

1985

СН₄

1985

Δ 22 Б1147. Колебательная структура и обусловленная временем жизни ширина линии при фотоионизации основной оболочки метана. Vibrational structure and lifetime broadening in core-ionised methane. Asplund L., Gelius U., Hedman S., Helenelund K., Siegbahn K., Siegbahn P. E. M. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1985, 18, № 8, 1569—1579 (англ.)

расчет
потери крив

С возбуждением монохроматизированным излучением Al-KD измерен рентгеноэлектронный Cls-спектр молекулы CH₄, в к-ром удалось разрешить колебат. структуру. После калибровки энергетич. шкалы и аппаратной функции спектрометра по линии Ag2p_{3/2} для 3 компонент линии Cls с высокой точностью определены энергии связи ($290,707 \pm 0,003$; $291,098 \pm 0,003$; $291,479 \pm 0,006$ эВ), относит. интенсивности (0,63; 0,29; 0,06) и естественные ширины линий. При нахождении последних оказался существенным учет уширения вследствие эффекта Доп-

⑦
X

X. 1985, 19, N 22

СН₄⁺

плера. Ширина $1s$ -линии $0,107 \pm 0,010$ эВ для CH_4 в ≈ 2 раза больше теорет. оценки для атома С. Неэмпирич. методами ХФ и ограниченного конфигурационного взаимодействия проведены расчеты потенциальных кривых для основного состояния CH_4 и иона CH_4^+ с вакансией в $1s$ -оболочке. На основе полученных данных рассчитаны энергии связи и (в приближении Франка—Кондона) относит. интенсивности компонент колесат. структуры линии $1s$. О. А. Басченко

СН₄

[DM 21592]

1985

СН₄⁺

Болдырев А. И., Чаркин
О. П.

энергетик.

характер.

мол-л,

теор.

расчет,

Сейрукт.,

барьеры инверсии

Ж. С. Сейруктур. Ж. химии,

1985, 26, N 3, 158-181.

CH₄

1985

1 Б1281. Свойства инфракрасного излучения метана при повышенных температурах. Infrared radiation properties of methane at elevated temperatures. Brosmer M. A., Tien C. L. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1985, 33, № 5, 521—532 (англ.)

С использованием призмного спектрометра с низким ($32-87\text{ см}^{-1}$) разрешением измерены ИК-спектры газ. CH₄ в обл. полос ν_3 (3020 см^{-1}), ν_4 (1306 см^{-1}) и $\nu_1+\nu_4$ (4220 см^{-1}) при вариации т-р $290-850\text{ К}$ и давл. $0,25-1\text{ атм.}$ Подход, развитый Эльзассером для анализа узкополосных спектров поглощения, использован для нахождения средних значений поглощат. способности (ПС) для полос ν_3 и ν_4 . Для нахождения полной ПС полос ν_3 , ν_4 и $\nu_1+\nu_4$ использована модель Эдвардса для экспоненциальной формы контура широкой полосы поглощения. С использованием полученных параметров широких полос поглощения рассчитаны величины излучат. способности CH₄ для изученных интервалов давл. и температуры.

А. Н. Курский

(Di)

X. 1986, 19, N 1



OM 20672 1985

10 Б1068. Потенциал диссоциации для разрыва связи C—H в метане. Dissociation potential for breaking a C—H bond in methane. Brown Franklin B., Truhlar Donald G. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 5, 441—446 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом КВ для большого числа исходных конфигураций при рассмотрении всех одно- и двухкратно возбужденных конфигураций проведены расчеты сечения ППЭ для реакции диссоциации $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_1$ вдоль расстояния $R(\text{C—H})$. Использован расширенный 3-экспонентный базис $6-311++\text{ГФ}$, включающий d - и f -диффузные функции на С и p -функции на Н. Энергия корреляции вычислена по теории возмущений 4 порядка Мёллера — Плессета. Геометрич. параметры CH_3 оптимизированы при каждом значении R . Результаты расчетов сопоставлены с потенциальными кривыми Морзе, Липпинкота, Варшни и Ридберга. Найдено, что Пт Липпинкота и Варшни лучше описывают вычисленную кривую, чем потенциал Морзе.

Э. Герман

расчет сечения
ППЭ

X, 1985, 19, №10

СН₄

От. 20672 1985

6 Д233. Потенциальная функция диссоциации для разрыва связи C—H в метане. Dissociation potential for breaking a C—H bond in methane. Brown Franklin B., Truhlar Donald G. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 5, 441—446 (англ.)

