

He-cl

XeBr, XeCl, XeF, KrF 1975
(u.n.) XI-4725

Brau I.A., Ewing J.J.,
J. Chem. Phys., 1975, 63 (11)
4640-7.

Emission spectra of

C.A. 1976. 84 N6. 37012x. 10



HeCl⁺

Жу-16297

1986

8 Б24. Исследование потенциала взаимодействия He и Cl⁺ методом Хартри — Фока. Негманн К., Bagus P. S. Hartree—Fock study of the interaction potential of He and Cl⁺. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 44, № 1, 25—29 (англ.)

Методом Хартри — Фока в области значений межъядерного расстояния R от 5 до 10 ат. ед. рассчитаны потенциальные кривые связанных состояний $^3\Pi$ и $^3\Sigma$ -системы HeCl⁺. Базисный набор состоял из сгруппированных гауссовых функций s - и p -типа. Рассчитанное с этим базисом значение поляризуемости α атома He составляет 1,316 ат. ед. по сравнению с эксперим. величиной 1,384. Показано, что при больших R рассчитанные потенциальные кривые обоих состояний совпадают с функцией, описывающей дальнодействующее

М.И. Л.
Ж. 1977. № 8

взаимодействие $V = -\alpha/2R^4$, так что найденные в хартри-фоковском приближении энергии диссоциации являются в данном случае правильными. Проведены оценки колебательных уровней энергии для обоих состояний. Значение энергии диссоциации D_0 для основного состояния $^3\Pi$ получено равным 0,265 ккал/моль. Построены карты электронной плотности, из к-рых следует, что при равновесном $R = 5,68$ ат. ед. не наблюдается какого-либо изменения распределения электронной плотности составляющих атомов и единственным эффектом взаимодействия является некая деформация $1s$ -орбитали He. Учет спин-орбитального взаимодействия не изменяет положение минимума и энергию диссоциации основного состояния.

А. В. Немухин

HeCl⁺

*4-16297

1976

86: 79058g Hartree-Fock study of the interaction potential of helium and atomic chlorine(1+). Hermann, K.; Bagus, P. S. (IBM Res. Lab., San Jose, Calif.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 44(1), 25-9 (Eng). LCAO-SCF calcs. of the HeCl⁺ interaction potential show that this mol. ion in its ground ³II state is slightly bound at ~3 Å sepn. with a Hartree-Fock dissocn. energy of $D_0 = 0.26$ kcal/mol. The ground state values remain unchanged when spin-orbit coupling is taken into account. The main contribution to the attractive part of the potential is due to an induced dipole-point charge interaction. There is no indication of a chem. bond being formed at the equil. distance as shown by charge-d. plots:

Do
kb. int.
factor

C.A. 1977. 85 n12

He + Cl⁺

84-16297

1976

V) 5 Д52. Хартри-фоковский анализ потенциала взаимодействия He и Cl⁺. Hermann K., Bagus P. S. Hartree-Fock study of the interaction potential of He and Cl⁺. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 44, № 1, 25—29 (англ.)

Метод самосогласованного поля Хартри-Фока ис-

расчет
потенциальных
кривых

пользован для расчета потенц. кривых ³Π и ³Σ- взаимодействующих частиц He + Cl⁺. Найдено, что эти кривые имеют минимумы. Энергия диссоциации D_0 для состояния ³Π составляет 0,26 ккал/моль, а равновесное межъядерное расстояние равно ~3 Å. Найдено, что притяжение частиц обусловлено взаимодействием заряда с наведенным диполем.

Б. Ф. Горднеев

ф. 1977 №5

60528.7252
Ch, Ph, TC

40892
Cl-He

1976.
#48-13168

Kita S., Noda K., Inouye H.
Repulsive potentials for Cl⁻-R and Br⁻-R
(R=He, Ne, and Ar) derived from beam
experiments.

"J.Chem.Phys.", 1976, 64, N 8, 3446-3449.
(BRIH.)

601 608

6

0033

ВІДНІТІ

Mo + HCl

[в журн. стб. 3363а] 1977

Monckick L

J. Chem. Phys. 66,
N. 7, 3085-93

(ссылка.
заказным.
серией)

He-HCl Commen 10442 | 1980

Held W.G.; et al.

nomens.
byang Chem. Phys. Lett., 1980,
75 (2), 260-63.

HeCl

1983

Gidikova N. A., Tomov
I. V., et al.

расчёт
переходов
 $2\Sigma - 2\Sigma$

Лог. Софийск. ун-т.
Физ. фак., 1979(1983),
70-71, 44-49.

(см. Ar F; III)

He - Cl₂

1983

22 Б1067. Исследование ионизации Пеннинга Cl₂ атомами He(2³S) методом электрон-ионных совпадений.

Investigation of penning ionization of Cl₂ by He(2³S) by means of an electron-ion coincidence technique. Kischlat Walter, Morgner Harald. «Z. Phys.» 1983, A312, № 4, 305—313 (англ.)

Методом электрон-ионных совпадений исследована система He(2³S)—Cl₂. Пучок метастабильных атомов гелия со средней энергией 120 мэВ получали с помощью катодного разряда; для регистрации ионов использовался время-пролетный масс-спектрометр, электроны детектировались спектрометром с тормозящим полем. Представлены энергетич. спектры электронов, образующихся при ионизации Пеннинга, а также спектры совпадений с ионами Cl₂⁺ и Cl⁺. Для получения фотоэлектронных и фотоион-фотоэлектронных спектров Cl₂ ис-

исследование
ионизации
Пеннинга.

