

1983

NH_3

1983

Achiba Yohji, Sato Kenji
et al.

гапто-
интерпром.
спектр.

J. Chem. Phys., 1983,
78, N 9, 5474-5479.

(сер. NO; III)

NH₃

1983

Al-Jibury Abdul Latif K.,
Najim Tarigs., et al.

Сен. ност.,
Vi;

Chim. Acta Turc. 1983,
11 (2), 245-52.

(Сен. H₂O; III)

NH₃

1983

99:166186j Multiphoton transitions in gases at microwave frequencies. Alzetta, G.; Battaglia, A. (Dip. Fis., Univ. Pisa, Pisa, Italy). *J. Phys., Lett.* 1983, 44(18), 755-9 (Eng). Multiphoton transitions are produced by irradiating a gas by 2 microwave power sources. Three-photon transitions in NH₃ and OCS were studied as a function of frequencies, power, and d. of gases. Measurements agree fairly well with theor. predictions.

of examples

⊗(H) OCS

©. A. 1983, 99, N20

NH₃

[Om. 17133.]

1983

(2)

Baker J., Pickup B.T.,
Mol. Phys., 1983, 49, N3,
657-662.

NH_3

1983

Bartlett R. J., Sekino
Mideo, et al.

ракрём
E

Chem. Phys. Lett.,
1983, 98, N1, 66-71.

(Cen. BH; III)

NH₃

1983.

98: 152021u Effect of vibrational excitation on shape parameters of vibrational-rotational lines in the ν_2 mode of ammonia. Bulanin, M. O.; Ladvishchenko, Yu. M.; Sveshnikov, Yu. M. (USSR). *Opt. Spektrosk.* 1983, 54(2), 200-2 (Russ). An investigation of the absorption coeff. as a function of the gas pressure ($P = 10-120$ torr) gave values of the integral intensities and self-broadening (α) and self-shift (β) coeffs. of the $saR(3,1)$ and $saR(4,3)$ lines of the $2\nu_2-\nu_2$ hot transition in the $^{14}\text{NH}_3$ mol. The transitions were induced by $9.4\text{-}\mu\text{m}$ $^{12}\text{CO}_2$ laser radiation, the emission lines $P(44)$ and $P(24)$ closely coinciding with the NH_3 lines. Compared to the data reported by G. Baldacchini, et al. (1982) for corresponding fundamental vibration lines with identical quantum nos. J and K , the values of α for the hot transition are smaller by a factor of 2-3.

коробам -
спалгам -
мисим
i₂ кораб.

C.A. 1983, 98, N18.

NH₃

1983

7 Л173. Наблюдение запрещенных переходов в полосе ν_4 NH₃. Корректировка параметров основного состояния по переходам $\Delta K=3$. Observation of forbidden transitions in the ν_4 band of NH₃: corrections to the ground state $\Delta K=3$ intervals. Cohen E. A., Weber W. H., Poynter R. L., Margolis J. S. «Mol. Phys.», 1983, 50, № 4, 727—732 (англ.)

Методом лазерной штарковской спектроскопии и с использованием фурье-спектрометра с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ получены спектры ИК-поглощения газообразного NH₃ в области полосы ν_4 . Наблюдается большое кол-во запрещенных переходов с правилами отбора $\Delta(K-l)=3$ для полосы ν_4 и $\Delta K=3$ — для расположенной в этой же области полосы $2\nu_2$. Частоты этих линий использованы для определения комбинационных разностей, по которым уточнены параметры молекулы NH₃ в основном состоянии, C , D_k , H_k и L_k . Интенсивности

ν_4, μ, π

ср. 1984, 18, № 7

запрещенных переходов составляют 2—3% основных. Если принять, что возникновение этих переходов целиком определяется возмущениями $\langle J, K, l | H | J, K \pm 1, l \pm 2 \rangle$, ответственная за их появление константа в матричном элементе дипольного момента по величине близка к константе l -удвоения.

М. В. Т.

№3

1983

12 Б1162. Наблюдение запрещенных переходов в полосе ν_4 NH_3 . Поправки к интервалам $\Delta K=3$ основного состояния. Observation of forbidden transitions in the ν_4 band of NH_3 : corrections to the ground state $\Delta K=3$ intervals. Cohen E. A., Weber W. H., Poynter R. L., Margolis J. S. «Mol. Phys.», 1983, 50, № 4, 727—732 (англ.)

С высоким разрешением (фурье-спектрометр) измерен спектр поглощения аммиака в области полосы ν_4 . В отдельных случаях отнесение линий подтверждалось исследованиями этих же переходов методом лазерной штарковской спектроскопии («Optics Lett.», 1983, 8, 488). В спектре наблюдался ряд переходов с $\Delta(K-l)=3$ и высокими K , появляющихся в результате

спектр, м.п.

х. 1984, 19, №12

сильного взаимодействия вращательных уровней типа $\langle l, K, l|H|l, K \pm 1, l \mp 2 \rangle$. Получены след. значения вращательной постоянной S и постоянных центробежного искажения D_K , H_K и L_K (см^{-1}): $6,2285208$; $8,9813 \cdot 10^{-4}$; $-4,028 \cdot 10^{-7}$; $-2,474 \cdot 10^{-10}$. Приведены также коэф. операторов P_z^{2n} ($n \leq 4$) для NH_3 в основном состоянии и поправки к термам энергии основного состояния как ф-ции K ($K \leq 15$). Полученные результаты позволяют предсказывать переходы $\Delta K = 3$ с точностью сравнимой с точностью обычных разрешенных переходов.