Сечение поверхности потенц. энергии системы CH₄, соответствующее пути реакции CH₄ → CH₃ + H, рассчитано методом конфигурац. взаимодействия (КВ) с учетом одно- и двукратных возбуждений набора исходных конфигураций (НИК). Орбитальный базис был получен путем расширения стандартного набора сгруппированных гауссовых ф-ций 6-311 ГФ поляризационными d- и f-ф-циями атома C и p-ф-циями атома H. Базис МО и НИК построены полным в активном пространстве многоконфигурац. методом ССП; размерность базиса конфигураций составила 63 608. Получено значение энергии диссоциации $D = 104,3$ ккал/моль, заниженное как по сравнению с эксперим. величиной (112,4 ккал/моль), так и по сравнению с результатом

потенц. кривая

ср. 1985, 18, № 6

расчета в четвертом порядке теории возмущений Меллера—Плессета (ТВМП 4). Предполагается, что некоторое улучшение оценки D может быть достигнуто за счет расширения НИК. Отмечено, что в области межъядерных расстояний, в 2—3 раза превышающих равновесное, полученная методом КВ. НИК потенц. кривая значительно точнее, чем в случае использования ТВМП 4. Библ. 25. А. В. Зайцевский

CH₄

[Am. 21 865]

1985

Brown L.R., Toth R.A.,

cremps

J. Opt. Soc. Amer., 1985,
B2, N5, 842-856.

$\text{CH}_3 - \text{H}$

1985

Dannenberg J. J.,
Rayer J. C., et al.

No;

THEOCHEM 1985, 24
(3-4), 343-59.

( CH_2 ; III)

D(CH₃-H)

1985

Dannenberg J. J.,
Tanaka K.

J. Amer. Chem. Soc., 1985,
107, N 3, 671-674.

(cu. ● D(H-H); III)

СМ4

1985

7 6 Д75. Спектроскопия двойного резонанса метана. Теоретический расчет интенсивности колебательно-вращательных переходов и экспериментальное исследование нижнего перехода ($3\nu_3, F_2$). Double resonance spectroscopy in methane. Theoretical vibration-rotation intensities and experimental investigation of the lower ($3\nu_3, F_2$) level. De Martino A., Frey R., Pradère F. «Mol. Phys.», 1985, 55, № 4, 731—749 (англ.)

(Vi)

Проведено вычисление матричных элементов дипольного момента для колебательно-вращательных переходов молекул типа метана при учете расщепления уровней анизотропными эффектами ангармонизма и колебательно-вращательного взаимодействия. Эффекты нежесткости в выражении дипольного момента не учитываются. С использованием аппарата теории не-

ф. 1986, 18, № 6

приводимых тензорных операторов получены общие выражения для матричных элементов дипольного момента между колебательными состояниями различных типов симметрии. При этом рассматриваются только переходы, разрешенные по колебательным правилам отбора. Приведены таблицы вращательных факторов сил линий. С использованием лазеров на красителях для ближней ИК-области методом двойного ИК-резонанса измерены интенсивности линий F_2 -компоненты второго обертона $3\nu_3$. Измеренные и вычисленные относит. интенсивности линий согласуются между собой.

М. Р. Алиев

СН₄

1985

9 Б1063. Спектроскопия двойного резонанса в применении к метану. Теоретические колебательно-вращательные интенсивности и экспериментальное исследование нижнего уровня ($3\nu_3$, F_2): Double resonance spectroscopy in methane theoretical vibration-rotation intensities and experimental investigation of the lower ($3\nu_3$, F_2) level. De Martino A., Frey R., Pradère F. «Mol. Phys.», 1985, 55, № 4, 731—749 (англ.)

С помощью эксперим. установки, описанной авторами ранее в работе «Chem. Phys. Scit.», 1983, 95, 200, изучен спектр двойного резонанса молекулы метана. Предв. накачкой молекула метана возбуждалась в ($2\nu_3$, F_2)-состояние, для которого изучен спектр поглощения, отвечающий переходу в ($3\nu_3$, F_2)-состояние. Экспериментально определены частоты и распределение интенсивностей в полосе $2\nu_3 \rightarrow 3\nu_3$. Для описания эксперим. данных развит формализм, позволяющий объяснить распределение интенсивностей в колебательно-вращат. спектрах двойного резонанса для тетраэдрич. молекул. Определены эффективные значения вращат. и кориолисовых постоянных для ($3\nu_3$, F_2)-состояния метана.

Б. И. Жилинский

(м.п., ν_i)

X. 1986, 19, 29

CH₄

1985

103: 149823y Double resonance spectroscopy in methane. Theoretical vibration-rotation intensities and experimental investigation of the lower ($3\nu_3$, F_2) level. De Martino, A.; Frey, R.; Pradere, F. (Lab. Opt. Quant., Ec. Polytech., 91128 Palaiseau, Fr.). *Mol. Phys.* 1985, 55(4), 731-49 (Eng). Vibration-rotation intensities were calcd. for transitions between states of arbitrary vibrational symmetries, for tetrahedral mols. Eigenfunctions of 1st order Coriolis interactions, which are assumed to be much smaller than anharmonic splittings, were used. While some bands, among which fundamentals and overtones, follow the $\Delta R = 0$ selection rule, for others the most intense vibration-rotation lines are those with ΔR max., in agreement with double-resonance investigations of stretching levels of CH₄. One such investigation is presented here, in which the lower ($3\nu_3$, F_2) level of CH₄ was found at 8906.78 cm⁻¹, in close agreement with local-mode predictions. Several IR lines in this region were assigned, the effective rotational consts. being 5.214 and 5.24 cm⁻¹ for $R = J$ and $R \neq J$ Coriolis sublevels, resp.