X. 1983, 19, N 22.

пользовалось излучение 548 Å гелиевого разряда. В системе идентифицированы 3 процесса: пеннинговская ковалентная ионизация $\text{He}(2^3S) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{He} + \text{Cl}_2^- + e$, ионный канал пеннинговской ионизации $\text{He}(2^3S) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{He}^+ + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{He} + \text{Cl}_2^+ + e$ (1) и возбуждение $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^{**}$ с последующей диссоциацией и атомной автоионизацией $\text{Cl}_2^{**} \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^{**} \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^+ + e$ (2). Проведен модельный расчет, воспроизводящий распределение электронной энергии в процессе (1); определена глубина ионного потенциала $\text{He}^+ + \text{Cl}_2^-$ по отношению к ковалентной конфигурации $\text{He}(2^3S) + \text{Cl}_2$, $(5,37 \pm 0,5)$ эВ. Показано, что процессы (1) и (2) обусловлены одним механизмом.

Н. И. Бутковская

He- J_2

От 16649

1983

18 Б1160. Уровни энергии и фотодиссоциация ван-дер-ваальсова комплекса He- J_2 в приближении внезапных возмущений бесконечного порядка. Energy levels and photopredissociation of the He- I_2 van der Waals complex in the IOS approximation. Segev Eli, Shapiro Moshe. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 8, 4969—4984 (англ.)

Сформулирована теория фотодиссоциации ван-дер-ваальсовых комплексов двухатомных стабильных молекул с атомами инертных газов. Фотодиссоциация протекает в две стадии — электронное возбуждение двухатомной молекулы, за к-рым следует колебательная преддиссоциация комплекса. Формальное применение теории к расчету формы линии фотодиссоциац. спектра требует знания колебательно-вращательных функций комплекса в основном и возбужденном электронном состояниях. Для их расчета предлагается приближение внезапных возмущений бесконечного порядка по отношению к вращению двухатомной молекулы в комплек-

уровни
энергии
и

фотодиссо-
циация

X. 1983, 19, 118

се. Для связанных состояний комплекса основного электронного терма это приближение сводится к адiabатич. приближению относительно либраций и заторможенных вращений в комплексе при дополнительном предположении о сохранении проекции углового момента молекулы на линию столкновений. Для состояний в сплошном спектре возбужденного терма оно соответствует вычислению функций рассеяния при фиксированном угле γ между вектором межъядерного расстояния двухатомной молекулы и вектором между сталкивающимися партнерами. В этом приближении парциальные сечения фотодиссоциации из начального состояния комплекса в конечное состояние фрагментов выражаются через амплитуду фотодиссоциации комплекса при фиксированном угле γ . Теория применена к расчету спектра фотодиссоциации комплекса J_2 —He в области частот $17,430$ — $17,450$ см^{-1} , к-рым соответствует переход в свободной молекуле J_2 из основного электронно-колебательного состояния $X^1\Sigma_g$, $v=0$ в возбужденное состояние $B^3\Pi_{0+}$, $v=15$. В основном состоянии комплекса для нулевых квантовых чисел валентных колебаний (колебания связи J—J и относительные колебания J_2 —He при фиксированном γ) имеются два либрац. уровня, над к-рыми расположены уровни заторможенного вращения. Функция основного либрац. состояния отвечает размытой локализации комплекса в T-образной конфигурации. В возбужденном состоянии либрац. потенциал обладает узкой потенциальной ямой в T-образной конфигурации, отделенной от потенциального плато для линейной конфигурации небольшим барьером. В таком потенциале имеется одно локализованное либрац. состояние и дважды вырожденное делокализованное состояние. Наблюдаемые экспериментально два пика поглощения соответствуют переходам в эти состояния, а форма фотодиссоциационного спектра определяется, в основном, скоростью колебательной преддиссоциации комплекса посредством одно-квантовой дезактивации J_2 и превращения энергии колебательного кванта в энергию относит. движения. Указан ряд интерференц. эффектов, связанных с наложением прямого и резонансного фотораспада и с перекрыванием двух пиков поглощения.

Е. Е. Никитин

Cl_2-X

1984

($X = \text{He}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)

Ishiwata Taka-
shi, Tokunaga
Atsuto, et al.

Chem. Phys. Lett.,
1984, 112, N4, 356-359.

Chem. Phys. Lett.

(see XeCl ; III)

HeHCl (DM 31099) 1985

Bernstein L.S., Wormhoudt G.,

J. Chem. Phys. 1985, 82, N11,
4802-4808.

Spectroscopy of rare gas hydro-
gen halide ● complexes.

Cl-He

com. 22237 1

1985

Kirkpatrick Ch. C., Vieh-
land L. A.,

Chem. Phys., 1985, 98,
N 2, 221-231.

потенци-
алы
возмуща-
ющего
действия.

He + Cl₂

от 23576

1986

19 Б4010. Спектроскопия переходного состояния при помощи электронов. Реакция He(2³S, 2¹S) с Cl₂. Transition state spectroscopy with electrons. The reaction of He(2³S, 2¹S) with Cl₂. Benz Arnulf, Morgner Harald. «Mol. Phys.», 1986, 57, № 2, 319—336 (англ.)

