2 ($X_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2 \text{ и } \text{J}_2$). Давление паров галогенов в зоне реакций варьировалось в пределах $(0,1—10 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.})$. В результате сравнения полученных спектров со спектроскопич. информацией о галогенидах щелочных металлов, накопленной к настоящему времени, удалось зарегистрировать хемилюминесценцию и идентифицировать полосы, соответствующие реакциям: $M_2 + X_2 \rightarrow MX^* + MX$ во всех случаях, кроме $M = \text{Li, X} = \text{Cl, Br, J}$. Спектры идентифицированы в рамках модели Ландау—Зенера. Результаты работы хорошо согласуются с данными, полученными для галогенидов щелочных металлов различными спектроскопич. методами. Библ. 24. М. Т.

ф. 1981 № 3

§ 5 Б1003. Хемилюминесценция при взаимодействии щелочных металлов с галогенами. Изучение флуктуационных полос при некоторых реакциях щелочных металлов (Li, Na, K) с галогенами (Cl, Br, J). Roesder M. Alkali-halide chemiluminescence: studies on the fluctuation bands from some alkali (Li, Na, K)-halogen (Cl, Br, I)-reactions. «Z. Naturforsch.», 1980, A35, № 9, 955—959 (англ.)

спектр
Хл

Изучены спектры хемилюминесценции (Хл), возникающей в результате р-ции $M_2 + X_2 \rightarrow MX^* + MX$ ($M = K, Na$; $X = Cl, Br, J, MX^*$) электронно-возбужденная молекула соли). Спектры Хл наблюдались при пропускании пучка атомов металлов через газ при давл. от 10^{-4} мм (режим однократных столкновений) 10^{-2} мм и регистрировались с помощью 1-метрового сканирующего монохроматора. Обнаружено, что «флуктуац.» полосы Хл молекул MX имеют различные максимумы интенсивности 500 нм для KCl , 470 нм для KBr , и 520 нм для KJ .

2.1981. №5

Отмечено, что интенсивность полос Хл и, следовательно, общее число наблюдаемых полос возрастает с увеличением мол. веса излучающей молекулы. Наблюдалось 63 полосы для KCl, 53 для KBr и 43 для KJ. Указано, что р-ции атомов Na с J₂ и Li с Cl₂, Br₂ и J₂ не дают существенной молек. Хл. Полученные результаты рассмотрены в рамках формализма Ландау — Зинера для модели гарпунирования. Показано, что эта модель позволяет объяснить убывание интенсивности Хл в ряду KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, и ее отсутствие для NaI и р-ций с участием лития.

С. Г. Ческис

дан

2

Reference Zandbergen

1980

93: 101776h Electronic polarizabilities, ionic radii, and repulsive potential parameters for diatomic alkali halide molecules. Shanker, Jai; Agrawal, H. B. (Dep. Phys., Agra Coll., Agra, 282002 India). *Can. J. Phys.* 1980, 58(7), 950-6 (Eng). The electronic polarizabilities of diat. alkali halide mols. calcd. by using the Seitz-Ruffa energy level anal. agree closely with those recently estd. by P. Brumer and M. Karplus (1973) by utilizing the exchange perturbation theory. A test of the polarizabilities is presented by calcg. the mol. properties like dipole moments. Ionic radii for alkali and halogen ions appropriate to diat. mols. are detd. by using the relation between size and effective nuclear charges. The radii thus evaluated are nearly additive and reproduce the internuclear distances within about ± 0.10 Å for all the alkali halide mols. except for RbF and CsF. An anal. of interaction energies in alkali halide mols. is presented by adopting 2 potential forms for the repulsive energy showing, resp., the inverse power dependence and exponential dependence on internuclear distance. The additivity of repulsive potential parameters is discussed in the light of recent investigation. The results for the mol. consts. obtained from the exponential form are in much better agreement with expt. than those estd. from the inverse power form.

numerous.
p. 545

C.A. 1980.
93 n 10

1 Д213. Электронные поляризуемости, ионные радиусы и параметры отталкивательных потенциалов для галогенидов щелочных металлов. Electronic polarizabilities, ionic radii, and repulsive potential parameters for diatomic alkali halide molecules. Shanker Jai, Agrawal H. B. «Can. J. Phys.», 1980, 58, № 7, 950—956 (англ.; рез. франц.)

С помощью анализа энергетич. уровней ионов методом Зейтца—Руффа рассчитаны электронные поляризуемости (ЭП) ионов в двухатомных щелочно-галогидных молекулах. Показано, что ЭП щелочных ионов больше, а галогидных ионов меньше соответствующих значений для ионов в свободном состоянии. Использование новых ЭП и вариация метода Слэтера—Кирквуда существенно увеличивает значение ван-дер-ваальсова диполь-дипольного взаимодействия по сравнению с вычислением этой величины по Ф-ле Лондона. Этот ре-

4.1981 N 1

зультат находится в соответствии с рядом исследований щелочно-галогидных кристаллов. В качестве проверки правильности полученных ЭП рассчитаны значения дипольных моментов для всех щелочно-галогидных молекул. Полученные величины хорошо согласуются с результатами экспериментов. Рассчитаны спектроскопические постоянные ($\omega_e x_e$ и α_e) и энергии связи в представлении отталкивательного потенциала в экспоненциальной форме и в виде разложения по обратным степеням межатомного расстояния. Экспоненциальное представление найдено более удовлетворительным. Для щелочных и галогидных ионов отдельно рассчитаны величины ионных радиусов. С точностью $\pm 0,10$ Å их сумма дает величину межатомного для всех молекул за исключением RbF и CsF.

Библ. 44. А. В. Гольцов

Ионные
радиусы

1 Б105. Электронные поляризуемости, ионные радиусы и параметры потенциала отталкивания для двухатомных молекул галогенидов щелочных металлов. Shanker Jai, Agrawal H. B. Electronic polarizabilities, ionic radii, and repulsive potential parameters for diatomic alkali halide molecules. «Can. J. Phys.», 1980, 58, № 7, 950—956 (англ.)

1980

ионные
радиусы,
эл. поляри-
зуемость.

В рамках метода Зейтца—Рафа рассчитаны электронные поляризуемости (α) ионов щел. металлов (M) и галогенов (X) в двухатомных молекулах галогенидов щел. металлов. Результаты расчета сопоставляются со значениями α_M и α_X , полученными с использованием теории возмущений. Вычисленные на основе α_M и α_X значения дипольных моментов молекул (μ_{MX}) гораздо лучше согласуются с эксперим. величинами, чем μ_{MX} , рассчитанные в приближении точечных ионов или в рамках модели Риттнера. Оценены ван-дер-ваальсовские диполь-дипольные энергии (W_{dd}) молекул с использованием интерполяц. схемы, основанной на вариационном приближении Слейтера—Кирквуда. Значения W_{dd} оказались по абс. величине значительно больше, чем рассчитанные ранее по ф-ле Лондона. Для оценки вкладов отталкивательного взаимодействия использовались две

X. 1980 л 1

модели потенциала — $B(r) = A_1 \exp(-r/\rho)$ (I) и $B(r) = A_2 r^{-n}$ (II) Приведены значения r_0 , силовых постоянных k и n и рассчитанных параметров потенциалов ρ и n . Величины энергий связи, ангармоничностей и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, вычисленные с использованием (I), лучше согласуются с эксперим. данными. Величины найденных ионных радиусов ($r_{\pm}$) (в А): $\text{Li}^+ - 0,485$, $\text{Na}^+ - 0,787$, $\text{K}^+ - 1,133$, $\text{Rb}^+ - 1,272$, $\text{Cs}^+ - 1,455$, $\text{F}^- - 1,139$, $\text{Cl}^- - 1,534$, $\text{Br}^- - 1,673$, $\text{J}^- - 1,860$. Отмечается, что суммы $r_+ + r_-$ в пределах 0,10 А согласуются с эксперим. межъядерными расстояниями в молекулах (за исключением RbF и CsF , где разница составляет 0,2—0,3 А). Указывается, что параметры потенциала отталкивания подчиняются правилу аддитивности, т. е. $\rho = \rho_+ + \rho_-$ и $n = n_+ + n_-$ (согласно правилу Паулинга $n_+ = n_-$). Приведены значения ρ_+ , ρ_- , n_+ , n_- .

В. М. Ковба

1980

Щелочные

галогениды

12 Б56. Теория межъионных сил в молекулах галогенидов щелочных металлов. Shanker Jai, Agrawal H. B., Agrawal G. G. Theory of interionic forces in alkali halide molecules. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 8, 4056—4060 (англ.)

наращение
связанных

состояний

С использованием парного потенциала взаимодействия Ритнера рассчитаны параметры связанных состояний молекул галогенидов щел. металлов. Исследовано влияние кулоновского вклада в потенциал Ритнера на поляризуемости ионов, составляющих молекулу. Поляризуемости изолированных ионов, использовавшиеся ранее в модели Ритнера, заменены на вклады от молек. поляризуемостей. Рассчитаны энергии дальнего действия взаимодействия по ф-ле Слейтера—Кирквуда. Вычислены энергии связи, дипольные моменты и спектроскопич. постоянные для 20 галогенидов щел. металлов.

А. В. Немухин

ж. 1981. N 12

Wheathill 225985v

1980

93: 225985v Theory of interionic forces in alkali halide molecules. Shanker, Jai; Agrawal, H. B.; Agrawal, G. G. (Dep. Phys., Agra Coll., Agra, 282002 India). *J. Chem. Phys.* 1980, 73(8), 4056-60 (Eng). A modified treatment of the interionic forces for alkali halide mols. is presented within the framework of E. S. Rittner's (1951) model. The electronic polarizabilities of ions in the mol. state are calcd. using an energy level anal. The free ion polarizabilities of ions in the mol. state are calcd. using an energy level anal. The free ion polarizabilities used in Rittner's model are replaced by the mol. state polarizabilities. The contributions arising from the van der Waals interactions and the mutual polarization of ions are recalcd. Values of the dipole moment, the binding energy, and the rotational and vibrational consts. are estd. for twenty alkali halides using two alternative potential form for the repulsion energy. The results are discussed in the light of exptl. data.