В. М. Ковба

NH₃

1983

7 Д73. Исследование различных факторов, влияющих на неэмпирические расчеты частот инверсионных колебаний. Применение к молекуле аммиака. Etude des differents facteurs influencant le calcul ab initio des frequences vibrationnelles d'inversion. Application à la molécule d'ammoniac. Daoudi A., Pouchan C. «J. Mol. Struct.», 1983, 92, № 1—2, Suppl.: «Theochem.», 9, № 1—2, 31—44 (фр.; рез. англ.)

расчет ν_i ;

Описан расчет частот инверсионных колебаний молекулы NH₃ путем построения сечений поверхностей потенц. энергии (ППЭ) неэмпирич. методом ССП с последующим моделированием их аналитич. потенциалом в виде суперпозиции квадратичной и гауссовой ф-ций и решением одномерного модельного уравнения Шрёдингера в базисе собств. ф-ций квадратичной составляющей потенциала (СФКП). Исследована зависимость параметров модельного потенциала от качества орбитальных

фр. 1983, 18, № 7

базисов (ОСТ-НГФ, N-31 ГФ, N-31 ГФ*, N-31 ГФ**). Показано, что способ выбора приближения для норм. координаты инверсионного колебания при построении сечения ППЭ не имеет существенного значения. Сходимость 8 расчетных нижних уровней энергии модельного потенциала достигается при размерности базиса СФКП $n=30\div 40$. Наиболее точные значения частот колебаний, полученные с использованием орбитального базиса 4-31 ГФ**, отличаются от экспериментальных не более чем на 4%.

А. В. Зайцевский

NH_3

1983

/ 98: 167121a Study on different influential factors on the ab initio calculation of inversion vibrational frequencies. Application to the ammonia molecule. Daoudi, A.; Pouchan, C. (Lab. Chim. Struct., Univ. Pau, 64000 Pau, Fr.). *THEOCHEM* 1983, 9(1-2), 31-44 (Fr). Using a simple one-dimensional model, vibrational energy eigenvalues are calcd. for a sym. double-min. potential. On the basis of the results obtained from an ab initio SCF approach, illustrated by exploratory calcns. on the NH_3 mol., the necessary requirements for calcg. doublets are given. The dependence of the double-min. potential surface upon the basis set is investigated in some detail for the calcn. of "inversion" frequencies.

Кв. мех.
расчетн.
частота
инверс.
колебан.

C. A. 1983, 98, N20

NH_3

1983

Davis D.W., Singh U.C.,
et al.

γ, AH^+ ; *J. Mol. Struct.*, 1983,
105, N1-2, Suppl.: *Theo-*
chem, 14, N1-2, 99-104.

(\bullet H_2O ; III)

$(\text{NH}_3)_7$
 $(\text{NH}_3)_8$

1983

2 Б1083. О структуре $(\text{NH}_3)_7$ и $(\text{NH}_3)_8$. On the structure of $(\text{NH}_3)_7$ and $(\text{NH}_3)_8$. David Carl W. «J. Mol. Struct.», 1983, 101, № 1—2, 189—191 (англ.)

Методом Монте-Карло рассчитаны структурные и энергетич. характеристики кластеров $(\text{NH}_3)_7$ (I) и $(\text{NH}_3)_8$ (II) при низких т-рах. Найдено, что кластер I со структурой, близкой к структуре твердого NH_3 (центральная молекула NH_3 окружена 6 соседними молекулами, находящимися на равных расстояниях от нее) имеет среднюю энергию (СЭ), не зависящую от т-ры до очень высоких т-р. Эта структура релаксирует в более стабильную структуру, представляющую пятиугольник с 2 присоединенными молекулами NH_3 . Энергия стабилизации такой структуры равна 34 ккал/моль и она представляет локальный минимум на гиперповерхности потенциальной энергии. Структура кластера I, состоящая из кольца из 6 молекул NH_3 с подвешенной 7 молекулой NH_3 еще более стабильна. Нан-

голетрии,
структура,
ДН,

х. 1984, 19, № 2

более стабильная структура для кластера I (энергия стабилизации равна 37 ккал/моль) получена удалением I молекулы NH_3 из наиболее стабильной структуры кластера II, содержащей 8 Н-связей (7 Н-связей с длиной 2,9 А и 1 Н-связь с длиной 3,5 А). Описанная структура кластера II очень стабильна (энергия стабилизации равна 42 ккал/моль) и для нее найдена неаддитивность Н-связей. Отмечается необходимость квантовомех. расчетов для объяснения высокой стабильности и неаддитивности Н-связей в кластерах I и II.

И. Н. Сенченя



NH₃

[Om. 18078]

1983

99: 59152y Lone-pair and core ionization potentials of planar ammonia and phosphine. The use of core and valence ionization potentials to quantify the bonding and antibonding character of molecular orbitals of compounds of nitrogen and phosphorus. Eyermann, Charles J.; Jolly, William L. (Lawrence Berkeley Lab., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Phys. Chem.* 1983, 87(16), 3080-2 (Eng). For both NH₃ and PH₃, the differences between the ionization potentials of the pyramidal and planar forms were calcd. by an ab initio SCF method. The lone-pair ionization potential differences, IP(planar)-IP(pyramidal), are -1.0 and -2.3 eV for NH₃ and PH₃, resp. The core binding energy shifts, E_B(planar)-E_B(pyramidal), are -0.3 and -0.4 eV for NH₃ and PH₃, resp. By combining these data with appropriate exptl. valence and core ionization potentials, it is possible to quantify the bonding or antibonding character of mol. orbitals of N and P compds. The method is illustrated by using data for several N- and P-contg. species.

meopem.
pacem

(H) ⊗

PH₃

©. A. 1983, 99, N 8

NH_3

1983

6 Л1105. Интенсивности двухфотонных переходов $2\nu_2$ -полосы NH_3 . Intensities of two-photon transitions in the $2\nu_2$ band of NH_3 . Di Lieto A., Profeti S. «Infrared Phys.», 1983, 23, № 5, 263—270 (англ.)