Предложена, усовершенствованная траекторная модель метода исследования переходного состояния в р-циях электронно-возбужденных частиц R* с молекулами X₂. Пт ионизации к-рых меньше, чем энергия электронного возбуждения партнера. Метод основан на определении энергетич. спектров электронов, возникающих при автоионизации переходного состояния R* X₂. В кач-ве примера рассмотрено взаимодействие He* (2³S, 2¹S) с Cl₂, протекающее через два различных промежуток. комплекса: ковалентный (HeCl₂)* → He + Cl₂⁺ + e или ионный (He⁺ + Cl₂⁻) → He + Cl₂⁺ + e. Пв потенциальной энергии была построена на основе кривых потенциальной энергии для Cl₂, Cl₂⁺, Cl₂⁻ и He⁺—Cl₂⁻ и расчеты проводились для энергии столкновения 55 мэВ.

потенц. по-
верхность

Х. 1986, 19, № 19

Траекторные расчеты хорошо воспроизводят спектры энергии электронов в области 0—4,5 эВ и показывают существенный вклад автоионизованных процессов в спектрах электронов низких энергий. Показано, что автоионизационный комплекс He^+Cl_2^- образует стабильные ионы Cl_2^+ только при условии, что переход приводит к образованию Cl_2^+ (X или A). При низких энергиях взаимодействия автоионизация осуществляется на больших расстояниях r . Увеличение энергии столкновения приводит к существенному изменению спектра энергий электронов.

Л. Ю. Русин

HeCl₂

(Dm. 23797) 1986

104: 98681m The laser induced fluorescence spectrum of the helium chloride (HeCl₂) van der Waals molecule. Cline, Joseph I.; Evard, Dwight D.; Thommen, Fritz; Janda, Kenneth C. (Arthur Amos Noyes Lab. Chem. Phys., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91125 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(3), 1165-70 (Eng). Laser-induced fluorescence excitation spectra of free-jet expansions of He and Cl₂ were recorded. Spectroscopic features obsd. ~ 3.5 cm⁻¹ to the blue of the free ³⁵Cl₂ vibronic origins of the 7-0 through the 12-0 bands of the $B^3\Pi_{gu} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ system were attributed to the He³⁵Cl₂ mol. The obsd. spectra were well simulated by a T-shaped, rigid, asym. top model. The spectra showed homogeneous broadening dependent on the vibrational band excited. Predissocn. lifetimes were calcd. and structural parameters were detd. by fitting the obsd. contours. The distance from the He atom to the Cl₂ center of mass is 3.8×0.4 and 3.9 ± 0.4 Å for the ground and excited states, resp.

laser eff.
propagates.

C.A. 1986, 104, N12

HeCl₂

(DM-27 794)

1987

107: 143821g State-to-state measurements of the vibrational predissociation dynamics of helium-chlorine (HeCl₂). Cline, Joseph I.; Sivakumar, N.; Evard, Dwight D.; Janda, Kenneth C. (Dep. Chem., Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260 USA). *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* 1987, 36(4), 1944-7 (Eng). Well-resolved state-to-state data are reported for the vibrational predissocn. of sp. rotational levels of HeCl₂(B) with 8 vibrational quanta in the Cl-Cl stretching mode. The state resolu. is sufficient to clearly reveal the symmetry constraints on the dynamics as well as a node in the product-rotational-state distribution. Parity-selected excitation spectra are obtained which reduce spectral congestion and aid in the assignment of individual rovibronic transitions.

konnam.
nre guccois.

C.A. 1987, 107, N16

$\text{Cl}^- - \text{He}$ (om. 29883) 1988

$\text{Cl}^- - \text{Ne}$ Ahlrichs R., Böhm H. J.,
Brode S.,

$\text{Cl}^- - \text{Ar}$ J. Chem. Phys., 1988, 88,
N10, 6290-6302.

Interaction potentials for
alkali ion - ● rare gas halogen
ion - rare gas.

HeCl₂ OM. 31519; 30580 1988

109: 179587r State-to-state vibrational predissociation dynamics and spectroscopy of helium chloride (HeCl₂): experiment and theory. Cline, Joseph I.; Reid, Brian P.; Evard, Dwight D.; Sivakumar, N.; Halberstadt, Nadine; Janda, Kenneth C. (Dep. Chem., Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(6), 3535-52 (Eng). The structure and vibrational predissocn. dynamics of HeCl₂ are studied by pump-probe spectroscopy and by 3-dimensional quantum mech. calcs. Parity selected excitation spectroscopy is used to confirm the essential features of the previous anal. of the HeCl₂ B ← X laser excited fluorescence spectra. Product vibrational and rotational state distributions are measured for the $v' = 6, 8, 12, 20$, and 24 levels of HeCl₂ in the B state. For the $v' = 6$ and 8 levels the dependence of the product state distribution on the initially excited rotational state is also measured. Although the dissocn. dynamics are dominated by $\Delta v = -1$, $V \rightarrow T$ energy transfer, several interesting effects are revealed by monitoring the product rotational degrees of freedom. Due to the symmetry of the HeCl₂ potential, the parity of the initially excited HeCl₂ rotational state is conserved during the dissocn. dynamics. Even when a single initial rotational state is excited, the obsd. product

(B ← X)

C, A. 1988, 109, N 20

rotational state distribution is bimodal. The product rotational distribution is nearly independent of the amt. of kinetic energy released to the product degrees of freedom. Three-dimensional quantum mech. calcs. using a simple potential energy surface are remarkably successful at reproducing the details of the exptl. measurements. Only 5 parameters of the potential were adjusted to calc. the excitation spectrum, the vibrational predissocn. product state distributions, and the lifetimes of the excited states. Anal. of the dissocn. mechanism in terms of simple models, however, is not straightforward. In particular, the impulsive, quasiclassical half-collision model is not compatible with the obsd. independence of the product rotational state distribution from the amt. of kinetic energy which is released. The close agreement between state-to-state expt. and quantum theory on the HeCl_2 dynamics shows that the shortcomings of more approx. theories are fundamental and cannot be attributed to lack of knowledge of the true potential energy surface.