(M. 12, 1980)

C. A. 1980. 23, N24

94: 23762e Mass spectrometry and vaporization of sodium, potassium and copper(I) cyanides and the sodium cyanide-potassium cyanide system. Skudlarski, Krzysztof; Miller, Mirosław (Inst. Inorg. Chem. Metall. Rare Elem., Tech. Univ. Wrocław, Wrocław, Pol.). *Adv. Mass Spectrom.* 1980, 8A, 433-44 (Eng). Na and K cyanides sublime without decompn. in the form of monomers and dimers, in the range of temps. ~100 K below their m.ps., similarly to the alkali metal halides. The degree of polymn. of the vapors for both groups of compds. increases for a given anion with decreasing cation radius. In the mass spectra of the alkali metal halides and cyanides, ions M^+ , MX^+ , M_2X^+ , and $M_3X_2^+$ (where X = halogen atom or CN, M = alkali-metal atom) were found. The KCN/NaCN system vaporizes mainly as KCN(g) at 770 K over almost the entire compn. range. Further, NaCN, $Na_2(CN)_2$, $K_2(CN)_2$ and $NaK(CN)_2$ mols. were also present in the vapors. At 770 K the solid soln. exhibits properties of a regular soln. with a pos. deviation from Raoult's law for the components. The decompn. process with liberation of gaseous cyanogen as well as metallic copper is basic in the Cu(I) cyanide system at 570-740 K. The degree of polymn. for CuCN vapors is >1 for the Cu halides. The CuCN/KCN system vaporizes mostly as KCN(g) and $K_2(CN)_2(g)$. The decompn. rate of CuCN in its alloy with KCN is considerably smaller than that for the pure salt.

масс-
сепаратор,

C.A. 1981
94 N 4

MX

1981

M = Li, Na,
K, Rb, Cs

X = F, Cl,
Br, I

/ 96: 74936p Statistical theory and ionic model for alkali metal halide molecules. Baba, A. (Inst. Theor. Phys., Kossuth Lajos Univ., H-4010 Debrecen, Hung.). *Acta Phys. Chim. Debrecina* 1981, 23, 23-37 (Eng). For calcg. the equil. internuclear distances (R) and dissociation energies (D) of the MX mols. [$M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$], a model is given in which are used (a) the interionic potential given by P. Gombas (1934-5, 1949); and (b) various types of available 1-electron wave functions for obtaining the electron densities (ρ) of the M^+ and X^- ions. It is assumed that no rearrangement or distortion of ρ of the sep'd. ions occurs when the ions are brought together. The calcd. R and D values agree satisfactorily with the existing exptl. data. The values of the diamagnetic susceptibilities and polarizabilities of the M^+ and X^- ions calcd. with model agreed with the available exptl. values.

(Ze, Do) meop. pacren ●
C.A. 1982, 96, N/10.

Галогениды
щелочных
металлов

1981

Д 146. Изучение молекул галогенидов щелочных металлов на основе статистической теории и ионной модели. Statistical theory and ionic model for alkali halide molecules. Bába A. «Acta Univ. Debrecen. Ser. phys. et chim.», 1980 (1981), 23, № 1, 23—37 (англ.; рез. венг., рус.)

Изучена простая модель, с помощью которой вычисляются равновесное расстояние ядер и энергия диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов. Распределения плотности электронов ионов вычислены из волн. ф-ций, построенных в виде определителей из одно-электронных волн. ф-ций. Расчеты проведены с помощью волн. ф-ций типа Слэтера (S), Ангуса (SA), Бэрнса (SB), и Клементи—Роегги (CR), а также водородоподобных ф-ций типа Бэрнса (HB). Резюме

Ge, Do, kv. ma
расчет.

ф. 1982, 18, № 4.

щелочные
галогениды

18 Б52. Потенциальные поверхности ионных состояний MX_2 . (М — щелочной металл, Х — галоген). Воронин А. И., Ошеров В. И., Полуянов Л. В. «Теор. и эксперим. химия», 1981, 17, № 2, 241—246

Обсуждена основанная на методе двухатомных фрагментов в молекулах процедура построения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) ионных систем $M^+X_2^-$, где М — атом щел. металла, Х — атом галогена. При задании набора многоатомных базисных ф-ций состояний симметрии $2A'$ MX_2 учтены волновые ф-ции M^+ (в состоянии $1S$), $X(2P)$ и $X^-(1S)$, что приводит к вековой задаче 4-го порядка. Для аналитич. вычисления собственных значений применен метод квазидиагонализации энергетич. матрицы. Выписаны явные выражения для энергий ионных ППЭ через энергии двухатомных составляющих фрагментов. Для системы LiF_2 проведены численные расчеты нек-рых сечений ППЭ. Записаны неравенства, к-рым удовлетворяют энергии всех 4 состояний LiF_2 . Отмечено, что случаи псевдопересечения отсутствуют. Показано, что использование феноменологич. термов в приближении «суммы парных взаимодействий с переключением» приводит, вообще говоря, к ненадежным результатам.

А. В. Немухин

потенциальные
поверхности
ионных
соединений

ж 1981 N 18

MX_2

1981

M - щелоч.
металл

X - галоген

(потенц.
поверхн.)

95:13151m Potential surfaces of MX_2 ionic states (M = alkali metal, X = halide). Voronin, A. I.; Osherov, V. I.; Poluyanov, L. V. (Inst. Khim. Fiz., Chernogolovka, USSR). *Teor. Eksp. Khim.* 1981, 17(2), 241-6 (Russ). Simple anal. equations of the 4th-order of approxn. were derived for calcg. the potential surfaces of ionic states of MX_2 . The ionic cross sections of the potential surfaces of LiF_2 are discussed. The results suggest stability of an isolated LiF_2 mol.

C.A. 1981, 95, N2.

Usheroville canorepuegic

1981

94: 183701n Improved van der Waals potentials for alkali halide crystals. Boswarva, I. M.; Murthy, C. S. N. (Dep. Phys., Univ. West Indies, Mona, Jamaica 7). *J. Phys. Chem. Solids* 1981, 42(2), 109-13 (Eng). Improved values of the van

nomelles
bauger
baanca

der Waals energy coeffs. are presented for 16 alkali metal halides using the polarizabilities of S. A. Jaswal and T. P. Sharma (1973) and 3 alternative values of the effective no. of electrons for each ion. The statistical method of calcg. interionic potentials is used to obtain the correlation energy at small interionic sepns. and the values are scaled to fit the van der Waals energy at large sepn. The resultant correlation energy as a function of interionic sepn. is fitted to both a cubic polynomial and a cr^{-6} analytic form. The extent to which the van der Waals interactions are quenched by ionic overlap is derived and contrasted with the work of C. R. A. Catlow et al. (1977).

C.A. 1981, 94, N22

$(MX)_n$

M - все металлы

X - галогены

ИК спектры
в матрицах

1981

Martin T. P.

Int. J. Quantum
Chem., 1981, 19, N 6,
1099 - 1103.

(сер. A_{g_n} ; III) -

MX (крусм.)

0111/3419

1981

96: 41307f An extended interionic potential for alkali metal halides. Murti, Y. V. G. S.; Selvarajan, T. V. (Dep. Phys., Indian Inst. Technol., Madras, 600 036 India). *Phys. Status Solidi B* 1981, 108(2), 315-22 (Eng). A ten-parameter interionic potential for the alkali halide crystals of rock-salt structure was developed within the framework of the shell model for ionic crystals. The anal. form of the proposed short-range interaction potential is suggested by the coupled Drude oscillator model for unlike ion pairs. The four like ion parameters were detd. by recourse to the Thomas-Fermi electron-gas model. The unlike ion repulsion parameters were fixed by the requirement of consistency with the equil. lattice const. as well as with the dielec. data as in the shell model. The resulting van der Waals coeffs. are generally large for both cations and anions. The effect of input data on the constructed potentials was studied.

меалон-
ний номет-
уаа

M-иселотт.
металл
X-заполн.

C. A. 1982, 96, N6.

1981

Известные металлы
(заполнить)

MX

M-извест.
металл;

X-заполнить

/95: 121443s. Binding energy of diatomic molecules using screened Coulomb potential function. Puri, Usha (Dep. Phys., S. M. Coll., Bhagalpur, 812 001 India). *Proc. Indian Natl. Sci. Acad., Part A* 1981, 47(2), 248-52 (Eng). A screened Coulomb interaction potential function was used to study the binding energy of twenty alkali halides and twelve heavy metal halides. The results are compared with the exptl. values and other theor. results.

(Жирные шрифты)

C.A. 1981, 95, N14.

Система

$M-X_2$,

M-щелочной
металл

X-галоген
(потенц. поверх.)

СР. 1982,
18, N1.

1981

1 Д165. Полуэмпирическая поверхность потенциальной энергии для реакции атомов щелочных металлов с молекулами галогенов. Semiempirical potential surfaces for the alkali-halogen molecule reactions. Zeigler Y., Shapiro M. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 3, 1170—1178 (англ.)