(ll.n.)

C.A. 1985, 103, N 18

СЧ

1985

4 Л199. Измерения полуширин линий полосы $\nu_4^{12}\text{CH}_4$ с помощью перестраиваемого диодного лазера и фурье-спектрометра. Measurements of $^{12}\text{CH}_4 \nu_4$ band halfwidths using a tunable diode laser system and a Fourier transform spectrometer. Devi J. Malathy, Rinsland Curtis P., Smith Mary Ann H., Benner D. Chris. «Appl. Opt.», 1985, 24, № 17, 2788—2791 (англ.)

При $t = 296 \text{ K}$ в области $1380\text{—}1250 \text{ см}^{-1}$ методами диодно-лазерной и фурье-спектроскопии исследовано уширение воздухом и азотом вращательных линий в P -, Q - и R -ветвях основной колебательно-вращательной полосы поглощения $\nu_4^{12}\text{CH}_4$. При 2 (и более) значениях давл. $^{12}\text{CH}_4$ в интервале $(5\text{—}2,5) \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, с полушириной аппаратной ф-ции $(3\text{—}6) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, определенной по методу Фридовича и др. (Fridovich B., et al., «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, 269), измерены полуширины 25 линий для давл. уширяющих газов в интервале $(30\text{—}90) \text{ мм рт. ст.}$ Рассчитаны лоренцевские полуширины линий и с точностью не хуже 3% определены их коэф. уширения, b_L^0 . Представлено сравнение полученных значений b_L^0 с литер. данными. Отмечено, что в среднем для исследованных линий выпол-

$\nu_4, \text{м.п.}$

ф. 1986, 18, № 4

няется соотношение: $b_L^0 (\text{воздух}) = 0,992 b_L^0 (\text{N}_2)$.
В. К.

Wei:

CH₄

1985

103: 131509r Measurements of ¹²C-methane ν_4 band halfwidths using a tunable diode laser system and a Fourier transform spectrometer. Devi, V. Malathy; Rinsland, Curtis P.; Smith, Mary Ann H.; Benner, D. Chris (Phys. Dep., Coll. William and Mary, Williamsburg, VA 23185 USA). *Appl. Opt.* 1985, 24(17), 2788-91 (Eng). Air-broadened and N₂-broadened halfwidths at room temp. for 25 transitions in the ν_4 fundamental band of ¹²CH₄ were detd. from IR absorption spectra recorded with a tunable diode laser spectrometer. Two tunable diode lasers operating at 1250-1380-cm⁻¹ were used to obtain the data. Air-broadened halfwidths for 20 of these lines were also detd. from addnl. spectra recorded at 0.01-cm⁻¹ resoln. with the Fourier transform spectrometer in the McMath solar telescope complex on Kitt Peak. The air-broadened halfwidths obtained from these 2 techniques are very consistent with agreement better than 3% in most cases.

(24)

C. A. 1985, 103, N16.

СН₄

1985

24 Б1262. Фурье-спектроскопия комбинационного рассеяния высокого разрешения со сверхкороткими лазерными импульсами. High resolution Fourier transform Raman spectroscopy with ultrashort laser pulses. Gräener H., Laubereau A. «Opt. Commun.», 1985, 54, № 3, 141—146 (англ.)

Предложена новая модификация спектроскопии КАРС (когерентного анти-стоксова КР) высокого разрешения. Спектр КАРС возбуждается сверхкороткими лазерными импульсами, а зондирование производится с временной задержкой до $\sim 10^{-8}$ с последовательностью лазерных импульсов, что позволяет проследить за изменением сигнала во времени. Фурье-преобразование этой зависимости дает возможность восстановить спектр КАРС. В кач-ве примера метод применен для анализа Q-ветви полосы ν_2 газ. $\text{CH}_4(\text{I})$. Возбуждение спектра и зондирование производили пикосекундными лазерными импульсами (длительностью 23 и 12 пс соотв.). Разрешение на спектре достигало $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Это позволило уверенно зарегистрировать тензорное расщепление $F=2$ -переходов I.

А. В. Бобров

В. И. М. А.

X. 1985, 19, N 24

CH₄

1985

3 Б1302. Сравнительное изучение расщепления вращательных уровней молекул CH₄ и CD₄ с использованием инвариантных тензорных операторов высокого порядка. A comparative study of CH₄ and CD₄ rotational splitting using high order invariant tensor operators. Gulácsi Xs., Tosa V., Gulácsi M. «17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8—13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr.» S. 1., s. a., P-30 (англ.)