He Cl₂

1988
Evard Dwight D.,
Bieler Craig R., et al.

mpgure-
consensus

J. Chem. Phys. 1988,
89 (5), 2829-38.

(see. Ar Cl₂; III)

Мемл

1988

Краснов К.С.,
Филиппенко М.В.,

и.п.
(обзор)

ОМНИТЭХИМ.
Дел. N 378-ХП-86,
Черкасск, 1988.



HeCl₂

1988

15 Б1199. Колебательные и вращательные волновые функции для трехатомных ван-дер-Ваальсовских молекул HeCl₂, NeCl₂ и ArCl₂. Vibrational and rotational wave functions for the triatomic van der waals molecules HeCl₂, NeCl₂, and ArCl₂. Reid B. P., Janda K. C., Halberstadt N. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 3, 587—593 (англ.)

Построены потенциальные Пв для молекул HeCl₂, NeCl₂ и ArCl₂, обладающих T-образной равновесной геометрич. конфигурацией, в переменных R — расстояния от атома до центра масс Cl₂ и φ — угол, образуемый направлением связи Cl—Cl и направлением от центра масс молекулы к атому. Полученные Пв исполь-

М.А.

(f₂)

X. 1988, 19, N 15

зованы для вариац. расчета колебательно-вращат. уровней энергии и соотв. им волновых ф-ций. Подробно обсуждены особенности возбужденных колебательно-вращат. состояний изученных молекул.

В. Б. Павлов — Веревкин

HeCl₂

1988

7 Д90. Колебательные и вращательные волновые функции трехатомных ван-дер-ваальсовых молекул: HeCl₂, NeCl₂ и ArCl₂. Vibrational and rotational wave functions for the triatomic Van der Waals molecules HeCl₂, NeCl₂, and ArCl₂. Reid B. P., Janda K. C., Halberstadt N. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 3, 587—593 (англ.)

Рассчитаны колебательные и вращательные волн. ф-ции и энергетич. уровни ван-дер-ваальсовых молекул HeCl₂, NeCl₂, ArCl₂. Для описания взаимодействия молекулы Cl₂ с атомом инертного газа использовалась комбинированная потенц. ф-ция, близкая к реальной. Показано, что с ван-дер-ваальсовыми степенями свободы связаны два колебательных движения: валентное (изменение расстояния от центра масс молекулы хлора до атома инертного газа) и деформационное (изменение равновесной T-образной формы). Анализ волн.

М.П.

(+2) ☒

ф. 1988, 18, № 4

ф-ций и расстояний между энергетич. уровнями позволили проверить применимость для описания этих колебаний модели несвязанных осцилляторов Морзе. Вращательные уровни рассчитывались для $J \leq 3$ в модели жесткого волчка. Показано, что это приближение хорошо воспроизводит уровни ArCl_2 и NeCl_2 . И. С. В.

Cl⁻...He

DM 31850

1989

№ 17 Б1027. Взаимодействие в системах галогенид-ион — инертный газ; потенциал взаимодействия Cl⁻...He. Interaction in halide ion-rare gas systems: the Cl⁻...He interaction potential / Diercksen G. H. F., Sadlej A. J. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 156, № 2—3.— С. 269—274.— Англ.

По многочастичной теории возмущений 4-го порядка рассчитана потенциальная кривая взаимодействия в системе Cl⁻...He. Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций (12s6p4d)/[8s4p2d] на He и (16s13p6d4f)/[10s8p5d3f] на Cl; параметры базиса на Cl выбраны так, чтобы воспроизводились точные значения мультипольных поляризуемостей Cl⁻. Учтена поправка на базисную суперпозиц. ошибку. Потенциальная кривая имеет минимум глубиной 0,171·10⁻⁶ ат. ед. (38 см⁻¹) при межъядерном расстоянии 7,73 ат. ед. Полученный Пт Cl⁻...He сопоставлен с эмпирич. Пт, основанном на измерении подвижности иона в газовой фазе. См. пред. реферат. А. А. Сафонов

М.П.

X. 1989, № 17

Cl⁻...He

On 31850

1989

111: 84428s Interaction in halide ion-rare gas systems: the chloride ion-helium interaction potential. Dierksen, Geerd H. F.; Sadlej, Andrzej J. (Inst. Astrophys., Max-Planck-Inst. Phys. Astrophys., D-8046 Garching, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 156(2-3), 269-74 (Eng). The interaction potential in the Cl⁻...He system has been calcd. including electron correlation effects. Fourth-order many-body perturbation theory predicts the potential energy min. to be at 7.73 au, with a well depth of 0.171 millihartree (≈ 38 cm⁻¹). The present results are discussed in the context of the validity of the semiempirical potentials derived recently for neg. ion-rare gas systems by an extension of the Tang-Toennies model. The theor. data for Cl⁻...He and F⁻...He seem to indicate some serious deficiencies of the inversion scheme used to obtain the potential parameters from gaseous ion mobility measurements.