Полуэмпирическим методом валентных схем рассчитаны поверхности потенц. энергии (ППЭ) для реакций атомов щелочных металлов Li, Na, K, Rb с молекулами галогенов F_2, Cl_2, Br_2, I_2 . Метод состоит из следующих этапов. В выбранном ограниченном базисе (здесь рассматриваются одна ковалентная и две ионные структуры) строится матрица гамильтониана. Затем в приближении Малликена и точечного заряда для кулоновского взаимодействия рассчитываются матричные элементы взаимодействия. Сведения о взаимодействии остовов при этом извлекаются из сравнения рассчитанных и эксперим. потенц. кривых нижних состоя-

Сил. Огенькина

ний фрагментов. Т. обр., метод отличается от известного в литературе метода двухатомных комплексов в молекуле тем, что в нем используются сведения только о нижних состояниях фрагментов. ППЭ в асимптотич. пределах поэтому сходятся к значениям, определяемым эксперим. величинами потенциалов ионизации атомов щелочных металлов, сродством к электрону атомов и молекул галоидов, а также известными потенц. кривыми молекул X_2 и отрицат. ионов X_2^- . Для системы $Li-F_2$ найдено хорошее согласие с результатами расчета методом валентных схем с учетом большого числа конфигураций. ППЭ всех рассмотренных систем имеют потенц. яму и барьер во входном канале (за исключением систем, содержащих F_2) в Т-образной геометрич. конфигурации комплекса. Высота барьера оказывается минимальной в линейной геометрии.

А. А. Зембеков

РАС
ТРИ

Записки
из области
металлов

От - 15543

1981

8 Б158. Свойства галогенидов щелочных металлов в газообразном состоянии. Properties of alkali halides in the gaseous states. Hasan M. M., Pathak A. N., Thakur K. P. «Indian J. Phys.», 1981, B55, № 3, 187—194 (англ.)

Вычислены энергии связи (D_i), энергии диссоциации (D_e), молек. постоянные B_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e , D_e , постоянная центробежного искажения молекул галогенидов щел. металлов. Авторы исходили из модели межionного потенциала Гелмана вида $V(r) = e^2/r^2 + P'/r \exp(-\lambda' r)$ и использовали процедуру расчета молек. параметров описанную в работе «Phil. Mag.», 1967, 16, 1299. Результаты расчета сопоставлены с имеющимися эксперим. данными.

В. М. Ковба

D_i , D_e ,
м.п.,

расчет

Х. 1983, 19, № 8.

Записки
Щелочных
металлов

1981

3 Д139. Вычисление молекулярных констант некоторых димеров галогенидов щелочных металлов методом кинетических констант. Molecular constants of some alkali metal halide dimers by kinetic constants method. Manivannan G., Sengodan V., Srinivasa-charya K. G. «Z. Naturforsch.», 1981, A36, № 9, 975—979 (англ.)

Методом кинетич. констант вычислены силовые постоянные, средние амплитуды колебаний, постоянные корнюлисова взаимодействия и центробежного искажения 9 димеров галогенидов щелочных металлов типа M_2X_2 . М. Р. Алиев

расчет И. П.

ф. 1982, 18, № 3.

Ал. Ормискал

LiX

1981

Neuert H.

~~Atv~~

X = Zinn. (Zinn).

Z. Naturforsch.,
1981, A36, N 5, 524 -
- 540.

(спектр
элементар.
реакции)

die Zinnverbindungen



(Cell. Li_2 ; III).

Галогениды
щелочных
металлов

(мономер,
димер и три-
мер)

фотоиониз.
и фотоэлектр.
спектроскопия
(обзор)

Х. 1984, 19, №9

1982

9 Б1089. Фотоионизация и фотоэлектронная спектроскопия мономеров, димеров и тримеров галогенидов щелочных металлов. Photoionization and photoelectron spectroscopy of alkali halide monomers, dimers, and trimers. Berkowitz J., Batson C. H., Goodman G. L. «Metal Bond. and Interact. High Temp. Syst. Emphasis Alkali Metals. Symp. 181st Meet. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, March 31—Apr. 3, 1981». Washington, D. C., 1982, 275—299 (англ.)

Обзор эксперим. и теор. исследований фотоионизац. процессов в мономере, димере и тримере галогенидов щел. металлов (I). Обсуждены результаты измерений фотоэлектронных спектров I. Данные эксперим. исследований интерпретированы на основании результатов расчетов электронного строения I методами Хартри-Фока, Х α -РВ и в рамках ионной модели. Для димеров Li₂X₂ установлены существенно большие пороги ионизации, чем для мономеров. Адиабатич. потенциалы

ионизации I определялись с помощью фотоионизац. масс-спектрометрии. Приведены результаты масс-спектрометрич. исследований зависимости потенциалов ионизации от размеров кластера при переходе от мономера к тримеру Li_3Cl_3 . Обсуждены причины низкой стабильности ионов M_2X_2^+ и M_3X_3^+ по сравнению с M_2X^+ и M_3X_2^+ . Стабильность соединений типа M_nX_m^+ сопоставлена с их геометрич. структурами. Библ. 31.

И. А. Тополь



Заголовок

1982

Узеловых
Меманов

номер.

параметры

96: 91995z Empirical potential parameters for alkali [metal] halide molecules and crystals, hydrogen halide molecules, alkali metal dimers, and hydrogen and halogen molecules. Gowda, B. Thimme; Benson, Sidney W. (Hydrocarbon Res. Inst., Univ. South. California, Los Angeles, CA 90007 USA). *J. Phys. Chem.* 1982, 86(5), 847-57 (Eng). Empirical potential parameters were computed for the title diat. mols. by using an ionic Rittner potential with dispersion (R^{-6}) and exponential repulsion contributions. To est. the repulsion and dispersion consts., exptl. data on the bond energies, the equil. distances, and the spectroscopic frequencies (force consts.) were used. The polarizabilities used were computed from the exptl. detd. dipole moments. Significant contributions from the dispersion terms are found to the dissocn. energy. The potential parameters of alkali halide mols. were used to predict the interionic distances and lattice energies for alkali halide crystals. The agreement between the predicted and exptl. values is reasonably good. The repulsive and dispersive parameters have been employed to describe gas-phase hydration energies of alkali metal cations and halide anions with good results.

C.A. 1982,
96, N12.

Расчет
двухатомных
галогенидов

1982

12 Д62. Расчет свойств двухатомных молекул галогенидов щелочных металлов. Evaluation of molecular properties of diatomic alkali halides. Gupta Raj K., Kaur A. J., Bakhshi P. S., Shanker J. «Indian J. Phys.», 1982, В56, № 6, 344—352 (англ.)

Рассчитываются константы колебательно-вращательной связи, колебательной аугармоничности и другие спектроскопич. константы более высокого порядка (β_e , γ_e) 20 двухатомных галогенидов щелочных металлов молекул. Взаимодействие ионов описывается потенциалом $\phi(r) = -Z^2 e^2 r^{-1} + Br^{-1} \exp(-r/\rho)$, где Z характеризует эффекты поляризации и ковалентной связи. Параметры Z , B , ρ определялись из условия равновесия, а также из эксперим. значений частоты колебаний и энергии связи. Рассчитываемые константы выражались через производные (от второй по пятую) потенциала $\phi(r)$. Найденные значения молекулярных констант значительно ближе к экспериментальным, чем полученные в работе (Hasan M. M. et al. «Ind. J. Phys.», 1981, В55, 187).

В. С. Виноградов

расчет М.А.

фр. 1983, 18, N 12

Лаборатория химической
мемории

1982

99: 79177p Evaluation of molecular properties of diatomic alkali halides. Gupta, Raj K.; Kaur, A. J.; Bakhshi, P. S.; Shanker, J. (Dep. Phys., Agra Coll., Agra, 282 002 India). *Indian J. Phys., B* 1982, 56B(6), 344-52 (Eng). Values of rotation-vibration coupling const. α_e , vibrational anharmonicity const. $\omega_e x_e$ and higher order mol. spectroscopic consts. β_e and γ_e of diat. alkali halides were calcd. using the Hellmann potential. The results obtained are in much better agreement with the corresponding exptl. data than those obtained by M. M. Hasan et al. (1981).

(M.N.)

C.A. 1983, 99, N10

Занежити изворних
сумама

1982

99: I1072v Molecular properties of alkali halide diatomics in the $v = 0-2,5$ vibrational states. Islam, A. K. M. A. (Dep. Phys., Al-Fateh Univ., Tripoli, Libya). *J. Bangladesh Acad. Sci.* 1982, 6(1-2), 25-32 (Eng). The mol. dipole moments of MF ($M = \text{Li, Rb}$), MCl ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$), MBr ($M = \text{Na, K}$), and NaI in the ground and various excited vibrational states, and the Stark-effect parameters and vibrational transition energies of ^7LiF were calcd., in agreement with the existing exptl. data, by using the polarized-ion model of E. S. Rittner (1951) and new calcns. of the mol. polarizabilities.

(1/1, paciem)

C.A. 1983, 89, ~2

Талоченко Jordan K.D., Kurd ¹⁹⁸²
целостное
металлов. Metal Bond and Intercat
High Temp. Syst. Emphasis
теоретический. Alkali Metals. Symp. 181 Meet.
распределен Amer. Chem. Soc., Atlanta,
структур, Ga, March 31-Apr. 3, 1981.
энергии Washington, D.C., 1982, 377-
связи, -393.
металл.
реакции. (ср. $\text{Li} \dots \text{OH}_2$; III)

Галогениды
щелочных
металлов

От. 15042

1982

1 Б83. Модель взаимодействующих точечных диполей для расчета поляризуемости ионных молекул, применение к молекулам галогенидов щелочных металлов: и таллия. Коновалов С. П., Соломоник В. Г. «Ж. структур. химии», 1982, 23, № 4, 90—95

Предложена модификация модели взаимодействующих точечных диполей, пригодная для расчета поляризуемости молекул с высокой полярностью хим. связи. Рассчитаны поляризуемости мономерных и димерных молекул галогенидов щел. металлов и таллия. Результаты модельных расчетов хорошо согласуются с имеющимися в лит-ре эксперимент. данными и расчетами неэмпирич. методом ССП. Резюме.