Показано, что для описания тетраэдрич. расщепления линий вращат. структуры ИК-полос вырожденных колебаний молекулы CH₄ следует ввести в колебательно-вращат. гамильтониан все инвариантные тензорные операторы 4-, 6- и 8-го рангов: введение тензора 8-го ранга на порядок уменьшает стандартные отклонения между вычисленными и измеренными частотами. В случае CD₄ тетраэдрич. структура определяется гл. обр. тензором 4-го ранга.

Е. В. Алиева

В. М. Л.

X. 1986, 19, N 3

СН₄

1985

8Д86. Сравнительное изучение вращательного расщепления в СН₄ и CD₄ с использованием инвариантных тензорных операторов высших порядков. A comparative study of CH₄ and CD₄ rotational splitting using high order invariant tensor operators. Gulacsi Zs., Tósa V., Gulacsi M. «J. Mol. Struct.», 1986, 142: Mol. Spectros. and Mol. Struct. 1985. Proc. 17 Eur. Congr. Mol. Spectros., Madrid, 8—13 Sept., 1985. Pt B, 87—89 (англ.)

На примере анализа ветви P(10) колебательной полосы ν_3 молекулы СН₄ и CD₄ проведено сравнение вкладов тензорных операторов четвертого, шестого и восьмого рангов в центробежное искажение. Показано, что для молекулы СН₄ необходимо учитывать все 3 тензорных оператора, в то время как для CD₄ хорошее описание эксперим. данных достигается с помощью одного тензорного оператора четвертого ранга.

Е. А. Ж.

(4) Δ

ср 1986, 18, N 8

СД₄

СН₄

1985

3 Д139. Использование преобразования трансляции слэтеровских функций при расчете многоцентровых интегралов: Гусейнов И. И., Имамов Э. М., Пашаев Ф. Г., Садыхов Ф. С. «Ж. структур. химии», 1985, 26, № 5, 172—175

Получены ф-лы для трансляции слэтеровских ф-ций и для вычисления многоцентровых интегралов, на основании которых составлены программы на языке Фортран для ЭВМ БЭСМ-6. Проведен расчет многоцентровых интегралов, возникающих в у-ниях Хартри—Фока—Рутана для молекул СН₄ и С₂Н₄.

структура

(4) [X]

ср. 1986, 18, № 3

CH₄

1985

7 Б1011. Использование преобразования трансляции слэтеровских функций при расчете многоцентровых интегралов. Гусейнов И. И., Имамов Э.-М., Пашаев Ф. Г., Садыхов Ф. С. «Ж. структур. химии, 1985, 26, № 5, 172—175

Упрощены ф-лы для переноса слейтеровских орбиталей и вычисления многоцентровых интегралов в ур-ниях Хартри — Фока — Рутана. Ф-лы запрограммированы на ФОРТРАН'е для ЭВМ БЭСМ-6. Проведен расчет интегралов для молекул CH₄ и C₂H₄.

Е. Л. Розенберг

Кб. мех.
расчет

(4) ⊗ C₂H₄ ●

Х. 1986, 19, N 7.

СН₄

1985

18 Б1312. Сила линий полосы $\nu_3-\nu_4$ метана. Line strengths of the $\nu_3-\nu_4$ band of methane. Hitić J. C., Loete M., Brown L. R. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 1, 119—137 (англ.)

Измерено (с разрешением $0,011 \text{ см}^{-1}$, многоходовая ячейка Уайта, давл. $4-\sim 20 \text{ мм}$) и приведены положение и силы 413 линий вращат. структуры полосы $\nu_3-\nu_4$ в спектре поглощения $^{12}\text{CH}_4$. Значения (в Д) параметров разложения 1-го порядка дипольного момента, описывающих эксперим. данные по силам линий со средним отклонением $\sim 4\%$: $\mu(0, F_2) = 0,040460$, $\mu(1, E) = -9,9 \cdot 10^{-5}$, $\mu(1, F_1) = 3,30 \cdot 10^{-4}$, $\mu(1, F_2) = -3,47 \cdot 10^{-4}$. Полная сила полосы составляет $0,050 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$. Оценены также силы др. полос метана: $\nu_1-\nu_4$ (положение центра полосы 1610 см^{-1} , сила $-8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$), $\nu_3-\nu_2$ (1486; 0,009), $\nu_1+\nu_4$ (4220; 6,9), $\nu_2+\nu_3$ (4544; 1,7), $\nu_3+\nu_4$ (4334; 12,0).

В. М. Ковба

X. 1986, 19, N 18

(м.п.)