пометили все
в аннотации,
мор. расцен

⑦ ~~⊗~~ F⁻... ● He

C.A. 1989, III, N 10

MeHCl

(Om. 35369)

1990

Lovejoy Ch. M., Nesbitt D. F.,

J. Chem. Phys., 1990, 93,
N 8, 5387-5407.

Mode specific internal and
direct rotational prediss-

sociation in MeHF , HeDF ,
and MeHCl : van der Waals
complexes in the weak binding
limit.

He₂ Cl₂

[Om. 36 228]

1991

спектры
возбужден.
низкого
и
высокого γ.
параметры.
Sands W.D.; Bieler C.R.,
et al.,
Chem. Phys. 1991, 95,
N2, 729-734
Spectroscopy ● and dynamics

~~or~~ He_2Cl_2 : A quantum
liquid cluster?

He₂Cl₂
He₃Cl₃

1992

118: 176080v Helium chloride (He₂Cl₂ and He₃Cl₂) van der Waals clusters: a quantum-Monte-Carlo study. Basic, Z.; Kennedy-Mandziuk, M.; Moskowitz, J. W.; Schmidt, K. E. (Dep. Chem., New York Univ., New York, NY 10003 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 97(9), 6472-80 (Eng). The results of the 1st variational and Green's function Monte Carlo calcns. of the vibrational ground states of He₂Cl₂ and He₃Cl₂ van der Waals (vdW) clusters are presented. The quantum dynamics of all internal degrees of freedom are treated exactly. The ground state wave function of He₂Cl₂ was characterized by the probability distribution functions of the intermol. degrees of freedom, which reveal an exceptionally fluxional vdW complex. A simple model for the ground state of He₂Cl₂ vdW clusters was developed. The zero-point energies of He₂Cl₂ and He₃Cl₂ predicted by this model are in remarkable agreement (to within 0.6%) with the accurate results.

(kb. sec. part)

C.A. 1993, 118, N18

HeCl₂

1993

118: 110097z The helium-molecular chlorine potential (HeCl₂) potential: a combined scattering-spectroscopic study. Beneventi, Laura; Casavecchia, Piergiorgio; Volpi, Gian Gualberto; Bieler, Craig R.; Janda, Kenneth C. (Dip. Chim. Univ. Perugia, 06100 Perugia, Italy). *J. Chem. Phys.* 1993, 98(1), 178-85 (Eng). Total differential scattering angular distribution measurements for He scattering from Cl₂ are reported. The scattering data are combined with previous excitation spectroscopy and vibrational predissocn. product state distributions for He-Cl₂ to det. the potential-energy surfaces for the ground X and excited B electronic states. The potentials are somewhat deeper, $D_e = -38.2 \text{ cm}^{-1}$ for the X state, than previously estd. The X state potential min. is for the "T" shaped configuration with a R_{min} value of 3.55 Å. The potentials are quite successful in describing the scattering data, the rotationally resolved spectroscopy of the complex, and the product state distributions for vibrational predissocn. The B state potential underestimates the dependence of the rate of vibrational predissocn. on the initial vibrational level.

romeruz.
(repeaxxscm)

C.A. 1993, 118, N 12

He₂Cl₂

1994

/ 121: 120573c Calculation of the rovibrational B ← X excitation spectrum of the He₂Cl₂ cluster. Hernandez, Marta I.; Halberstadt, Nadine (Inst. Mat. Fis. Fundam., Madrid, Spain 28006). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(10); 7828-31 (Eng). Three-dimensional quantum mech. calcs. on the rovibrational B ← X excitation spectrum of He₂Cl₂ are presented, and give excellent agreement with recent exp. Also, the spectrum can be fit by a rigid rotor if He exchange symmetry and overlapping He-He bending excitations are taken into account.

(B ← X)

C.A. 1994, 121, N10

He III La

[OM 37755]

1994

Pablo Villarreal, Octavio Ren-
cero, et al.,

аннот-
ция

J. Chem. Phys., 1994, 101(3),
2217.

Energy levels ● and structure

of tetra-atomic van der
Waals clusters.

He-Cl₂

1994

5 Б1095. Неэмпирическое изучение поверхностей потенциальной энергии [комплекса] $\text{He}(^1\text{S}) + \text{Cl}_2(\text{X}^1\Sigma_g, ^3\Pi_u)$. Ab initio study of $\text{He}(^1\text{S}) + \text{Cl}_2(\text{X}^1\Sigma_g, ^3\Pi_u)$ potential energy surfaces /Chafasinski Grzegorz, Gutowski Maciej, Szczesniak M. M., Sadlej Joanna, Scheiner Steve //J. Chem. Phys. .— 1994 .— 101, № 8 .— С. 6800—6809 .— Англ.