Проведен анализ спектра 2-фотонного поглощения молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в области спектра генерации CO_2 -лазера. На основании имеющихся в литературе данных о спектроскопич. параметрах переходов молекулы аммиака определены все переходы, которые можно возбудить какой-либо комбинацией частот двух независимых CO_2 -лазеров при их допустимой перестройке или штарковском сдвиге молекулярных уровней. Для каждого перехода определена интенсивность линии, оптимальная комбинация лазерных частот, величины необходимых штарковских сдвигов. Отмечено хорошее согласие полученных результатов с данными экспериментов. Библ. 22.

М. Ю. Н.

спектр

ф. 1984, 18, 46

МНЗ

1983

2 Б1030. Потенциалы ионизации остовов и неподеленных пар для плоских молекул аммиака и фосфина. Использование остовных и валентных потенциалов ионизации для качественного выяснения связывающего и несвязывающего характера молекулярных орбиталей соединений азота и фосфора. Lone-pair and core ionization potentials of planar ammonia and phosphine. The use of core and valence ionization potentials to quantify the bonding and antibonding character of molecular orbitals of compounds of nitrogen and phosphorus. Eyer-mann Charles J., Joily William L. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 16, 3080—3082 (англ.)

Кв. мех.
расчет

Результаты расчетов методов Хартри — Фока плоской и пирамидальной конфигурации молекул аммиака и фосфина использованы для качеств. интерпретации МО-структуры азот- и фосфорсодержащих соединений. Для этого введены гипотетич. Пт ионизации неподеленных электронных пар и Пт ионизации локализованных

4

X. 1984, 19, 42

РНЗ

орбиталей, установлена эмпирич. корреляция этих величин с энергиями связи и обсуждено влияние характера МО — связывающего или разрыхляющего — на величины P_t ионизации. С этих же позиций рассмотрены молекулы триметиламина, триметилфосфина, бис-триметилсилиламина, пиридина и фосфобензола, а также аминрадикалы.

А. В. Немухин



NH_3

двойной мв
резонанс

От 17683 1983

10 Д441. Исследование столкновительных переходов между вращательными уровнями методом микроволновой спектроскопии. VIII. Столкновения между NH_3 и полярными молекулами. Microwave studies of collision-induced transitions between rotational levels. VIII. Collisions between NH_3 and polar molecules. Fabris Alan R., Oka Takeshi. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 6, Pt 2, 3462—3466 (англ.)

Методом двойного микроволн. резонанса в непрерывном режиме изучены вращательно-инверсионные переходы аммиака, индуцируемые при столкновениях с полярными молекулами H_2O , D_2O , CH_3OH , CH_3X , CHX_3 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I), NO , CO и OCS . Эксперименты проводились для четырехуровневых систем уровней аммиака так, чтобы уровни накачки были связанными с сигнальными уровнями дипольными правилами отбора. Измерялось относит. изменение интенсивности $\Delta I/I$

ср. 1983, 18, N10

сигнального перехода при включении накачки. Для отношения $\Delta I/I$ получены значения вплоть до 16,0%. Результаты качественно интерпретируются в рамках модели дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий.

М. Р. Алиев



NH_3

1983

Frenner H., Illig D.,
et al.

ν_1, ν_2

Laser Spectrosc. 6.

Berlin e.a., 1983,

334-335.

● (cer. N_2 ; III)

NH_3

1983

теорет.
расчет
энергет.
уровн. и
структ.
парам.

Gaspar R.

Int. J. Quantum
Chem. 1983, 23 (3),
1017-24.

● (см. BH_3 ; III)

H₃N

1983

Blidewell Ch., Thomson
Colin.

J,
meopen
pcrem

J. Comput. Chem.
1983, 4 (1), 9-14.

(C. H. F.; III)

NH_3

1983

Glowria J. H., Mart-
ford A., Jr., et al.

crkmp

Adv. Laser Spectrosc.

Vol. 2. Chichester e. a.,

1983, ● 105-134.

(see. J; III)

От 16905

1983

NH_3

NH_3^+

спектр

21 Б172. Резонансно усиленная многофотонная ионизационная спектроскопия NH_3 . Resonance-enhanced, multiphoton-ionization spectroscopy of NH_3 . Grimley A. J., Kay B. D. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 98, № 4, 359—362 (англ.)

Используя перестраиваемый лазер на красителе, накачиваемый второй гармоникой импульсного ИАГ-лазера исследованы спектры трехфотонной ионизации NH_3 , помещенного в разрядную кювету при давл. 70 мТорр . Исследована Q-ветвь перехода $\tilde{C}^1 \leftarrow \tilde{X}$ по усилению разрядного тока, к-рое возникает при двухфотонном резонансе с уровнем \tilde{C}^1 . Измерены величины вращательных постоянных, к-рые сравниваются с ранее известными данными. Показано, что метод трехфотонной ионизации с промежут. двухфотонным резонансом может применяться для детектирования молекулы NH_3 вплоть до конц-ий 10^6 молекул/см³. А. Т. Суходольский

x. 1983, 19, N 21

NH₃

10m. 16377

1983

Marrison R. F., Hardy N. C.,

теорет.
разреш

Chem. Phys. Lett.,
1983, 95, N 4-5,
386-391.

NH_3^+

1983

100: 218181q The Rydberg spectrum of the ammonium radical.
Kavviliak, Stephen James (State Univ. New York, Buffalo, NY
USA). 1983. 108 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No.
DA8401667. From *Diss. Abstr. Int. B* 1984, 44(10), 3093-4.

(Pugs. cnekmp)

C: A-1984, 100, N 216

NH₃

Om. 17601

1983

лазерный
фотониз

Mellner h., Brattank-T.V.,
et al.,

Bull. Soc. Chim.
Belg., 1983, 92, N6-7.