расчет
поляризуемо-
сти

Галогениды Тl

X. 1983, 19, N1.

Галогениды
и щелочных
металлов

От. 15042

1982

12 Д348. Модель взаимодействующих точечных диполей для расчета поляризуемости ионных молекул. Применение к молекулам галогенидов щелочных металлов и таллия. Коновалов С. П., Соломо-
ник В. Г. «Ж. структур. химии», 1982, 23, № 4, 90—95

Предложена модификация модели взаимодействующих точечных диполей, пригодная для расчета поляризуемости молекул с высокой полярностью химич. связи. Рассчитаны поляризуемости мономерных и димерных молекул галогенидов щелочных металлов и таллия. Резюме.

расчет
поляризуем.

(4) ¹⁸ Галогениды ТВ

ор. 1982, 18, N 12

Галогениды
щелочных
металлов

1982

12 Д49. Новые функции потенциальной энергии для молекул галогенидов щелочных металлов. New potential energy function for alkali halide molecules. Sandwar B. B., Sinha A. K., Thakur Lambodar. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1982, 20, № 11, 891—894 (англ.)

Предложен новый вид потенц. ф-ции для молекул галогенидов щелочных металлов: $V(R) = -e^2/R + P \log(1 + pR^{-n})$, где $n=12$, а постоянные P и p определяются равновесным расстоянием R_e и силовой константой k_e . Предложенное выражение обеспечивает более точное (в среднем до 4%) вычисление энергии связи, вращательных и колебательных констант, чем выражения, использовавшиеся ранее. Указано, что дальнейшее увеличение показателя n свыше 12 не улучшает точности определения указанных параметров.

Г. А.



(Критика потерь
энергии,
метод расчета
м.п.)

ф. 1983, 18, N 12

Галогениды
щелочных
металлов

1982

24 Б90. Новая функция потенциальной энергии для галогенидов щелочных металлов. New potential energy function for alkali halide molecules. Sandwar B. B., Sinha A. K., Thakur Lambodar. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1982, 20, № 11, 891—894 (англ.)

Для аппроксимации потенциальных функций галогенидов щел. металлов MX , где $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ и $X=F, Cl, Br, I$, предложено выражение $\varphi(r) = -e^2/r + P \lg(1 + pr^{-12})$. Параметры P и p для каждой молекулы выбраны так, чтобы воспроизводились эксперим. значения равновесного межъядерного расстояния $r=r_e$ и силовой постоянной. С предложенными потенциалами вычислены энергии диссоциации, постоянные колебательно-вращательного взаимодействия α_e и постоянные ангармоничности $\omega_e x_e$. Полученные спектроскопич. постоянные сопоставлены с эксперим. данными и с результатами, вычисл. при использовании др. логарифмич. форм аппроксимации потенциальной функции. Среднее

расчет м.п.,
потенц. ф-ции

Л. 1983, 19, № 24

отклонение энергий диссоциации от эксперим. значений
составило 4%. А. А. Сафонов



Заповедь
Исследования
Мемант

1982

, 98: 114121u New potential energy function for alkali halide molecules. Sandwar, B. B.; Sinha, A. K.; Thakur, Lambodar (Post-Grad. Dep. Chem., Bhagalpur Univ., Bhagalpur, 812 007 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1982, 20(11), 891-4 (Eng). A new potential energy function $\varphi(r)$ for computing the ionic binding energy (D_i), rotational const. (α_e), and vibrational const. ($\omega_e x_e$) of alkali halide mols. (with sepn. r) is proposed $\varphi(r) = -e^2/r + P \log(1 + pr^{-12})$ (e = charge on electron) where the parameters P and p are evaluated by imposing the equil. and force-const. conditions. The proposed relation yields better values for binding energies of alkali halide mols. than the previously reported logarithmic form of potential models. The values for α_e and $\omega_e x_e$ are also comparable to the values obtained by previous workers.

(номенк.)
98-114)

©. A. 1983, 98, N 14

Галогениды щелочных металлов

1982

2 Д68. Молекулярные спектроскопические постоянные высоких порядков и производные дипольного момента для двухатомных галогенидов щелочных металлов. Higher order molecular spectroscopic constants and dipole moment derivatives for diatomic alkali halides. Shanker J., Agrawal H. B. «Can. J. Phys.», 1982, 60, № 8, 1187—1192 (англ.; рез. фр.)

Проведен расчет молекулярных спектроскопич. постоянных высоких порядков γ_e и ρ_e , а также производных дипольного момента для всех двухатомных галогенидов щелочных металлов. Недостаток, связанный с использованием свободных поляризуемостей в потенциале Риттнера, устраняется введением значений поляризуемости, полученных на основе анализа уровней энергии молекулы, разработанного Зейтцем и Руффом (Ruffa A. R. «Phys. Rev.», 1963, 130, 1412). При расчетах используются три формы отталкивательной части потенциала Риттнера: Борна — Майера, Гельмана и Борна — Ланде. Полученные результаты сравниваются с известными эксперим. данными и результатами квантовых расчетов. Обсуждается применимость различных форм потенциала отталкивания. А. А. Зембеков

М.П.

Фр. 1983, 18,
N 2

2x amonire

zanoreuizh.

Uselovskix

Метанов

(M.N.)

1982

97: 171448j Higher order molecular spectroscopic constants and dipole moment derivatives for diatomic alkali halides. Shanker, J.; Agrawal, H. B. (Phys. Dep., Agra Coll., Agra, 282002 India). *Can. J. Phys.* 1982, 60(8), 1187-92 (Eng). Higher-order mol. spectroscopic consts. γ_c and β_c are calcd. for diat. alkali halide mols. using new polarizabilities derived recently (S., et al., 1980) from the Seitz-Ruffa (SR) energy level anal. The results for 20 alkali halide diat. mols. are obtained using the Rittner potential and 3 forms of repulsion, viz. the Born-Mayer, Hellmann, and the Born-Lande repulsion form. The dependence of the dipole moment on the vibrational quantum no. is studied by evaluating the 1st- and higher-order derivs. of dipole moment using the SR energy level anal. The results obtained are discussed and compared with the available exptl. data as well as with quantum-mech. results obtained by R. L. Matcha (1970).

C. A. 1982, 97, N 20.

Записки
Исследования
меморио

[Om. 17287]

1982

ф-ил
помещ.
Журнал,
и.п.

Sinha A.K., Thakur L.,
Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1982, 20,
N11, 891-894.

M^+X^-

1983

M - щелочной металл

X - галоген

J11 B836. Взаимная нейтрализация и тримолекулярная рекомбинация ионов щелочного металла и галогена в отработанных газах пламени. Mutual neutralization and ter-molecular recombination between alkali metal and halogen ions in burnt flame gases. Bates D. R. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 95, № 1, 1—4 (англ.)

Методом Монте-Карло проведен расчет коэф. взаимной нейтр-ции и тримол. рекомбинации для различных пар ионов щелочной металл — галогид (Li^+J^- , Na^+J^- , Li^+Br^- , Na^+Br^- , Li^+Cl^- , Na^+Cl^- , K^+J^- , Rb^+J^- , K^+Br^- , Cs^+J^- , Rb^+Br^-) в смеси отработанных газов пламени. Расчет опирается на эксперим. данные, полученные в работе [N. A. Burdett, A. N. Hayhurst, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A290 (1979) 209]. Результаты проведенного расчета сильно расходятся с эксперим. данными. Обсуждаются возможные источники расхождений, причина к-рых, по мнению автора, лежит в некорректном проведении эксперимента, в частности, в отсутствие измерений абс. значений конц-ий ионов. М. И. Поволоцкая.

X. 1983, 19, N11

2nd am. znanost (Om. 16775) 1983
Uzior. znanost

98: 224411w Evaluation of the spectroscopic constants of the modified Rittner potential by the Simon-Parr-Finlan Technique. Ghodgaonkar, A. M.; Ramani, K.; Prabhavalkar, P. D. (West. Reg. Instrum. Cent., Univ. Bombay, Bombay, 400 098 India). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1983, 29(5), 445-9 (Eng). A crit. examn. is shown of the modified Rittner potential by use of the Simon-Parr-Finlan (SPF) (1973) technique, including contributions from the polarizability of ions and the van der Waals term. An equation was developed for the SPF consts., which are related to spectroscopic consts. and the polarizability of the constituent ions. The anal. indicates excellent agreement for the dissoci. energies of 20 alkali halides with available exptl. data. Theor. values are given of the SPF coeffs. Y_{20} and Y_{11} for the 20 alkali halides; these also compare favorably with exptl. data.

Do, M. N.,
no mexus.

φ-ue

C. A. 1983, 98, N 26.

1983

 $(MX)_2$

Al-uzavork.
 memann
 X-zavork.
 neopen-pacnet
 empykt. u
 zepremuk.

C.A. 1983,
 89, 12

'99: 11151v Structure and energetics of alkali metal halide dimer molecules. Gowda, B. Thimme; Benson, Sidney W. (Dep. Chem., Univ. South. California, Los Angeles, CA 90089 USA). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1983, 79(5), 663-75 (Eng). The energetics and geometries were computed for alkali metal halide dimer mols. using parameters for alkali halide diat. mols. (monomers) obtained by fitting the potential functions to the exptl. data on bond disson. energies, equil. interionic distances, vibrational frequencies, and dipole moments. The potential function used was the ionic Rittner model as applied to the dimer mols., including the Coulombic, polarization, repulsion, and dispersion energy terms. The Rittner model gives results which agree with expt. and other calcs. without altering the model or the input parameters. This success in duplicating the energetics and geometries of the dimers with a simple potential indicates that exptl. origin and consistency are more important than the presumed phys. significance of the potential. The anion-cation sepns. in the dimers are $\sim 0.2-0.3$ Å bigger than in the monomers and $0.2-0.3$ Å smaller than in the corresponding alkali halide crystals. For larger alkali metal halides the overall potential is almost equal to the Coulombic term as the other terms cancel each other out. The potential parameters derived from the scattering expts. and other sources are not successful in reproducing the dimer potentials and the related equil. geometries.