CH₄

1985

У 9 Л206. Силы линий полосы $\nu_3-\nu_4$ метана. Line strengths of the $\nu_3-\nu_4$ band of methane. Hilico J. C., Loete M., Brown L. R. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 1, 119—137 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,011 \text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр поглощения метана в области $1568-1932 \text{ см}^{-1}$ при давл. 4—20 Тор и длине пути 20 м. Идентифицирована вращательная структура полосы $\nu_3-\nu_4$ ($J \leq 13$) и тонкая структура линий, обусловленная анизотропными эффектами колебательно-вращательного взаимодействия. Измерены силы 413 линий этой полосы с точностью до 4%. С использованием аппарата неприводимых тензорных операторов группы вращений и точечной группы T_d получены общие выражения для сил переходов в полосе $\nu_3-\nu_4$. При этом учтены первые два члена разложения эффективного дипольного момента, полученного методом контактных преобразований: первый член зависит от двух параметров, равных 0,0397 и 0,04046 ед. Дебая, а второй член

(М.П.)

ср. 1986, 18, № 9

дает поправки типа Германа—Уоллиса с тремя параметрами, равными $-0,099$, $0,330$ и $-0,347$ (все в ед. 10^{-3} ед. Дебая). Для интегр. силы полосы при $t=296$ К получено значение $0,050 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$.

М. Р. Алиев



CH₄

1985

IUPAC

прозрачная. Pure Appl. Chem.

расчёт

1985, 57(1), 121-47.

таблиц,

сер. ном.

(сер. H₂O; III)

СН₄

1985

З Б1168. Длинноволновые инфракрасные спектры поглощения молекул СН₄ и CF₄ в газовой фазе; теоретический расчет. Far-infrared absorption in gaseous CH₄ and CF₄. A theoretical study. Joslin C. G., Gray C. G., Singh S. «Mol., Phys.», 1985, 54, № 6, 1469—1489 (англ.)

Развита теория длинноволнового ИК-спектра поглощения неполярных молекул типа метана, наведенного столкновениями молекул в плотном газе. С учетом мгновенного дипольного момента, наведенного октупольным и гексадекапольным моментами молекулы-партнера при предположении парных соударений и изотропности межмолек. Пт получены общие выражения для дипольной корреляционной ф-ции, коэф. поглощения вращат. и

спектр

Х. 1986, 19, № 3

трансляционной полос и для спектральных моментов до 6-го порядка трансляционной полосы (используются методы теории информации). По лит. данным для октупольных и гексадекапольных моментов и для параметров межмолек. Пт Леннард-Джонса выполнен расчет спектра поглощения метана в обл. $0-600\text{ см}^{-1}$ и CF_4 в обл. $0-160\text{ см}^{-1}$. Результаты расчета согласуются с экспериментом вплоть до максимума полосы поглощения, на более высоких частотах расчет дает завышенные значения коэф. поглощения: небольшие расхождения объяснены неучтенными эффектами (анизотропия межмолек. Пт, квантовые поправки, перекрывание электронных оболочек).

Е. В. Алиева

CH₄

1985

Koga T, Kobayashi H,

расчёт
резонанс,
структ.

J. Chem. Phys., 1985,
82, N3, 1437-1439.

(сер. H₂; III)

CH₄

1985

19 Б1236. Спектральный профиль индуцированного столкновениями трансляционного спектра рассеяния газообразного CH₄. Определение анизотропии парной поляризуемости. The spectral profile of the collision-induced translational light scattering by gaseous CH₄. Determination of the pair polarizability anisotropy. Meinander N., Penner A. R., Bafile U., Barocchi F., Zoppi M., Shelton D. P., Tabisz G. C. «Mol. Phys.», 1985, 54, № 2, 493—503 (англ.)

спектр

Из индуцированных спектров рассеяния чистого метана и смесей метана с аргоном и ксеноном в области 20—450 см⁻¹, измеренных в пред. работе, за вычетом индуцированных вращат. спектров найдены индуцированные трансляц. спектры рассеяния этих систем: абсолютные интенсивности спектров определены по отношению к спектру чистого аргона как к стандарту. Определены нулевой, 2-й и 4-й моменты спектров. Выполнен расчет этих моментов с учетом парной поляризуемости молекул

x. 1985, 19, n 19

при столкновениях, включая анизотропию парной поляризуемости, и по сравнению измеренных и вычисл. спектральных моментов определены параметры парной поляризуемости: при этом использованы три различных потенциала межмолек. взаимодействий. Е. В. Алиева



CH₄

Dm 21333

1985

9 Л169. Наблюдение чисто вращательных спектров метана и метана- d_4 в основном колебательном состоянии на микроволновом фурье-спектрометре. Pure rotational spectra of methane and methane- d_4 in the vibrational ground state observed by microwave Fourier transform spectroscopy. Oldani M., Andrist M., Bauder A., Robiette A. G. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 110, № 1, 93—105 (англ.)