СНМ₂

22 Б102. Влияние замещения углерода на кремний
ма молекулярное сродство к протону. Effect of substituting silicon for carbon on molecular proton affinities. Hendewerk Monica L., Frey Regina, Dixon David A. «J. Phys. Chem.», 1983, 87, № 12, 2026—2032 (англ.)

Изучено влияние замещения углерода кремнием на геометрию, потенциалы ионизации, дипольные моменты и сродство к протону (СП) ряда малых молекул RNM₂ (I), ROH (II), RPH₂ (III) и RSH (IV) (R=H, CH₃ и SiH₃). Расчеты выполнены с использованием приближенного метода ЧСДДП (частичного сохранения двухатомного дифференциального перекрывания) и неэмпирич. метода ССП МО в миним. базисе ОСТ-3 ГФ и двухэкспоненциальном базисе с включением поляризац. функций на тяжелых атомах. Оптимизация геометрии молекул I—IV выполнена методом ЧСДДП; полученная этим методом геометрия использована в кач-ве исходной для оптимизации с помощью градиентной техники в неэмпирич. расчетах в базисе ОСТ-3 ГФ. Для случая R=H проведена оптимизация геометрии и в расчетах с использованием двухэкспоненциального базиса. Рассчитанные с использованием всех ме-

геометрия,

У, М, Ар;

11

х. 1983, 19,
N 22.

1983

1983

1983

тодов геометрич. характеристики сравнены с экспериментальными. Показано, что рассчитанные методом ЧСДДП геометрии молекул I—IV и их катионов близки к рассчитанным неэмпирически в базисе OСТ-3 ГФ и хорошо согласуются с экспериментом. Метод ЧСДДП немного переоценивает длины связей между тяжелыми атомами. Замещение CH_3 на SiH_3 приводит к некоторому увеличению расстояний $\text{Si}-\text{X}$ по сравнению с $\text{C}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{O}, \text{P}, \text{S}$). Потенциалы ионизации молекул I—IV при этом возрастают, а дипольные моменты уменьшаются. Приведено рассчитанное с помощью всех методов СП молекул I—IV. Замещение C на Si приводит к уменьшению СП на 6,9, 4,2 и 4,5 ккал/моль для I, III и IV, соотв. СП SiH_3OH и CH_3OH совпадают. Метод ЧСДДП сильно переоценивает значения СП по сравнению с неэмпирич. расчетами. Расчеты в расширенном базисе приводят к значениям СП молекул I—IV близким к экспериментальным. Для всех молекул и их катионов в базисе OСТ-3 ГФ оценена энергия нулевых колебаний. Для случая $\text{R}=\text{H}$ выполнены расчеты сродства к метильному и силильному катионам. Найдено, что сродство к силильному катиону существенно меньше, чем сродство к метильному катиону. Показано, что влияние разностей энергии нулевых колебаний на СП молекул практически не зависит от заместителя при центральном атоме молекул I—IV, а зависит от хим. природы центрального атома. И. Н. Сенчени

RNH_2

Om. 17138

1983

| 99: 11149a - Effect of substituting silicon for carbon on molecular proton affinities. Hendewerk, Monica L.; Frey, Regina; Dixon, David A. (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Phys. Chem.* 1983, 87(12), 2026-32 (Eng). The abs. proton affinities were calcd. for the small mols. RNH_2 , ROH , RPH_2 , and RSH for $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , and SiH_3 at the SCF level by using double zeta basis sets with polarization functions on the heavy atoms. Zero-point energy differences were calcd. at the STO-3G level. Substitution of SiH_3 for CH_3 leads, in general, to a decrease in the proton affinity. The proton affinity of $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ was detd. by ion cyclotron resonance spectroscopy to be 596 kcal/mol less than that of Me_3CNMe_2 in good agreement with calcd. difference of 6.9 kcal/mol for $\text{PA}(\text{H}_3\text{SiNH}_2)$ and $\text{PA}(\text{MeNH}_2)$. Me and silyl cation affinities for NH_3 , H_2O , PH_3 , and H_2S were also calcd. The silyl cation affinities are much smaller than the Me cation affinities. The dependence of zero-point energy differences on substituent and on the chem. nature of the central atom is also discussed.

Ap;

(41)

C.A. 1983, 89, N2

NH₃
ND₃

Ommura 16815

1983

спектр

Herzberg G., Hougen
G. T.,

J. Mol. Spectrosc.,
1983, ● 97, N 2, 430-
440.

NH_3

1983

Hirao K., Hatanoto Y.

Chem. Phys. Lett.,
1983, 100, N6, 519-
- 522.

раствор
в воде,
суперхлорид,
E.

(см. H_2O ; III)

NH₃

от 18140

1983

5 Л214. Измерение с высоким разрешением с помощью диодного лазера полосы ν_2 в $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$. High resolution diode laser measurements on the ν_2 bands of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$. Job V. A., Patel N. D., D'Cunha R., Kartha V. B. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 48—60 (англ.)

С помощью диодного лазера исследована колебательно-вращательная структура в спектрах поглощения газообразного аммиака с естественным содержанием изотопов ^{14}N и ^{15}N . Измерения проведены в области $740\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ в кювете длиной 15 см при давл. 1—3 мм рт. ст. Погрешность в измерении частот не превышала $5 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$. Полученные спектры содержали более 500 колебательно-вращательных линий. Анализ положения этих линий в сочетании с данными по частотам инверсионных и инверсионно-вращательных переходов в молекулах аммиака позволил определить вращательные постоянные двух изотопич. модификаций молекул NH_3 . Библ. 32.

К. Э. М.