1983

 $(MX)_2$ $M = Li, Na, K,$
 Rb, Cs $X = F, Cl, Br, I$ расчет
геометр.,
структурн.
DE, м.п.;

X. 1983, 19, N 21

21 Б81. Строение и энергетика димеров молекул галогенидов щелочных металлов. Structure and energetics of alkali-metal halide dimer molecules. Thimme Gowda B., Benson Sidney W. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1983, Pt 2, 79, № 5, 663—675 (англ.)

Проведены расчеты равновесной геометрии и энергий взаимодействия димеров $(MX)_2$, образованных из молекул галогенидов щел. металлов ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$; $X = F, Cl, Br, I$), с использованием потенциала Риттнера, включающего взаимодействия ион — ион, ион — диполь, диполь — диполь, короткодействующее отталкивание по экспоненциальному закону и ван-дер-ваальсово притяжение. Параметры потенциала определены путем сопоставления с экспериментом энергий диссоциации, равновесных расстояний, колебательных частот и дипольных моментов молекул MX . Конфигурация димера выбрана в виде ромба с чередующимися ионами M^+ и X^- . Рассчитанные в рамках модельного потенциала характеристики димеров хорошо согласуют-

ся с экспериментом. Равновесные расстояния между катионом и анионом в $(MX)_2$ на $\sim 0,2-0,3$ Å больше, чем в MX и на $\sim 0,2-0,3$ Å короче, чем в соотв-щих ионных кристаллах. Показано, что учет в потенциале отталкивания взаимодействий катион — катион и анион — анион оказывает пренебрежимо малый эффект на геометрию и энергетику димеров (исключая Li_2F_2). Сделано предсказание, что ионные триплеты MXM^+ и XMX^+ должны иметь нелинейную структуру. Э. Герман

Галогениды
щелочных
металлов

перех. потенц.
Жезин

1983

Л 11 Б4026. Поверхности потенциальной энергии и некоторые проблемы превращения энергии при молекулярных столкновениях. Potential energy surfaces and some problems of energy conversion in molecular collisions. Zülicke Lutz. «Energy Storage and Redistribution. Mol. Proc. 2 Workshops: Mol. Struct., Rigidity, and Energy Surfaces; Energy Scrambl. Mol.: How Stationary are Intern. States, Biologfeld, 23 June—1 July, 1980». New York; London, 1983, 357—373 (англ.)

Обсуждаются общие вопросы корреляции детальных сечений неупругих молек. столкновений и атомной перегруппировки в системе трех атомов с особенностями Пв потенциальной энергии. В кач-ве примера рассмотрены гарпунные р-ции ($M + X_2 \rightarrow MX + X$, $M^+ + MX^-$, $M^+ + X^- + X$, M — атом щел. металла, X — атом галогена), и процессы неадиабатич. дезактивации колебательных состояний двухатомной молекулы при переходе колебательной энергии в энергию спин-орбитального взаимодействия атомного партнера. Е. Е. Никитин

X. 1984, 19, 11

Диперг заповедств

1984

Изд. сема

100: 215921v Measurements of the electric dipole polarizabilities of the alkali halide dimers. Kremens, R.; Bederson, B.; Jaduszliwer, B.; Stockdale, J.; Tino, A. (Dep. Phys., New York Univ., New York, NY 10003 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(8), 3580-5 (Eng). Measurements were made of the av. elec. dipole polarizabilities of five alkali halide dimers. A combined monomer-dimer mol.-beam deflection pattern in an inhomogeneous elec. field was subjected to an appropriate computational anal. to ext. the polarizabilities. A simple combination of bond and effective ionic models to est. the polarizabilities gave reasonably good agreement with the measured values. The values (in units of 10^{-24} cm³) are: (KF)₂, 25.3 ± 3.2 ; (KCl)₂, 28.6 ± 3.0 ; (RbCl)₂, 43.4 ± 4.2 ; (CsCl)₂, 36.6 ± 5.0 ; and (CsF)₂, 21.2 ± 2.6 .

(м. номер -
границы)

C.A. 1984, 100, N26

Кластеры
галогенидов
щелочных
металлов

1984

10 Б1116. Электронные, колебательные и структурные свойства кластеров галогенидов щелочных металлов. Electronic, vibrational and structural properties of alkali halide clusters. Martin T. P. «Physica», 1984, BC 127, № 1—3: Proc. 4 Gen. Conf. Condensed Matter Div. EPS, The Hague, 19—22 March, 1984, 214—218. (англ.)

✓ Обзор исследований кластеров галогенидов щел. металлов. Приведены основные соотношения для расчета равновесных конфигураций, вертикальных Пт ионизации и частот колебаний кластеров галогенидов щелочных металлов в рамках ионной модели. Проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными. Расчеты полной энергии предсказывают существование чрезвычайно устойчивых кластеров, дающих пики с большой интенсивностью в масс-спектрах. Библ. 18. Д. В. Чеховской

Х. 1985, 19, № 10

Классификация
заполнено

1984

102: 86559y Electronic, vibrational and structural properties of alkali halide clusters. Martin, T. P. (Max-Planck-Inst. Festkoerperforsch., 7000 Stuttgart, 80 Fed. Rep. Ger.). *Physica B+C* (Amsterdam) 1984, 127(1-3), 214-18 (Eng). Recent work on the properties of alkali halide clusters is reviewed with 18 refs. Total energy calcns. predict the existence of unusually stable clusters which show up strongly in mass spectra. The ionization energies and vibrational frequencies of alkali halide clusters are also discussed.

(обзор, структура,
I, Vi)

C. A. 1985, 102, N 10

MX

1984

M-извл. мемори

X-запросы

100: 127169a New potential energy function for alkali halide molecules. Yadav, R. B.; Thakur, K. C. (Dep. Phys., S.D. (P.G.) Coll., Muzaffarnagar, 251001 India). *Solid State Commun.* 1984, 49(4), 377-80 (Eng). A new repulsive term in the ionic interaction potential for computing the lattice energy, the rotational const. (α_0), and the vibrational const. ($\omega_3 x_3$) of alkali halide mols. was proposed as $\Psi(r) = A/r^n e^{-r/\lambda}$, which apart from being generalized, dimensionally homogeneous, and phys. sound, yields better values for lattice energy, α_0 and $\omega_3 x_3$ than previously reported model potentials.

Ковале
(номериз.)
Ф-иле

C.A. 1984, 100, N16

$(MX)_n$; $Dm \cdot 23899.8''$

1985

$M(MX)_n^+$

$n=1-18$

Dieffenbach Z., Mar-
tin T.P.,

M-изменен.
металл

X-галоген

(теор. расчет)

J. Chem. Phys., 1985,

83,  N9, 4585-4590.

$M + Br_2$ (Om. 31130) 1985

$M^+ + Br_2^-$ Goldfield E.M., Bista-
son E.A. et al.,

$M = Li, Na,$
 $K, Rb, Cs.$ J. Chem. Phys., 1985,
82, N7,

Simple semi ● empirical po-
tential energy surfaces for

the reaction of alkali metal
atoms with the bromine
molecule.

Галогениды
щелочных
металлов

1985

7 Б1115. Потенциальные функции для молекул галогенидов щелочных металлов. Potential functions for alkali halide molecules. Gowda B. Thimma, Sherigara B. S., Benson Sidney W. «J. Comput. Chem.», 1985, 6, № 2, 93—107 (англ.)

В рамках ионной и упрощенной модели Ритнера рассчитаны отталкивательный и дисперсионный параметры потенциала взаимодействия ионов щелочного металла и галогена. Используются эксперим. данные энергий связывания, равновесных межатомных расстояний, колебат. частот и дипольных моментов. Рассчитанные параметры потенциальной функции использованы для предсказания энергетики и геометрии димерных молекул галогенидов щел. металлов.

Л. Г. Горб

расчет М.П.,
Д.И., геом., спектр.

Х. 1986, 19, № 7.

Галогениды
щелочных
металлов

1985

9 Б1237. ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щелочных металлов. Хохряков А. А., Хайменов А. П. «Высокотемператур. физ. химия и электрохимия. Тез. докл. 4 Урал. конф., Пермь, 30—31 окт., 1985. Ч. 1». Свердловск, 1985, 91—92
На высокотемпературной оптич. установке зарегистрированы ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щел. металлов в диапазоне частот $4000-250\text{ см}^{-1}$.
Из резюме

ИК-эмиссионные спектры

Х. 1986, 19, № 9

1985.

$M'M''X$
 $X = F, Cl, Br$

$(\gamma, D(MX-M))$
 $D(MX^+-M)$

$M', M'' - \text{use -}$
 свой элемент.
 $= Na, K, Cs$

102: 155111k Photoionization measurements on dialkali monohalides generated in supersonic nozzle beams. Kappes, Manfred M.; Radi, Peter; Schar, Martin; Schumacher, Ernst (Inst. Inorg. Phys. Chem., Univ. Bern, CH-3012 Bern, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 113(3), 243-8 (Eng). Adiabatic expansions from a high-temp. oven contg. alkali metals and alkali halide resulted in mol. beams contg. alkali dimer monohalides ($M'M''X$). Photoionization measurements were made on several of these mols. Results include detn. of vertical ionization potentials for ten compds. $M'M''X$ (where $X = F, Cl, \text{ and } Br$), as well as addnl. measurements of photoionization-efficiency curves beyond threshold for $NaKCl$ and K_2Cl . Ionization-potential detn. were used, with previously detd. heats of formation for M_2X^+ species, to obtain bond-energy information. A comparison was made of the bond dissociation energies $D(MX-M)$ and $D(MX^+-M)$ for $M = Na, K, \text{ and } Cs$, and $X = Cl$.