На импульсном МВ фурье-спектрометре с сверхзвуковой молекулярной струей в диапазоне 8—18 ГГц исследованы запрещенные вращательные спектры CH₄ и CD₄, проявляющиеся за счет центробежного искажения. Идентифицированы линии Q-ветви ($\Delta J=0$) 27 переходов с $J=11$ —19 CH₄ и 25 переходов с $J=17$ —24 CD₄; наблюдаемые линии соответствуют переходам между компонентами расщепления J -уровней анизотропным центробежным искажением. Определены значения па-

M.N.

(7) 

ср. 1985, 18, n 9

CH₄

раметров анизотропного (или тензорного) квартичного, секстичного и октичного центробежного искажения:
 $D_t = 132,9436$ и $32,6579$ кГц, $H_{4t} = -16,9790$ и $-2,087$ Гц, $H_{6t} = 10,9956$ и $1,1496$ Гц, $L_{4t} = 2,000$ и $0,281$ мГц, $L_{6t} = -2,519$ и $-0,1460$ мГц, $L_{8t} = -2,617$ и $-0,3498$ мГц для CH_4 и CD_4 соответственно.

М. Р. Алиев

СН₄

От 21333

1985

18 Б1311. Чисто вращательные спектры метана и метана- d_4 в основном колебательном состоянии, наблюдаемые при помощи микроволновой фурье-спектроскопии. Pure rotational spectra of methane and methane- d_4 in the vibrational ground state observed by microwave Fourier transform spectroscopy. Oldani M., Andrist M., Bauder A., Robiette A. G. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 110, № 1, 93—105 (англ.)

Di, M. N;

На импульсном микроволновом фурье-спектрометре в обл. частот 8—18 ГГц с точностью 50 кГц измерены вращат. спектры СН₄ (I) и CD₄ (II), в основном колебат. состоянии. Измеренные спектры индуцированы за счет эффектов колебательно-вращат. взаимодействия. Экспериментально определена предельная чувствительность спектрометра по коэф. поглощения $2,5 \cdot 10^{-12}$ см⁻¹ при времени накопления сигнала 4 ч. Для I идентифицировано 27 вращат. переходов от $J=11$ до $J=19$ и для II 25 переходов от $J=17$ до $J=24$. Все измерен-

Х. 1985, 19, N 18.

ные переходы принадлежат к 3 типам переходов Q-ветви, запрещенным в приближении жесткого волчка, $A_1—A_2$, $E—E$ и $F_1—F_2$. Анализ спектров выполнен с включением 8 молек. постоянных. Отклонение расчетных частот от измеренных составило в случае I около 500 кГц и в случае II не более 2 МГц. Полученные результаты согласуются с данными штарковской МВ-спектроскопии для переходов $E—E$. С. Н. Мурзин



CH₄

(Om. 21333)

1985

recmo fra-
ham. creep

102: 122328h Pure rotational spectra of methane and methane-d₄ in the vibrational ground state observed by microwave Fourier transform spectroscopy. Oldani, M.; Andrist, M.; Bauder, A.; Robiette, A. G. (Lab. Phys. Chem., Eidg. Tech. Hochsch. Zurich, CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 110(1), 93-105 (Eng). Pure rotational Q-branch microwave transitions of CH₄ (I) and CH₄-d₄ (II) were obsd. with a pulsed microwave Fourier transform (MWFT) spectrometer operating in the 8-18 GHz frequency range. Twenty-seven obsd. transitions of I were assigned to centrifugal distortion elec. dipole transitions with J between 11 and 19. Twenty-five transitions of II were assigned to transitions with $J = 17-24$. All 3 types of perturbation-allowed Q-branch transitions $A_1 - A_2$, $E - E$, and $F_1 - F_2$, were obsd. with the MWFT technique. For both I and II, refined tensor centrifugal distortion consts. D_t , H_{4t} , H_{6t} , L_{4t} , L_{6t} , and L_{8t} were detd. in a least-squares anal. of the measured transition frequencies. For II, the influence of the 2 J^{10} consts., P_{4t} and P_{8t} , was assessed.

⑦ ⊗ CD₄ ●

C. A. 1985, 102, N 14.

CH₄

1985

19 Б1233. Спектральная интенсивность индуцированного столкновениями вращательного спектра комбинационного рассеяния газообразного CH₄ и смесей CH₄ с инертными газами. The spectral intensity of the collision-induced rotational Raman scattering by gaseous CH₄ and CH₄-inert gas mixtures. Penner A. R., Meinander N., Tabisz G. C. «Mol. Phys.», 1985, 54, № 2, 479—492 (англ.)

спектр,

м.п.

С использованием аргонового лазера с мощностью 1 Вт на линии 5145 А измерены спектры КР в области 20—450 см⁻¹ чистого метана и смесей метана с аргоном и ксеноном при полном давл. до 200 атм. Квадратичная зависимость интенсивности КР от плотности газа показывает, что спектры индуцированы парными столкновениями молекул. Форма ВЧ-крыла спектров хорошо описывается по модели, учитывающей только диполь-квадрупольную поляризуемость, индуцированную действующими взаимодействиями. Как для чистого метана, так и для смесей метана с аргоном и ксеноном получена величина диполь-квадрупольной поляризуемости $A = 0,88 \pm 0,05 \text{ А}^4$, согласующаяся с результатами неэмпирич. расчетов.