сп. 1984, 18, N 5

NH₃

от. 18140

1983

8 B1217. Измерения полос ν_2 $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ методом диодной лазерной спектроскопии высокого разрешения. High resolution diode laser measurements on the ν_2 bands of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$. Job V. A., Patel N. D., D'Sunha R., Kartha V. B. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 48—60 (англ.)

На диодном лазерном спектрометре в области частот 740—800, 860—1045 и 1100—1200 см^{-1} с точностью для большинства линий лучше, чем $0,0005 \text{ см}^{-1}$, измерены колебательно-вращательно-инверсионные спектры полос ν_2 $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$. Идентифицировано свыше 500 переходов. Анализ спектров выполнен с использованием стандартного полиномиального представления для энергетич. уровней молекулы типа симм. волчка с учетом эффектов центробежного искажения и $\Delta k = \pm 3n$ -взаимодействий. Спектроскопич. постоянные определены с использованием известных инверсионных и инверсионно-вращательных данных. Из 154 параметров, выведенных из 6 наборов данных для $^{14}\text{NH}_3$, определено 68 незави-

В. М. П.,
Сек. Лосм.

X. 1984, 19, N 8

симых спектроскопич. постоянных, и из 108 параметров 4 наборов данных для $^{15}\text{NH}_3$ определено 68 независимых постоянных. Точность расчетных частот переходов с $J \leq 16$ равна 10^{-5} см^{-1} . Значения полученных молек. постоянных в пределах стандартного отклонения хорошо согласуются с известными данными. Вычислены частотные поправки к возмущенным энергетич. уровням в состоянии ν_2 $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$, связанные с недиагональными членами в матрице взаимодействия. Рассмотрена возможность аналитич. представления спектроскопич. данных при помощи полиномиальных и экспоненциальных полуэмпирич. выражений. С. Н. Мурзин



$^{14}\text{NH}_3$

$^{15}\text{NH}_3$

Om. 18140

1983

99: 148846v High resolution diode laser measurements on the ν_2 bands of ammonia ($^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$). Job, V. A.; Patel, N. D.; D'Cunha, R.; Kartha, V. B. (Spectrosc. Div., Bhabha At. Res. Cent., Bombay, 400 085 India). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 101(1), 48-60 (Eng). More than 500 lines in the ν_2 bands of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ were measured at 740-1200 cm^{-1} with a diode laser spectrometer, with an accuracy better than 0.0005 cm^{-1} for most of the lines. Wavenumbers were detd. using a 3-in Ge etalon for calibration and OCS, N_2O , NH_3 , and CO_2 lines as refs. The diode laser data were combined with pure inversion and inversion rotation frequencies and sets of rotational consts. were obtained by the method of merged least squares. Perturbation between the $\Delta k = \pm 3$ levels were taken into account in these calcs.

(ν_2)

c. A. 1983, 99, N18

№ 3

1983

14 Б239. Спектроскопия инфракрасного-микроволнового двойного резонанса полосы гидразина вблизи 10 мкм, связанный с антисимметричным веерным колебанием аминогруппы. Infrared—microwave double resonance spectroscopy of the antisymmetric amino wagging band of hydrazine in the 10 μm region. Jones H., Takami M. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 3, 1039—1045 (англ.)

М.П., ν_2 ;

Методом ИК-МВ двойного резонанса измерена структура вращательных энергетич. подуровней гидрозина в возбужденном колебательном состоянии, связанном с антисимметричным веерным колебанием аминогруппы. В кач-ве источника ИК-излучения использовались линии CO_2 - и N_2O -лазеров в области частот 918—983 cm^{-1} . Из почти 200 МВ-линий в области частот 6—60 ГГц, зарегистрированных методом двойного резонанса, 27 отнесены к основному колебательному состоянию и 9 к возбужденному колебательному состоянию. Кроме того методом двойного резонанса зарегистрировано около 20 ИК-линий поглощения. Ввиду ограниченности полу-

Х. 1983, 19, № 14

ченных данных анализ спектров выполнен в приближении модели симметричного волчка с учетом инверсионного расщепления уровней и внутреннего вращения двух амино групп. Постоянные центробежного искажения предполагались одинаковыми в основном и возбужденном колебательных состояниях. Определены начало полосы $\nu_0 = 937,216 \text{ см}^{-1}$, вращательные постоянные в возбужденном колебательном состоянии $A = 4,823 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,80306 \text{ см}^{-1}$, параметры расщепления, связанного с внутренним вращением, инверсионного расщепления и кориолисова взаимодействия.

С. Н. Мурзин

МНЗ

1983

8 Б1064. Оценка эффективности гауссовых базисов в неэмпирических расчетах градиентов электрического поля на примере аммиака. Evaluation of Gaussian basis sets in ab initio calculations of electric field gradients using ammonia. Jost John W., O'Konski Chester T. «J. Mol. Struct.», 1983, 111: Nucl. Quadrupole Resonance Spectrosc. Proc. Int. Symp., Kingston, 11—14 July, 1983, 387—396 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ — n ГФ ($n=2-6$) ОСТ 4—31ГФ (Б1) и ОСТ 6—31ГФ рассчитана молекула аммиака (I) и вычислены компоненты тензора градиента электрич. поля (ТГЭП). Расчеты ТГЭП проводились непосредственно через гауссовы АО, либо через слейтеровские АО, аппроксимированные набором гауссовых АО. Значения ТГЭП на ядре атома N в I сопоставлены с лит. данными наиболее строгих расчетов. Все базисы типа ОСТ- n ГФ дали неудовлетворительные результаты. В валентно-расщепленных базисах получены значения ТГЭП, согласующиеся с наилучшими расчетными данными в пределах 5%. Сделан вывод, что более экономичный базис Б1 может быть использован для предв. интерпретации спектров ЯКР орг. соединений.

В. Фаустов

расчет

Х. 1984, 19,
N 8

NH₃

1983

Kolbe W.F., Leskovar B.