C. A. 1985, 102, N 18.

1985

$M'M''X$
 $M', M'' = Na,$
 K, Rb, Cs
 $X = F, Cl, Br$

У, кривые
 эффективности
 фотоионизации.
 с/р 1985, 18, №6.

6 Л343. Фотоионизационные исследования щелочных димеров моногаллогенов, образованных в сверхзвуковых пучках. Photoionization measurements on dialkali monohalides generated in supersonic nozzle beams. Karpes Manfred M., Radi Peter, Schär Martin,

Schumacher Ernst. «Chem. Phys. Lett.», 1985 113, № 3, 243—248 (англ.)

Методом фотоионизационной масс-спектрометрии получены кривые эффективности фотоионизации щелочных димеров моногаллогенов $M'M''X$, где M', M'' — атомы щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, X — галлогены F, Cl, Br. Димеры генерировались при сверхзвуковом расширении в вакуум смеси паров щелочных металлов с парами щелочногаллонидных молекул, нагретых до $t_{\text{ры}} \sim 750^\circ \text{C}$. Для 10 исследованных димеров определены вертикальные потенциалы ионизации. С использованием литер. данных по теплотам образования ионов M_2X^+ и измеренных значений потенциалов ионизации определены энергии связи ряда димеров.

В. А. Е.

MF

1985

M-узеловой
мет.

Langhoff S. R.,
Bauschlicher Ch. W., Jr.,
et al.

(De, Fe, We,
мет.
растрем).

Comp. AB Initio Quan-
tum Chem. Exp. Small
Mol., Proc. Symp. 1984
(Pub. ● 1985), 357-407.
(see. MX; III)

MCP
M-использования
сем.
(De, ze, We,
meop.
pacrim)

Langhoff S.R., 1985
Bauschlicher Ch.W.,
Jr., et al.
Comp. AB Initio Quom-
turn Chem. Exp. Small
mol., Proc. Symp. 1984
(pub. 1985), 357-407.
(cu. MX; III)

Om. 21225

1985

$(MX)_2$

M-использованы
металлы

X-заполнен

(Do)

Reddy R.R., Reddy A.K.

Theor. chim. acta,
1985, 67, N 3, 187-
194.

1986

Записки
целостных
металлов

Burenin A.V., Ryabikin M.Yu.

Proceedings of the IXth In-
ternational Conference on
High Resolution Infrared
Spectroscopy, Liblice near
Prague September 8-12,

1986, 25.

констант -
взаим.
спектров

Галогениды щелочных
металлов

1986

24 Б1413. О связи энергии диссоциации галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов и таллия (I) с магнитным экранированием ядер. Чижевский С. В., Харитонов Ю. Я. «Ж. неорганич. химии», 1986, 31, № 8, 1931—1934

Обнаружены линейные корреляции между величиной константы магн. экранирования ядер щел. металлов, таллия и галогенов или хим. сдвига ЯМР ^{19}F и энергией диссоциации соотв. галогенидов щел., щел.-зем. металлов и таллия (1+).

Резюме

До;

(42) ☒

Х. 1986, 19, № 24

1) Галогениды
щелочноземельн. мет.

2) Галогениды Тл

MX

1986

М-целозной
метал

X-заполн

105: 140886e Correlation of dissociation energy of alkali metal, alkaline earth and thallium(I) halides with magnetic screening of the nucleus. Chizhevskii, S. V.; Kharitonov, Yu. Ya. (Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst., Moscow, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1986, 31(8), 1931-4 (Russ). A linear relationship was developed between the heats of dissocn. (D°) and the magnetic nuclear screening coeffs. of the title compds., based on the general relation existing between the thermodyn. properties and the electronic structures of the chem. substances. Calcd. D° values are compared to the exptl. data.

D° , цетка

(42) 

C.A. 1986, 105, N 16

MLX

Om - 24700

1986

М-использован
схема

X-заполнен
F, Cl, Br, I

(Cve, CveXe,
Xe, паерем)

C. A. 1986, 105, N 2

105: 14370u Spectroscopic constants of alkali halides and hydrides using modified T-Rittner model. Kumar, M.; Kaur, A. J.; Shanker, J. (Phys. Dep., Agra Univ., Agra, India). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(10), 5735-40 (Eng). The T-Rittner (Rittner, E. S., 1951) model derived from quantum mech. exchange perturbation theory was modified by incorporating (1) new values of mol. state polarizabilities, (2) the recent values of van der Waals potentials estd. from the Kirkwood-Muller (KM) formula, and (3) the repulsive hardness parameters evaluated from the overlap integrals using the exchange charge model (ECM). With the help of this modified potential model, values were calcd. of binding energy W , dipole moment μ , vibrational frequency ω_e , vibrational anharmonicity const. $\omega_e X_e$, and rotational const. α_e for diat. mols. of alkali halides and hydrides. The results obtained in the present study were compared with the exptl. data. A good agreement between calcd. and exptl. values supports the validity of the modified T-Rittner model used in the present study.



МХ

От 23806

1986

$M = Li, Na, K,$
 Rb, Cs

$X = F, Cl$

r_e, ω_e, D_0
теор. расчет

X. 1986, 19, N 19

19 Б1012. Теоретические энергии диссоциации для монофторидов и монохлоридов щелочных и щелочно-земельных элементов. Theoretical dissociation energies for the alkali and alkaline-earth monofluorides and monochlorides. Langhoff Stephen R., Bauschlicher Charles W., Partridge Harry. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 3, 1687—1695 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Неэмпирическим методом ССП с учетом электронной корреляции в рамках КВ с одно- и двукратно возбужденными конфигурациями для двухатомных фторидов и хлоридов щел. и щел.-зем. металлов вычислены спектроскопич. параметры r_e , ω_e и D_0 . Использован расширенный базис ОСТ, близкий к хартри-фоковскому пределу. При диссоциации на ионы необходимо учитывать электронную корреляцию при определении потенциалов ионизации и электронного сродства. В ряде случаев корреляц. вклады достигают $\sim 0,4$ эВ и всегда ведут к увеличению D_0 . Для тяжелых хлоридов $RbCl$ и $CsCl$ исключение из КВ $(n-1)$ оболочки металла

(4) 19

дает более точные значения r_e и D_0 , чем в расчете с полным учетом всех одно- и двукратных возбужденных конфигураций. Рассчитанные значения спектроскопич. параметров очень точно воспроизводят опытные, в частности, для величин D_0 получена точность порядка 0,1 эВ.

С. П. Долин



MF

LOM 238067

1986

M-услонн.
меманab initio
param,D₀(+1) ☒C.A. 1986, 104
N 14.

104: 116421h Theoretical dissociation energies for the alkali and alkaline-earth monofluorides and monochlorides. Langhoff, Stephen R.; Bauschlicher, Charles W., Jr.; Partridge, Harry (Ames Research Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(3), 1687-95 (Eng). Ab-initio calcs. with SCF and correlated wave functions were used to det. accurate spectroscopic parameters (equil. internuclear distance r_e , vibrational const. ω_e , and dissocn. energy D_0) for the alkali and alk. earth monofluorides and monochlorides. Numerical Hartree-Fock (NHF) calcs. were performed on selected systems to ensure that the extended Slater basis sets employed were near the Hartree-Fock limit. Because the bonding is predominantly electrostatic in origin, there is a strong correlation between the dissocn. energy (to ions) and r_e . By dissocg. to the ionic limits, most of the differential correlation effects can be embedded in the accurate exptl. electron affinities and ionization potentials. With this model, correlation effects were relatively small (0.0-0.4 eV), but invariably increased D_0 . The importance of correlating the electrons on both the anion and the metal is discussed. For the heavier alkali chlorides RbCl and CsCl, a core-valence treatment, which excluded the double excitations out of the metal ($n-1$) shell, gave significantly better r_e and D_0 parameters than did the full-single-plus-doubles Ci(SD) calcn. The theor. studies combined with the exptl. lit. allowed recommendation of D_0 values that are accurate to 0.1 eV for all systems considered.

1) Мсв

М-целотной
металл

MLL

(Om 23806)

1986

ll-useuonoi
uennat

Langhoff S. R.,
Bauschlicher Ch. W., Jr.
et al.

ab initio
pacrim,
 D_0 ;

J. Chem. Phys. 1986,
84 (3), 1687-95.

(see MF; III)

Запоиски
щелочных
металлов

1986

2 Б1137. Сродство к электрону галогенидов щелочных металлов и структура их отрицательных ионов. Electron affinities of the alkali halides and the structure of their negative ions. Miller Thomas M., Leopold Doreen G., Murray-Kermit K., Lineberger W. C. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2368—2375 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Методом лазерной (Ar^+ -лазер, 488,0 нм) ФЭС исследованы переходы $\text{MHal} (X^1\Sigma^+) \leftarrow \text{MHal}^- (X^2\Sigma^+)$. Отрицательно заряженные ионы MHal^- получались в результате диссоциативного захвата электрона молекулами $(\text{MHal})_2$. Из анализа распределения интенсивности колебат. структуры спектров оценены $R_e(B_e)$ для $\text{MHal}^- (X^2\Sigma^+)$. Установлено сродство к электрону (СЭ) молекул MHal и их энергии диссоциации. Получена зависимость СЭ от поляризации атомов M и $R_{\text{MHal}} \text{ СЭ (эВ)} = 1,189 - 0,103 \alpha_{\text{M}} / R_{\text{MHal}}^2$ (α в $\text{\AA}^3$), к-рая использована для оценки СЭ др. молекул этого класса. В. М. Ковба.