Поверхности потенциальной энергии комплекса $\text{He}(^1\text{S}) + \text{Cl}_2(\text{X}^1\Sigma_g, ^3\Pi_u)$ рассчитаны с использованием теории возмущения для межмолек. сил и супермолек. приближения. Глобальному минимуму на поверхности энергии комплекса в основном состоянии $\text{He} + \text{Cl}_2(^1\Sigma_g)$ отвечает линейная структура $\text{He}-\text{Cl}-\text{Cl}$, локальному минимуму — Т-образная форма (с атомом He, расположенным перпендикулярно молек. оси). В низших триплетных состояниях комплекса $^3\text{A}'$ и $3\text{A}''$, коррелирующих с состоянием $^3\Pi_u$ Cl_2 , устойчивы те же два изомера, однако в отличие от основного состояния, Т-структура соответствует более глубокому минимуму. Библ. 52. Н. С.

М.А.

X. 1995, N5

HeCl₂

1995

123: 179911f The HeCl₂ potential: atom-atom and ab initio compared to experiment. Huang, Steve S.; Bieler, Craig R.; Janda, Kenneth C.; Tao, Fu-Ming; Klemperer, William; Casavecchia, Piergiorgio; Volpi, Gian Gualberto; Halberstadt, Nadine (Dep. Chem., Univ. California, Irvine, CA 92717 USA). *J. Chem. Phys.* 1995, 102(22), 8846-54 (Eng). Two forms for the HeCl₂ potential are compared to the available exptl. data. First, an atom-atom form that incorporates the recently measured anisotropic He-Cl potential is used. The anisotropy of this potential is slight, and its strengths and weaknesses are similar to previous potentials in which the He-Cl interaction was treated as isotropic. In particular, the fit to the scattering data is poor. Second, a fit to ab initio points calcd. using Moeller-Plesset perturbation theory to fourth order was performed. The resulting potential is much more anisotropic than any potential previously proposed and tested for HeCl₂. This potential fits the rotationally resolved excitation spectra as well as do previous empirical potentials, and is consistent with certain features of the total differential scattering data with which previous potentials were not. Although the ab initio potential has a global min. in the linear configuration, the probability distribution of the ground vibrational level still maximizes in the perpendicular configuration, accounting for the good fit to the rotationally resolved spectrum. We conclude that noble gas-halogen potentials are much more anisotropic than previously believed, and we suggest several expts. that could help to confirm this anisotropy.

ab initio
pariem

C.A. 1995, 123, N 14

He-Cl₂.

1996

Seong, I; Sun Hosiung,

конфам.
устройство
химии
теор.
расчет

Bull. Korean Chem. Soc.
1966, 17 (10), 934-39

(all. He I₂; III)

He-Cl₂
Ar-Cl₂

1997

127: 140792a Inclusion of ion-pair states in the diatomics-in-molecules description of potential energy surfaces: van der Waals complexes of He-Cl₂ and Ar-Cl₂. Grigorenko, B. L.; Nemukhin, A. V.; Apkarian, V. A. (Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia 119899). *Chem. Phys.* 1997, 219(2,3), 161-172 (Eng), Elsevier. It is shown that the inclusion of excited ionic configurations in the DIM Hamiltonian serves as a natural means to account for main features of non-additivity in three-body potential energy surfaces of He-Cl₂ and Ar-Cl₂ van der Waals complexes. For ground state Cl₂ (¹Σ_g), while consideration of only neutral configurations leads to T-shaped isomers, inclusion of the excited Cl⁺Cl⁻ configuration stabilizes the linear isomer and destabilizes the T-shaped isomer. Within the same formalism, the excited Cl₂ (³Π) only sustains min. in the T-shaped isomer. Potential energy surfaces created with a minimal DIM basis are constructed and shown to compare favorably with the most accurate ab initio surfaces and expts. Anal. forms are given for the three-body surfaces, meant for fitting purposes and as a convenience in simulations of dynamics.

номенклатура
неверно,
неоп. пары

✱

C. A. 1997, 127, N 10

HeCl₂

1997

126: 297876h Diatomics-in-molecule description of the Rg-Hal₂ rare gas-halogen van der Waals complexes with applications to He-Cl₂. Grigorenko, B. L.; Nemukhin, A. V.; Buchachenko, A. A.; Stepanov, N. F.; Umanskii, S. Ya. (Laboratory of Chemical Cybernetics, Moscow State University, Moscow, Russia 119899 GSP). *J. Chem. Phys.* 1997, 106(11), 4575-4588 (Eng), American Institute of Physics. The DIM technique is applied for a description of the low-lying states of the Rg-Hal₂ van der Waals complexes correlating with the lowest states of constituent atoms Rg(¹S) + Hal(²P_j) + Hal(²P_j). The important feature of this approach is the construction of polyat. basis functions as products of the Hal₂ diat. eigenstates classified within the Hund "c" scheme and the at. rare gas wave function. Necessary transformations to the other basis set representations are described, and finally all the matrix elements are expressed in terms of nonrelativistic adiabatic energies of Hal₂ and Rg Hal fragments and spin-orbit splitting const. of the halogen atom. Our main concern is to test the DIM-based approxns. of different levels taking the He-Cl₂ system as an example. Namely, we have compared the results obtained within a hierarchy of

(meop. paper)

C. A. 1997, 126, N 22

approaches: (1) the simplest pairwise potential scheme as a far extreme of the DIM model, (2) the same as (1) but with the different components (Σ and Π) for He-Cl interaction, (3) the accurate DIM technique without spin-orbit terms, and (4) the highest level which takes into account all these contributions. The results have been compared to the other DIM-like models as well. The shapes of two-dimensional potential surfaces for the ground (X) and excited (B) states of HeCl_2 , binding energies D_e with respect to $\text{He} + \text{Cl}_2$, stretching and bending vibrational frequencies of the complex, binding energies D_0 , and spectral shifts for the B - X transition are discussed.