J. Quant. Spectrosc.
and Radiat. Transfer,
1983, 30, N5, 463-478.

вращат.
спектр.

●
(см. SO₂; III)

NH₃

От. 15862

1983

6 Д433. Измерение и интерпретация абсолютных интенсивностей ИК-полос NH₃ и ND₃. Measurement and Interpretation of the absolute infrared intensities of NH₃ and ND₃. Koops Th., Visser T., Smit W. M. A. «J. Mol. Struct.», 1983, 96, № 3—4, 203—218 (англ.)

Методом Вильсона — Уэлша — Пеннера — Вебера определены абс. интегр. интенсивности ИК-полос основного тона молекул NH₃ и ND₃ в газовых смесях NH₃ и ND₃ с N₂. Давл. азота составляло 60 атм., давл. исследуемых компонент не превышало 250 мм рт. ст., что обеспечивало выполнение линейного закона Бера для измеряемых интенсивностей. При определении интенсивности полос ν_4 учтен вклад полос $2\nu_2$, оцененный теоретич. методами. Приведены найденные значения интенсивностей полос. На основе полученных данных рассчитаны значения производных дипольного момента аммиака по координатам симметрии. Рассчитаны также

Vi, м.п.

④

Op. 1983, 18, N 6

производные тензоров полярности атомов в указанных молекулах и производные параметров эффективного заряда связей, вычислены интенсивности ИК-полос основного тона изотопзамещенных молекул NH_2D и NHD_2 . Обсуждаются результаты сравнения полученных данных с литературными. Библ. 30. Н. Ф.

ЛНЗ

От. 15862

1983

11 Б227. / Измерения и интерпретация абсолютных инфракрасных интенсивностей для NH_3 и ND_3 . Measurement and interpretation of the absolute infrared intensities of NH_3 and ND_3 . Koops T. H., Visser T., Smit W. M. A. «J. Mol. Struct.», 1983, 96, № 3—4, 203—218 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности полос основных колебаний в ИК-спектрах NH_3 и ND_3 в газ фазе, используя для уширения линий азот при давлении 60 атм. Интенсивность полосы ν_4 NH_3 была исправлена с учетом интенсивностей обертонов $2\nu_2(a \rightarrow s)$ и $2\nu_2(s \rightarrow a)$. Из опытных данных по интенсивностям вычислены величины пр-ных дипольного момента по координатам симметрии, к-рые преобразованы в полярные тензоры и заряды связей. Полученные результаты сопоставлены с данными др. авторов и с результатами расчетов неэмпирич. методами квантовой химии. Б. В. Локшин

(Pi)



ND_3

Х. 1983, 19, № 11

NH₃
ND₃

[Om. 15862]

1983

UK chemistry,
Utrecht culture

[98: 116085] Measurement and interpretation of the absolute infrared intensities of ammonia and ammonia-d₃. Koops, T.; Visser, T.; Smit, W. M. A. (Anal. Chem. Lab., Univ. Utrecht, 3522 AD Utrecht, Neth.). *J. Mol. Struct.* 1983, 96(3-4), 203-18 (Eng). The integrated IR intensities of the fundamental modes of NH₃ and ND₃ were measured according to the Wilson-Wells-Penner-Weber method, using N as broadening gas at a pressure of 60 atm. The obsd. A₁ intensity of NH₃ was cor. for the unperturbed intensities of the 2ν₂(a → s) and 2ν₂(s → a) overtones. A set of ∂μ/∂S values was derived from the exptl. intensities by use of an iterative least-squares fitting procedure. The dipole moment derivs. were transformed into at. polar tensors and bond charge parameters. A detailed comparison of the present results with recent ab initio values and other literature data is given.

C.A. 1983, 98, N14

NH_2

(Omnium 15862)

1983

NH_2

NH_3

абсолютн.
чистоты,
авинтио
рацем.

Koops Th., Visser J.,
Smit W. d.,

J. Mol. Struct., 1983,
96, N 3-4, 203-218.

№3

(Dammick 15862)

1983

абсолютн.
интенсив-
ности,
ab initio
расчет.

Koops Th., Visser T.,
Smit W. M.,

J. Mol. Struct., 1983,
96, №3-4, 203-218.



NH₃

1983

Kosugi Nobuhiro,
Kuroda Masuo.

J;
Chem. Phys. Lett., 1983,
94, N4, 377-382.

● (Car. CO; III)

NH₃

1983

5 Л210. Спектроскопия ИК-поглощения сверхохлажденного молекулярного потока с использованием перестраиваемого по частоте излучения диодного лазера. Infrared absorption spectroscopy of supercooled molecular jet using a tunable diode laser. Kuze H., Mizugai F., Jones H., Takami M. «Laser Spectrosc. 6». Berlin e. a., 1983, 154—156 (англ.)

Получены ИК-спектры молекул NH₃, CF₃Br, PF₅, CF₃H, MoF₆ и WF₆ в импульсных газовых потоках при давл. 0,1—5 атм на фоне излучения перестраиваемого по частоте диодного лазера. Проведен анализ распределения интенсивности вращательных компонент Q-полосы колебания ν_2 в спектре молекул NH₃. Рассчитано значение вращательной T-ры этих молекул в потоке, равное 16 К. Отмечено увеличение полуширины ИК-полос исследуемых молекул с ростом давления газа в потоке. Идентифицированы полосы колебаний изотопически замещенных молекул в газовых потоках. Показано, что данный метод может быть использован для исследования вращательной структуры колебательных полос в спектрах сложных молекул типа карбонильных комплексов Fe(CO)₅.

ИК спектр

④ 75

фр. 1985, 18,
N5

И. В. А.

NH_3

1983

Marheim Jon Richard.

Diss. Abstr. Int. B 1983,

enkrmp

44 (4), 1165.