Ас, До

X. 1987, 19, № 2

Записки
целочных
металлов

1986

106: 39385m Relation between heats of formation of alkali and pseudo-alkali halides and electronegativities of halogen ions. Ohashi, Haruo (Natl. Inst. Res. Inorg. Mater., Sakura, Japan 305). *Thermochim. Acta* 1986, 108, 189-98 (Eng). The heats of formation of alkali halides and pseudo-alkali halides (NH_4X , TlX , CuX , AgX , AuX) are empirically expressed as functions of electronegativities of the halogen ion, with parameters taking account of the electron charge, cation and anion radii, and empirical consts. The empirical consts. correlate with the electronegativity of the M^+ ion with 2 different trends; 1 for the alkali ion series and the other for the pseudo-alkali ion series. Thus, Pauling's electronegativities of alkali and pseudo-alkali ions are based on different scales. By assuming that the (χ -IP) correlations for pseudo-alkali ions constitute the same series as the (χ -IP) correlations for alkali ions, where χ is the electronegativity and IP is the 1st ionization potential, the electronegativities of Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ , and Au^+ changed to 1.1, 1.3, 1.4, and 1.7, resp., with noticeable error. The value (1.1) for the Tl^+ ion is consistent with the ionic character of the bonds formed by Tl^+ in some compds.

($\Delta_f H^\circ_f$ (теплоты
отщепления))

(+1) R

C. A. 1987, 106, N 6

(all open.)
Ha of.

Заполнены изв. земельные материалы

(Д. Н. ~ ф. (электронный))

Целостные От. 25348, 24403) 1986
заполнени-
ги (2)

Shanker J., Kumar M. and
(Miss) Kaur A. J.,

М. П.,
Кб. мех.
рацем

Indian J. Phys., 1986, N2,
171-182.

1987

 $(MX)_2$ $M = Na, K, Rb,$

Cs

X - галоген

м.п.

17 Б1127. Молекулярные структуры и термодинамика паров галогенидов щелочных металлов. The molecular structures and thermodynamics of the alkali halide vapors. Fink M., Härtley J. «15th Int. Conf. Phys. Electron. and Atom. Collis., Brighton, 1987». Belfast, 1987, 279 (англ.)

Измерены угловые распределения упругого и неупругого рассеяния электронов (с энергией 40 кэВ) парами галогенидов щел. металлов. При обработке электронографич. данных получены параметры димеров $(MX)_2$: димеры имеют ромбич. структуру с валентным углом при щелочном атоме, меняющемся от 104° для Na до 82° для Cs. На основе термодинамич. расчетов определено соотношение мономеров и димеров в паре.

А. В. Немухин

X. 1988, 19, N 17

MX

1987

M-уеллох.
Меман

X-зановт

106: 108248h Interionic potentials based on the charge-transfer model for ionic and partially ionic substances. I. Alkali halides. Nagasaka, Shinichiro; Kojima, Tadanobu (Dep. Phys., Yamagata Univ., Yamagata, Japan 990). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987, 56(1), 408-14 (Eng). A new model is presented for interionic potentials between alkali and halogen ions in which charge-transfer (CT) excitation from an anion to a cation is taken into account. The exptl. mol. consts. of twenty alkali halide mols. were used to det. the contribution of the overlap repulsion and the CT interaction. The resulting potentials can reproduce cohesive properties of the corresponding solids well, such as crystal structure, lattice const., and cohesive energy. The results are discussed compared with the traditional Born-Mayer theory and the shell model.

C.A. 1987, 106, N 14

Галогениды
щелочных
металлов

1987

15 Б1026. Межионные потенциалы в галогенидах щелочных металлов. Interionic potentials in alkali halides. Patil S. H. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 1, 313—320 (англ.)

Предложены аналитич. Пт взаимодействия ионов в галогенидах щел. металлов. Получены выражения для кулоновской и обменной энергии, учитывающие правильное асимптотич. поведение электронной плотности. Показано, что квадрупольный член должен быть учтен при построении потенциала, поскольку его вклад сопоставим с вкладом вандерваальсова взаимодействия и превосходит вклад дипольного члена. Введены демпфирующие множители для поляризуемостей и вандерваальсова члена, повышающие точность потенциала при средних значениях ме $\underline{ж}$ ядерного расстояния. Получены

Х. 1987, 19, N 15 .

значения параметров Π_t для хлоридов, бромидов и йодидов калия, рубидия и цезия. Π_t обеспечивают близкие к эксперим. значения энергии диссоциации D_e и равновесного расстояния R_e . Приведенные потенциалы, когда энергия выражена в единицах D_e , а расстояние — в единицах R_e , для всех систем практически совпадают. Отмечено, что с точностью 1,5% выполняется равенство $D_e R_e = 0,98$.

А. А. Сафонов

1988

2^е атомные
галогениды
щелочных
металлов

109: 135328c Use of ion-dependent potentials for diatomic molecules of alkali halides. Chaturvedi, S. D.; Sharma, S. C.; Arora, I. S.; Kumar, M. (Dep. Phys., Agra Univ., Agra, 282 004

India). *Indian J. Phys., B* 1988, 62B(1), 101-5 (Eng). For the alkali metal halide mols. [MX; M = Li, Na, Rb, and Cs; X = F, Cl, Br, and I], the disocn. energies, vibrational-anharmonicity consts., and rotation-vibration-coupling consts. were calcd., in good agreement with the existing exptl. data, by using the ion-dependent potential function given by R. Narayan and S. Ramaseshan (1978) modified with the described scaling parameters.

MX, где
M - щелочной
металл,

X - галоген
(по методу ф-ции)
(Do, we...)

С. А. 1988, 109, N 16

(MX)_n

(Om - 31795) 1989

M-исследо-
в. Меман

X-исследо-
в.

$n=2, 3, 4$

(Di, теор. расчет)

C.A. 1989, 110, ~ 22

110: 199496j Stable configurations and vibrational frequencies of alkali metal halide microclusters. Ramondo, F.; Bencivenni, L.; Rossi, V. (Dip. Fis., Univ. Studi Roma, 00185 Rome, Italy). *J. Mol. Struct.* 1989, 192(1-2), 73-82 (Eng). Stable equil. configurations of alkali metal halide microclusters were detd. using polarizable-ion-model calcs. Vibrational frequencies were calcd. for the most stable configurations of a series of dimers, trimers, and tetramers. Calcd. mol. consts. provide an useful input for thermodyn.-function calcs. and vaporization studies.

Моноатомные
ионные
металлы

1989

112: 127902g Spectroscopic constants and potential-energy derivatives for diatomic molecules of alkali halides. Sangachin, A. A. S.; Shanker, J. (Dep. Phys., Inst. Basic Sci., Agra, 282 002 India). *Can. J. Phys.* 1989, 67(10), 974-6 (Eng). The potential-energy derivs. are derived directly from the exptl. values of the spectroscopic consts. for diat. alkali halides. These derivs. are useful in predicting more accurately the values of the higher order spectroscopic const. (β_e). Some interesting new relations showing the dependence of the potential-energy derivs. on the internuclear distances were investigated empirically. An attempt was made to interpret these relations on the basis of interionic potentials.

М.А.

С.А. 1990, 112, N 14

Заполнение
целочисленных
металлов

[Om. 31799]

1989

Sangachin A. A. S.,
Sharker G.,

(M-ger.
номер)

J. Chem. Phys., 1989,
90, N2, 1061-1066.

Electronic

• polarizabilities

and dipole moments for alkali
halides.

Галогениды
щелочных
металлов

1990

18 Б1230. Энергии связи и спектроскопические постоянные молекул галогенидов щелочных металлов. Binding energies and spectroscopic constants of alkali halide molecules / Al M. S., Hasan M. M. // Indian J. Pure and Appl. Phys.— 1990.— 28, № 4.— С. 203—205. — Англ.

Предложена новая аналитич. модель ПТ двухатомной молекулы. В общем виде потенциальная ф-ция м. б. представлена в виде $U(R) = -(e^2/R) - (C/R^6) - (D/R^8) + \phi(R)$, где R — межъядерное расстояние, $\phi(R)$ — отталкиват. часть ПТ. Авторами предложен след. вариант: $\phi(R) = (P/R^2) \cdot \exp(-bR^{3/2})$, где P и b в свою очередь выражаются через равновесные молек. постоянные (R_e и k_e — силовая постоянная) и вандерваальсовы параметры C и D . С помощью этого ПТ рассчитаны значения энергии диссоциации (D_e), энергии связи, постоянная колебательно-вращат. вз-вия и

М.А.

X. 1991, N 18

константа ангармоничности (α_e и $\omega_e x_e$) для 20 молекул XY ($X=Li, Na, K, Rb, Cs$; $Y=F, Cl, Br, I$). Результаты сопоставляются с эксперим. данными и рассчитанными значениями этих же x -к молекул с использованием др. видов ПТ $\phi(R)$, таких как ПТ Борна—Ланде (A/R^n), Брона—Майера ($A_1 \exp(-R/\lambda_1)$), Гельмана ($A_2 R^{-1} \exp(-\lambda_2 R)$), Варшни—Шакла ($A_3 R^{-2} \exp(-\lambda_3 R)$) (A_i , n и λ_i — параметры соотв-щих потенциалов).