Е. В. Алиева

Х. 1985, 19,
N 19

CH₄

OM. 23 553 1985

~ 18 B1120. Приведенный гамильтониан для взаимодействующих состояний 0100 и 0001 тетраэдрических молекул XV₄. Рассчитанные параметры типа r^2J^2 и r^2J^3 для ν_2 и ν_4 полос метана. Reduced Hamiltonian for 0100 and 0001 interacting states of tetrahedral XV₄ molecules: calculated r^2J^2 and r^2J^3 -type parameters for ν_2 and ν_4 bands of methane. Perevalov V. I., Tyuterev Vl. G., Zhilinskii B. I. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 1, 1—19 (англ.)

Исследована неоднозначность эффективного вращат. гамильтониана для диады взаимодействующих колебат. состояний и ν_2 и ν_4 типов симметрии E и F₂ в тетраэдрич. молекулах XV₄. Построено унитарное преобразование, позволяющее перейти к редуцированному гамильтониану, записанному с точностью до членов третьего порядка. Для молекул CH₄ и SiH₄ показана эквивалентность спектроскопич. параметров, найденных разными авторами. С помощью метода кон-

М.П.

(H) 

X. 1986, 19, N 18

тактных преобразований рассчитаны спектроскопич. постоянные для диады колебат. состояний молекулы метана. Обсуждена. связь неоднозначности расчета спектроскопич. постоянных в рамках прямой спектроскопич. задачи с неоднозначностью эффективного гамильтониана, используемого для обработки эксперим. данных.

Б. И. Жилинский



CH₄

1985

10 Л174. Спектроскопия высоких обертонов некоторых дейтерированных метанов. High-energy overtone spectroscopy of some deuterated methanes. Perry J. W., Moll D. J., Kuppermann A., Zewail A. H. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 3, 1195—1211 (англ.)

Оптико-акустическим методом получены спектры ИК-поглощения газообразного метана CH₄ и его дейтеро-производных CH₂D₂, CH₃D и CHD₃ в области высоких обертонов СН-колебаний. Описаны эксперим. установка и методика измерений. Для CHD₃ зарегистрированы полосы $5\nu_1$, $6\nu_1$, $7\nu_1$, $4\nu_1+2\nu_5$, $5\nu_1+2\nu_5$, $6\nu_1+2\nu_5$, $6\nu_1+\nu_5+\nu_6$. Приведены частоты колебательно-вращательных линий полос $5\nu_1$, $4\nu_1+2\nu_5$ и $5\nu_1+2\nu_5$ и сечения поглощения для всех полос, оцененные по интенсивностям Q-ветвей. Определены колебательные частоты и вращательные постоянные молекулы в возбужденных состояниях. Изучен резонанс Ферми в рамках двух- и трех-

Di, M. N;

(43)

17

ср. 1985, 18, N10

уровневой схем, определены параметры резонанса. Рассчитанные с этими параметрами интенсивности хорошо согласуются с измеренными. Отмечено нелинейное изменение вращательной постоянной B при колебательном возбуждении, связанное с резонансом Ферми. Для остальных молекул изучены пятые обертоны СН-колебаний. Отмечено слабое влияние внутримолекулярного переноса колебательной энергии на спектры этих молекул. Библ. 46. М. В. Т.

CH₄

1985

Reed Alan E.,
Weinstock Robert B., et al.

ab initio
param

J. Chem. Phys. 1985,
83(2), 735-46.

(Cor. CH₃F; III)

CH₄

1985

Sandorfy C., Lussier L.S.

Photophys. and Photo-
emission Chem. Vac. Ultraviolet
(обзор) Proc. NATO Adv. Study

Inst., Lake Geneva, Wise.
Aug. 15 - 28, 1982. Dordrecht
e.a., 1985, 819-840.

(see. H₂; III)

СН₄

М. 22407

1985

2 Д67. Расчеты длины связи и энергий диссоциации метана методом полного конфигурационного взаимодействия с набором исходных конфигураций. Multireference CCI calculations on the bond distance and dissociation energies of methane. Siegbahn Per E. M. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 119, № 6, 515—522 (англ.)

Многоконфигурационным методом ССП в варианте полного активного пространства с последующим учетом всех однократных и двукратных возбуждений по отношению к набору исходных конфигураций (НИК) методом конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитаны равновесное межъядерное расстояние (r_e) и энергии диссоциации молекулы метана. Использовано 4 различных базиса сгруппированных гауссовых ф-ций, включающих поляризационные и диффузные АО. НИК на стадии КВ состоял из 6 и 8 конфигураций. В результате расчетов для энергий диссоциации СН₄ получены значения согласующиеся с экспериментальными в пределах 2%, в то

расчет D_0 ,
М. П.