● (cell. CS_2 ; III)

NH₃

От 19659

1983

100:109214g **ery anharmonic molecular vibrations** Miller, Foil A. (Dep. Chem., Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260 USA). *Proc. - Indian Acad. Sci., Chem. Sec.* 1983, 92(6), 563-9 (Eng). The topics reviewed with 38 refs. include: anharmonic vibrations; potential functions; mol. inversion; internal rotations (NH₃ and related compds., ring puckering); hindered rotations; torsional modes; IR spectra; bending modes of quasi-linear mols.; and F screw lines in

ангармонич.
колебаний,
потенц. ф-ции

(обзор).

С.А. 1984, 100, N 14

№ 3

1983

10 Б1216. Свободная от доплеровского уширения оптико-акустическая спектроскопия аммиака. Doppler-free optoacoustic spectroscopy ammonia. Minguzzi P., Tonelli M., Carrozzi A., Profeti S., Di Lieto A. «Laser Spectrosc. 6». Berlin e. a., 1983, 152—153 (англ.)

Описано применение двух вариантов метода оптико-акустич. спектроскопии для изучения ИК-спектра аммиака (полоса ν_2 , одно- и двухфотонные переходы). В 1-м варианте использовался одномодовый CO_2 -лазер, подстройка уровней до достижения резонанса с фиксированной частотой лазера осуществлялась за счет эффекта Штарка (описание ячейки см. «Appl. Phys.», 1982, 27B, 1; напряжение до 36 кВ/см). Наблюдалось около 20 резонансов в мультиплете $saR(5, K, M)$. Определен дипольный момент в основном состоянии и его зависимость от K . Приведены частоты (точность 1 →

спектр, ν_2 ;

х. 1985, 19, № 10

2 МГц) переходов $saR(5, K)$ ($K=1-5$) в нулевом поле). Во 2-м варианте использовались два CO_2 -лазера, излучение к-рых пропускалось через ячейку в противоположных направлениях, причем один из лазерных пучков модулировался («Opt. Commun.», 1982, 42, 237). При сканировании напряжения статич. электр. поля также наблюдалось несколько резонансов. В. М. Ковба

NH₃

1983

Moncrieff David, Hillier
Jan. H., et al.

расчёт

Chem. Phys., 1983,

82, N 1-2, 139-143.

(see CH₄; III)

NH_3

1983

Montagnani Raffaele,
Riani Pierluigi et al.

meop.
pacruu.

J. Chem. Phys. 1983,
79 (12), 6425-6.

(\bullet cell. Li_2 ; III)

NH₃

[Dm. 17630]

1983

Работа

Функцио-
нальн.
плотностей

Müller J.E., Jones R.O.,
et al.,

J. Chem. Phys., 1983,
79, №4, 1874-1884.

NH₃

1983

Murthy, A. S. N.;
Ranganathan, Shoba.

Chem. Rev.

THEOCHEM 1983,
13 (1-2), 1-8.

(see H₂O; III).

NH_3
 ND_3, NT_3

1983

13 Б1077. Изотопические инварианты для пирамидальных симметричных молекул XY_3 и оценки молекулярных постоянных. Isotopic invariants of pyramidal symmetrical XY_3 molecules and evaluation of molecular constants. Natarajan A., Chinnappan V. A. «Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.», 1983, 92, № 3, 211—220 (англ.)

По известным эксперим. данным для колебательных частот, кориолисовых постоянных и равновесных гесметрич. параметров рассчитаны изотопич. инварианты для молекул XY_3 ($X=N, P, As, Sb; Y=H, D, T$). Найденные инварианты использованы для построения силовых полей, коэф. влияния и среднеквадратичных амплитуд колебаний исследованных молекул. при 0 и 298 К. Б. И. Жилинский

(13) Δ

x. 1984, 19, N 13

~~$ND_3, NT_3, PH_3, PD_3,$
 $PT_3, AsH_3,$~~

МНЗ

1983

2 Д118. Метод эффективных потенциалов молекулярных фрагментов. Приближенный неэмпирический метод МО для больших молекул. The effective fragment potential method. An approximate ab initio MO method for large molecules. Ohta Katsuhisa, Yoshioka Yasunori, Morokuma Keiji, Kitaura Kazuo. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 101, № 1, 12—17 (англ.)

Предлагается новый приближенный неэмпирич. метод МО, названный методом эффективных потенциалов фрагментов, в котором «неактивные» локализованные МО аппроксимируются эффективным одноэлектронным потенциалом, а точно учитываются только «активные», т. е. непосредственно участвующие в рассматриваемом молекулярном процессе электроны. Метод можно рассматривать как обобщение на молекулярный случай метода эффективного потенциала для атомов. Метод применяется к случаю молекулы NH_3 , причем последняя рассматривается как двухэлектронная система. В качестве теста рассчитаны потенц. энергии димеров $(\text{NH}_3)_2$ и различных комплексов аммиака.

А. А. Зембеков

даслет

(4) ~~1~~

ср. 1984, 18, № 2

$(\text{NH}_3)_2$

$(\text{NH}_3)_2$

1983

Ohata Katsuhisa,
Yoshioka Yasunori,
et al.

paper

Chem. Phys. Lett.,
1983, 101, N1, 12-14.

(\bullet NH_3 ; III)

NH₃

1983.

Palke W. E., Kirtman
Bernard.

моп.
расчет

7. Mol. Street, 1983,
104, N 1-2, 207-213.

(see. H₂O; III)

NH₃

[Om. 16601]

1983

Papathodorou G. N., Curtiss L.,
et al.,

расчетные
коэффициенты.

J. Chem. Phys., 1983,
78 (6, Pt. 1), 3303-15.

ММЗ

1983

1 Д112. История изучения молекулы аммиака: годы исследования молекулярной инверсии. The story of the ammonia molecule: ten years of investigation of molecular inversion. Пароуšek Dušan. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 179—198 (англ.)