В. М. Ковба



MeX

1990

(Me-ионный
мемал,
X-запод)

113: 31130y. Binding energies and spectroscopic constants of alkali halide molecules. Ali, M. S.; Hasan, M. M. (Dep. Phys., Bhagalpur Univ., Bhagalpur, 812 007 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1990, 28(4), 203-5 (Eng). A new form of overlap repulsion potential in interaction potential is proposed. The new potential model along with some old potentials, viz. M. Born-Lande, B.-J. E. Mayer (1972), H. Hellmann (1974) and Y. Varshni-R. C. Shukla (1963) were used for the calcn. of binding energies, dissocn. energies, rotation-vibration coupling const., and vibrational anharmonicity const. for 20 alkali halide mols. The proposed potential show an agreement of the theor. values with the exptl. ones establishing a definite preference and superiority of the new potential model for alkali halide mols.

Do, M. A.,
рацем

C. A. 1990, 113, NY

Записки
целочных
металлов

DM. 357521

1990

Pradeep T.,

Indian J. Chem. A. 1990,
29, N 12, 1149-1152.

Electron energy loss spectra of
alkali metal halides in the
vapour phase. ●

Димеры галогенидов
щелочных металлов

1992

2 Б2003. Сообщение о прогрессе исследований структуры димеров галогенидов щелочных металлов. Progress report on the structure of the alkali halide dimers /Mawhorter Richard J. //14th Austin Symp. Mol. Struct., Austin, Tex., March 2—4, 1992.—Austin (Tex.), 1992.—С. P15.—Англ.

Рассмотрены проблемы, связанные с укорочением длин связей в димерах галогенидов тяжелых щел. металлов на 0,1—0,2 А. Обсуждены эффекты, вносящие вклады в изучаемое явление, модели (модель независимых ионов, модели множественного рассеяния и др.) для его описания и методы теор. вычислений. Ф. М. Спиридонов

Х. 1993, № 2

Дигалогениды щелочных
металлов



М.П.

1993

9Д185. Щелочно-дигалогидные молекулы. Электронный спектр. Alkali-metal dihalide molecules. Electronic spectrum / Machado Francisco B. C., Ju Guan-Zhi, Davidson Ernest R. // J. Phys. Chem.. — 1993. — 97, № 22. — С. 5882—5885. — Англ.

This paper reports the transition energies of the low-lying valence states of some alkali-metal dihalide (MX_2) systems using the multireference single- and double-excitation configuration interaction method. The effect of the alkali metal on the vertical electronic transitions is studied and compared with the transitions calculated for the free X_2^- molecules. The results support the ultraviolet spectral assignment of the absorption bands near 300 nm for $M^+F_2^-$ and 340 nm for $M^+Cl_2^-$ to be the $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition.

СР. 1993, № 9

1995

F: MHal

P: 3

4Б125. Простые выражения для электроотрицательности и физико-химических параметров галогенидов щелочных металлов. Simple expressions for the electronegativity and physico-chemical parameters of alkali halides / Reddy R. R., Nazeer Ahammed Y., Srinivasa Rao A., Reddy P. M. // J. Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 339. - С. 233-237. - Англ. Предложены простые линейные соотношения, связывающие теплоты атомизации, энергетич. щели, энергии связей, показатели преломления, межъядерные расстояния, потенциалы ионизации и энергии решетки галогенидов щелочных металлов с произведениями электроотрицательностей по Бацанову. Результаты расчетов хорошо согласуются с эксперим. данными.

Р. Ж. Х. №, 1996.

(MX)₂

М-измер-
ное метал
X-анализ

структура,
(теор. рас-
чет)

1996

124: 353229x The structure of alkali halide dimers: a critical test of ionic models and new ab initio results. Toerring, T.; Biermann, S.; Hoefft, J.; Mawhorter, R.; Cave, R. J.; Szemenyei, C. (Inst. Experimentalphys., Freie Univ. Berlin, 14195 Berlin, Germany). *J. Chem. Phys.* 1996, 104(20), 8032-8042 (Eng). In semiempirical ionic models a no. of adjustable parameters have to be fitted to exptl. data of either monomer mols. or crystals. This leads to strong correlations between these consts. and prevents a unique test and a clear phys. interpretation of the fit parameters. Moreover, it is not clear whether these consts. remain unchanged when the model is applied to dimers or larger clusters. It is shown that these correlations can be substantially reduced when reliable information about dimers is available from expts. or ab initio calcs. Starting with Dunham coeffs. of the monomer potential detd. from microwave measurements, the authors have calcd. the monomer to dimer bond expansion and the bond angle without any addnl. adjustable parameter. Assuming that the overlap repulsion between nearest neighbors remains unchanged, the bond expansion is mainly detd. by the simple Coulomb repulsion between equally charged ions and depends only very little on the effective ion polarizabilities.

C. A. 1996, 124, N 26

Deviation of the bond angle from 90° sensitively tests the difference of effective polarizabilities of the two ions. A comparison with previously available data and new ab initio MP2 results presented here for the heavy-atom contg. dimers shows that bond angles can be modeled reasonably well with Seitz-Ruffa cor. Pauling polarizabilities while calcd. bond expansions are much too long. This shows that changes of the overlap repulsion term must be considered for reliable predictions of the structure of dimers and larger clusters.

1997

(AX)_n (ab initio perturbed ion model)

n = 2-10

A = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺,
X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻

CA 1998,
128, N12

128: 145614z Structure and bonding in small neutral alkali halide clusters. Aguado, Andres; Ayuela, Andres; Lopez, Jose M.; Alonso, Julio A. (Facultad de Ciencias, Departamento de Fisica Teorica, Universidad de Valladolid, Valladolid, Spain 47011). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1997, 56(23), 15353-15360 (Eng), American Physical Society. The structural and bonding properties of small neutral alkali

halide clusters, (AX)_n with n = 2-10, A = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, are studied using the ab initio perturbed ion (PI) model and a restricted structural relaxation criterion. A trend of competition between rock salt and hexagonal ringlike isomers is found and discussed in terms of the relative ionic sizes. The main conclusion is that an approx. value of $r_C/r_A = 0.5$ (where r_C and r_A are the cationic and anionic radii) separates the hexagonal from the rock salt structures. The classical electrostatic part of the total energy at the equil. geometry is enough to explain these trends. The magic nos. in the size range studied are n = 4, 6, and 9, and these are universal since they occur for all alkali halides and do not depend on the specific ground-state geometry. Instead those nos. allow for the formation of compact clusters. Full geometrical relaxations are considered for (LiF)_n (n = 3-7) and (AX)₃ clusters, and the effect of Coulomb correlation is studied in a few selected cases. These two effects preserve the general conclusions achieved thus

1997

Заочный
Ученый
Мемант

conformational approach is employed.

128: 299935s Binding energy of alkali halide molecules. Saxena, P. D. (DEPARTMENT OF CHEMISTRY, C.B.S. (P.G.) COLLEGE, Dehra Dun, India). *Acta Cienc. Indica, Chem.* 1997, 23(1), 25-28 (Eng), Pragati Prakashan. Theor. evaluation of the binding energy of some alkali halide mols. was made using 3 different forms of logarithmic potential functions including the Van der Waal's inter-action terms. The values are also calcd. by logarithmic potential neglecting the Van der Waals inter-action terms. All the values are compared with the exptl. values. Logarithmic potential appear to be generally superior when used without Van der Waal's terms.

Dr. Meor.
Pavem

C.A. 1998, 128, N24

1997

AB_n
 $A = Na, K, Rb, Cs$
 $B = F, Cl, Br, I$

128: 159116a Studies on the properties of AB_n molecules with a new topological index. Yang, Feng; Yan, Xiao-Ci; Zhou, Pei-Jiang; Zhou, Guang-Ming; Luo, Min-Dao; Qu, Song-Sheng (Dep. Chem., Wuhan Univ., Wuhan, Peop. Rep. China 430072). *Huaxue Xuebao* 1997, 55(12), 1172-1178 (Ch), Kexue Chubanshe. A new topol. index F_1 is defined and calcd. for AB_n mols. F_1 has a linear relationship with the std. molar enthalpies of formation and lattice enthalpies of AB_n mols. The relations between F_1 and cross sections of AB mols. ($A = Na, K, Rb, Cs$, $B = F, Cl, Br, I$) are discussed.

ch-12
 very heavy
 monomer
 12/13

CA 1998, 128, N13

$MM'F_2$
($M, M' = Li, Na, K$)

Ом. 3969

1998

структур.
силь. поля,
колебам.
спектры

Соломонович В.Р.,
Смущев В.В.,

и структур. химии,
1998, 39, №2, 197-208

2000

Классификация
задания
исследования
результаты

(90)

(мел. паки)

C.A. 2000, 134, N 7

134: 91370v Binding energies of alkali metal halide cluster ions: calculated by electrostatic models and measured by the kinetic method. Wang, G.; Cole, R. B. (Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, New Orleans, LA 70125 USA). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2000, 108(1-3), 153-162 (Eng), Elsevier Science B.V. Exptl. measurement of the binding energy of gaseous alkali halide clusters has been difficult. Recently, Chen and Cooks (*J. Mass Spectrom.* 1997; 32:1258) reported the application of the kinetic method to the measurement of relative bond dissocn. energies via competitive fragmentation of mixed ionic clusters $[M_1XM_2]^+$ generated in a mass spectrometer. In this study the binding energies of various alkali metal halide cluster ions of the form $[M_1XM_2]^+$ or $[X_1MX_2]^-$ have been calcd. using both the rigid-ion model and the polarizable-ion model. The kinetic method was employed to measure the dissocn. energies of triat. cluster ions consisting of different alkali metal ions and halides. Good correlations between the calcd. and measured differences in competitive dissocn. energies were found for both pos. and neg. charged cluster ions. Results further demonstrate the applicability of the kinetic method to measuring the relative bond dissocn. energies for ionic compds. However, it is noted that the kinetic method does not measure the abs. bond dissocn. energy between a cation and an anion in the initial state of the triat. cluster ion.