HeCl₂

1997

127: 195674u Differential Scattering Cross Sections for HeCl₂, NeCl₂, and ArCl₂: Multiproperty Fits of the Potential Energy Surfaces. Rohrbacher, Andreas; Janda, Kenneth C.; Beneventi, Laura; Casavecchia, Piergiorgio; Volpi, Gian Gualberto (Department of Chemistry and Institute for Surface and Interface Science, University of California, Irvine, CA 92697-2025 USA). *J. Phys. Chem. A* 1997, 101(36), 6528-6537 (Eng), American Chemical Society. Differential scattering cross section measurements are reported for the Ne and Ar scattering from Cl₂. This new data, along with previously published data and ab initio quantum calcns., are used to det. potential energy surfaces for HeCl₂, NeCl₂, and ArCl₂ via multiproperty fits. The starting point of the fitting procedure was fitting a one-center Morse-spline-van der Waals potential to a set of ab initio points for each mol. Because the resulting ab initio potential is highly anisotropic, this fit required the use of up to nine anisotropy parameters, many more than could independently be fitted with exptl. data alone. Therefore the ab initio potential was adjusted to fit the data by varying as few of the parameters as possible. The fit to the scattering data was carried out within the infinite order sudden approxn. The fits were also constrained by spectroscopi-

nonmetals
interact,
mop.
pacific

(42)
X

C. A. 1997, 127, 1414

cally detd. rotational consts. and exptl. dissocn. energies (except for HeCl_2 for which no measurement of D_0 is available). These were calcd. from the potentials via a J-dependent variational method. The ab initio surfaces can be brought into good accord with the data by an overall deepening of the potentials and a slight shift to shorter distances. In the case of NeCl_2 , for which the best data is available, no changes in the anisotropy parameters were necessary to achieve an excellent fit. For HeCl_2 and ArCl_2 the fitting required slightly more adjustments, and there are more uncertainties inherent in the fitting method, but very good agreement is still achieved. The present multiproperty anal. confirms that the highly anisotropic ab initio surfaces, with similar well depths for the linear and perpendicular configurations, are consistent with the exptl. data. We believe that these are the best available surfaces for the ground states of these mols., and that new data or much higher level calcns. will be required to achieve significant improvements.

1997

M Cl₂

M = He, Ne, Ar

127: 140906r Are rare-gas Cl₂ van der Waals molecules linear or T-shaped? Williams, Jason; Rohrbacher, Andreas; Djahandideh, Daniela; Janda, Kenneth C.; Jamka, Alan; Tao, Fu-Ming; Halberstadt, Nadine (Department of Chemistry and Institute for Surface and Interface Science, University of California, Irvine, CA 92697 USA). *Mol. Phys.* 1997, 91(3), 573-588 (Eng), Taylor & Francis. Ab-initio potential energy surfaces have been calcd. for HeCl₂, NeCl₂ and ArCl₂ using Moller-Plesset perturbation theory to fourth order (MP4) with a large basis set that includes bond functions. Each surface has local min. for both the perpendicular and the linear configurations, and in each case the linear min. is the deeper of the two. Low-lying bound states were calcd. for each of the mols. For HeCl₂ and NeCl₂ the perpendicular conformer is calcd. to be more stable than the linear geometry, in agreement with exptl. results. However, for ArCl₂ the ground state is localized in the linear configuration in contradiction to exptl. data. For this reason, the ArCl₂ case was studied in considerable detail. Higher-level calcns. were performed using two larger basis sets for the MP4 method and for the coupled-cluster method including single, double and perturbative triple excitations (CCSD(T) method). The higher level calcns. were performed

ab initio
 rccm
 cmp-pr
 u
 cm as with

C. A. 1997, 127, N10

for two points, one for the min. of each well. The full surfaces were then adjusted to be consistent with the higher-level calcns. The adjusted surfaces predict a perpendicular ground state for ArCl_2 when the CCSD(T) method is employed with the two largest basis sets tested. The largest basis and the CCSD(T) method were also applied to the HeCl_2 and NeCl_2 potential min. Again, the higher-level calcns. favor the perpendicular min. Since the calcd. ground state is clearly quite sensitive to the level of theory that is used, the potential of each mol. was studied to det. what range of relative well depths result in the obsd. perpendicular ground state.