ср. 1986, 18, №2

Время как расчетное и эксперим. значения r_e отличаются на 0,01 ат. ед. Разница между расчетным и теоретич. величинами r_e сохраняется при расширении размерности базисной системы; дополнительной оптимизации базисных ф-ций, смене НИК, а также при учете вкладов от несвязанных диаграмм с помощью ф-лы Давидсона, что может быть связано с неверной обработкой эксперим. данных.

А. И. Дементьев



СН₄

От 22407

1985

3 Б1037. Расчеты многоссылочным методом сгруппированного КВ межъядерного расстояния и энергий диссоциации метана. Multireference CCI calculations on the bond distance and dissociation energies of methane. Siegbahn Per E. M. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 119, № 6, 515—522 (англ.)

Выполнены неэмпирич. расчеты молекулы метана CH₄, радикала CH₃ и атома C. В расчетах применялись 4 расширенных поляризованных базиса вплоть до C [9s5p4d1f], H [4s2p1d]. Для получения орбиталей использовался метод ССП в полном активном пространстве, а для расчета динамич. корреляц. энергии — метод сгруппированного configuraц. взаимодействия (СКВ) с учетом многоссылочного аналога поправки Дэвидсона. Табулированы расчетные равновесные длины связей CH (r_e) в CH₄ и энергии диссоциации CH₄ → CH₃ + H и CH₄ → C + 4 H. Расширение базиса, тщательная оптими-

геометр.,
стр. 1, 20

(42) 12
X. 1986, 19, № 3

зация орбиталей и увеличение числа ссылочных состояний почти не влияют на r_e ; небольшое влияние оказывает только учет основной корреляции. Наиболее вероятная причина остающегося расхождения теоретич. и эксперим. r_e — ошибка в анализе эксперим. данных. Энергии диссоциации отлично согласуются с экспериментом.

В. Я. Беспалов

СН₄

1985

1 Б1086. Расчеты и свойства неортогональных сильно локализованных молекулярных орбиталей. Calculation and properties of non-orthogonal, strictly local molecular orbitals. Smits G. F., Altona C. «Theor. Chim. acta», 1985, 67, № 6, 461—475. (англ.)

Предложен метод определения неортогональных сильно локализованных МО (НОСЛМО), основанный на прямой минимизации функционала энергии E , построенного на 1-детерминантной ф-ции, образованной НОСЛМО ϕ_p . Каждая ϕ_p строится как линейная комбинация поднабора Γ_p полного базиса, где p нумерует центры локализации (атомы, неподеленные пары, связи). Методом НОСЛМО в базисе 4-31 ГФ проведены расчеты E и барьеров внутр. вращения A для CH_4 , NH_3 , H_2O , CH_3CH_3 , CH_3NH_2 , CH_3OH , NH_2NH_2 , NH_2OH и HOOH . Найдено, что E в НОСЛМО завышается максимум на 20 ккал/моль относительно E соотв. канонич. ССП, но величина A воспроизводится достаточно кор-

 $U_0, E;$

(48) 17
X. 1986, 19, N 1

ректно. Для изучения трансферабельности НОСЛМО исследованы отклонения от средних значений кинетич. энергии, притяжения к ядрам, 2-электронной энергии самодействия и маллиkenовских заселенностей на найденных НОСЛМО. Эти отклонения найдены малыми. Предложено использовать НОСЛМО для анализа конформац. проблем. М. Кузьминский

CH₄

1985

/ 103: 76383t Calculation and properties of nonorthogonal, strictly local molecular orbitals. Smits, Guido F.; Altona, Cornelis (Gorlaeus Lab., State Univ. Leiden, 2300 RA Leiden, Neth.). *Theor. Chim. Acta* 1985, 67(6), 461-75 (Eng). A general procedure to calc. non-orthogonal, strictly local mol. orbitals (NOLMOs) expanded using only a subset of the total basis set is presented. The energy of a single determinant wave function is minimized using a Newton-Raphson approach. Total energies and barriers to internal rotation for CH₄, NH₃, H₂O, C₂H₆, MeNH₂, MeOH, NH₂NH₂, NH₂OH and H₂O₂, and certain properties of the NOLMOs present in these mols., are investigated using the 4-31G basis set.

V₀, meop.
racem.

(48)

17

C.A. 1985, 103, N10.

CH₄

[Om. 23031]

1985

Tarantelli F., Schirmer J.,
Sgamellotti A., et al.,

crekmp

Chem. Phys. Lett., 1985,
122, N1-2, 169-174.

Сту

1985

Жилинский Б.И.,

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора физ.-матем. наук,
Москва, 1985.

спектр. п-да;
теор. расч.

Метод неприводимых тензор-
ных операторов в теории
спектров $\bullet$ и строение
соединения.