He CCF

Om. 38431

1998

Kelly Higgins, Fu-Ming
Tao et al.,

M.N. J. Chem. Phys., 1998,
109, N 8, 3048 - 3050

He-Cl₂

4/6 energy

PA 1998, 129, 15

1998

✓ 129: 60022a Contributions of the two conformers to the microwave spectrum and scattering cross-section of the He-Cl₂ van der Waals system, evaluated from an ab initio potential energy surface. Naumkin, F. Y.; McCourt, F. R. W. (Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, ON Can. N2L 3G1). *J. Chem. Phys.* 1998, 108(22), 9301-9312 (Eng), American Institute of Physics. A high-level ab initio PES was calcd. for the ground state He-Cl₂ complex. The existence and relative depths of the 2 wells, 1 for each of the linear (L-well) and T-shaped (T-well) geometries, are correctly predicted with a simple atom-atom model using ab initio HeCl potentials of equiv. accuracy. Distortions of the He-Cl interaction due to perturbations of the electronic structure of the Cl atoms by strong intramol. forces in Cl₂ probably are responsible for the remaining underestimation of the binding energy. Even though it has a deeper well, the linear configuration is less stable than the T-shaped configuration when zero-point vibrations are taken into account. Although the lowest rovibrational levels of each conformer lie above the potential barrier sepg. the 2 wells, the assocd. wavefunctions reflect the presence of the other well only weakly, as indicated by the low local maxima in the probability densities at the other well positions. The presence of the L-well is found to affect the order of the rotational levels assocd. with the T-well. The microwave spectra originating from each of the 2 conformers are simulated, and suggest a possibility for direct confirmation of the existence of the L-well. The positions of spectral lines assocd. with the T-shaped conformer are quite sensitive to the binding energy for the linear conformer. The total differential cross section is affected significantly by the L-well position in the PES, while the influence of both the well depths appears to be rather weak. The addnl. anisotropy of the He-Cl₂ interaction, introduced with the L-well, gives rise to addnl. oscillations in the cross section behavior as a function of the scattering angle.

HeCl₂

1999

131: 23739k Ab initio potential energy surfaces for He-Cl₂, Ne-Cl₂, and Ar-Cl₂. Cybulski, Slawomir M.; Holt, Jennifer S. (Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford, OH 45056 USA). *J. Chem. Phys.* 1999, 110(16), 7745-7755 (Eng), American Institute of Physics. The three-dimensional ground state potential energy surfaces for He-Cl₂, Ne-Cl₂, and Ar-Cl₂ have been calcd. using the single and double excitation coupled-cluster approach with noniterative perturbational treatment of triple excitations [CCSD(T)]. Calcns. have been performed with the augmented correlation consistent triple zeta basis sets supplemented with an addnl. set of bond functions. Single point calcns. for approx. min. have also been performed with several other basis sets including the quadruple zeta basis set (aug-cc-pVQZ) with bond functions. For He-Cl₂ and Ar-Cl₂ the CCSD(T) results show that the linear configuration is lower in energy than the T-shaped

теор. расч.
ст.руктур

расч. теорет.
состояний

② K



ArCl₂, NeCl₂

C.A., 1999, 131, 12

one. For Ne-Cl_2 the CCSD(T) approach predicts the T-shaped configuration to be lower in energy. The linear configuration has been found to be more sensitive than the T-shaped one to the changes of the Cl-Cl bond length with the interaction becoming weaker when the Cl-Cl bond length is shortened from its equil. value and stronger when it is lengthened. More detailed anal. shows that sensitivity of component energies such as exchange, dispersion, and induction is much greater than that of supermol. results. The interaction in the T-shaped configuration becomes slightly stronger for shorter Cl-Cl bonds. For He-Cl_2 and Ar-Cl_2 the larger zero-point vibrational energy of the linear configuration is responsible for making the T-shaped configuration the ground vibrational state. Vibrational effects further increase the difference in energy between the ground state T-shaped configuration of Ne-Cl_2 and its linear counterpart.



HeClⁿ⁺

1999

Hughes J.M. et al.,

cmp-na, Eur. Phys. J. 1999,
Do, Vi,
meop.
racem
6(21), 185-192

Cur. Hebⁿ⁺; (III)

He₂Cl₂

2000

(crump)

134: 77962h Structure and spectroscopy of the He₂Cl₂ van der Waals cluster. Hernandez, Marta J.; Halberstadt, Nadine; Sands, William D.; Janda, Kenneth C. (Instituto de Matematicas y Fisica Fundamental (C.S.I.C.), Madrid, Spain E-28006). *J. Chem. Phys.* 2000, 113(17), 7252-7267 (Eng), American Institute of Physics. The rovibrational structure of the He₂Cl₂ van der Waals cluster in the X and B electronic states is studied by means of full dimensional quantum-mech. calcs. He₂Cl₂ is the smallest cluster contg. helium for which rotationally state-resolved data are available and for which the effects of Bose statistics are important. The He₂Cl₂ wave functions exhibit quite large amplitude motions, particularly for the He-He bending mode, assocd. with the angle formed between the two He-(center of mass of Cl₂) bonds. The preferred geometry of the ground van der Waals state is planar, with the He-He axis perpendicular to the Cl₂ axis. It is shown that a reduced dimension model for the He-He bending vibration together with a rigid structural model reproduces well the low-lying

C.A. 2001, 134, NG

energy levels of the complex and allows proper assignment of statistical wts. to the asym. top transitions of the B-X spectra. The symmetry under He exchange of the rigid rotor levels is shown to depend on the He-He bending level. The obsd. excitation spectra are successfully simulated using the proposed model. The effective rigid structure that best reproduces the rotationally excited levels with a rigid rotor anal. is a distorted tetrahedron where the He-He angle is approx. 130° . This difference from the 180° most probable configuration is due to the complex dependence of the moments of inertia on the internal degrees of freedom for such a floppy mol. Therefore, structural information obtained from obsd. spectra of this or similar clusters should be carefully analyzed to avoid reaching misleading conclusions. Fragmentation rates for He_2Cl_2 ($B, v=10-13$) are, for the first time, extd. from exptl. data, confirming that the dissocn. process is mainly sequential.