Обзор работ по проблеме инверсионных уровней энергии молекулы аммиака. Колебательно-вращательно-инверсионный гамильтониан H Хаугена, Банкера и Джонса (Hougen J. T., Bunker P. R., Johns J. W. C. «J. Mol. Spectr.», 1970, 34, 136) разложен в ряд по нормальным координатам с коэф., зависящими от большой амплитуды ρ инверсионного колебания, и преобразуется к $H_{эф}$ путем усреднения по колебательным членам и интегрирования по вращательным координатам. Собств. ф-ция оператора $H_{эф}$ зависит от ρ , колебательных квантовых чисел $v_1 v_2 v_3 l_3 v_4 l_4$ и вращательных квантовых чисел J, K . В приближениях жесткого инвертора (норм. координаты $Q_1 = Q_3 = Q_4 = 0$), нежесткого гармонич. инвертора (Q_1, Q_3, Q_4 малы) и нежесткого ангармонич. инвертора (Q_1, Q_3, Q_4 не малы) составлены потенц.

V_i , см. п.,
м.п., (во)

сп. 1984, 18, N1

ф-ции с двумя минимумами и вычислены потенц. барьеры инверсии в молекулах $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ и $^{14}\text{NT}_3$ при использовании эксперим. значений колебательно-инверсионных уровней. Наиболее точное значение барьера равно 1834 см^{-1} . С волн. ф-циями, имеющими вид произведений инверсионной ф-ции, ф-ции симметричного волчка и гармонич. осциллятора, вычислены матричные элементы $H_{\text{эф}}$ и по теории возмущений определены энергии инверсионных уровней. Приводятся численные значения вращательных постоянных B , C , постоянных центробежного искажения D_J , D_{JK} , D_K и коэф. при высших степенях $J(J+1)$ в ф-ле для колебательной энергии. Библ. 48. | М. А. Ковнер

№3

1983

17 Б4562. Сродство к протону возбужденных состояний. Теоретическое исследование. Proton affinity in excited states. A theoretical study. Ропес Robert. «Chem. scr.», 1983, 22, № 5, 245—247 (англ.)

Предложен метод расчета энергий протонирования возбужденных состояний, основанный на модели Лонге-Хиггинса. Процесс переноса протона из бесконечности на реагент делится на две части — перенос вакантной 1 s-орбитали и послед. увеличение заряда вплоть до 1. Метод применен для расчета сродства к протону возбужденных состояний NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH , Me_3N и Pu . Энергии возбужденных состояний вычисляются в рамках ППДП в полном базисе с конфигурац. взаимодействием 7 верхних занятых и 7 нижних незанятых МО. Показано, что сродство к протону в S_1 и T_1 ниже, чем в S_0 и в T_1 больше, чем в S_1 . Установлена взаимосвязь между энергией протонирования и электростатич. Пт. Обсуждаются причины влияния мультиплетности состояния на энергию протонирования. П. П. Левин

Ap;

⊗ (H)

ср. 1985, 18, N 8

CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
и др.

NH_3

1983

Pope Susan A., Hillier
Ian H., et al.

J;
Chem. Phys. Lett., 1983,
95, N3, 247-249.

(civ. OH; III)

NH₃

[over. 18884]

1983

Pople J. A., Frisch M. J., et al.
"Int. J. Quantum Chem.; Quan-
tum Chem. Symp.", 1983, N 17:
Proc. Int. Symp. Atom., Mol.
and Solid-State Theory,
Collis. Phenom., and Comput. Qu-
antum Chem., Flagler Beach,
Fla, 3-12 March, 1983, 307-320.

1983

NH₃

№ 9 Д460. Длинноволновый ИК-спектр NH₃ в основном состоянии. The ground state far infrared spectrum of NH₃. Poynter R. L., Margolis J. S. «Mol. Phys.», 1983, 48, № 2, 401—418 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения газообразного NH₃ в области 600—1350 см⁻¹ при давл. 0,5—2,25 мм.рт.ст. в слоях 20 и 48,5 см с помощью фурье-спектрометра с разрешением 4,8·10⁻³ см⁻¹. Калибровкой по линиям CO₂ с точностью 10⁻⁴ см⁻¹ измерены частоты колебательно-вращательных линий полосы ν₂. По этим данным с использованием правил сумм найдены частоты вращательных переходов молекулы с уровней J, K вплоть до 15 и уровни вращательной энергии соответствующих начальных состояний. По значениям энергий найдены вращательные постоянные молекулы в основном состоянии, диагональные константы гамильтониана D, H и L, а также константы, возникающие вследствие кориолисова взаимодействия и влияющие на частоты запрещенных переходов ΔK=3. Библи. 35. М. В. Т.

спектр,
м.п.

ср. 1983, 18, № 9

ЛНЗ

От. 17271

1983

24 Б93. История исследований молекулы аммиака; десять лет изучения молекулярной инверсии. The story of the ammonia molecule: ten years of investigation of molecular inversion. Папоушек Душан. «J. Mol. Struct.», 1983, 100, 179—198 (англ.)

Краткий историч. обзор основных этапов теор. исследования инверсионного движения в молекуле аммиака, проводимого в течение десяти лет под руководством проф. Папоушека. Обсуждено применение гамильтониана Хаугена — Банкера — Джонса для анализа квазиплоских молекул и рассмотрено современное состояние вопроса об инверсионном движении и высоте барьера для молекул аммиака. Отмечено, что наиболее достоверное значение высоты барьера равно 1834 см^{-1} .

Б. И. Жилинский

(Обзор)

Х. 1983, 19, №24

NH₃

[Om. 17271]

1983

99: 93858t The story of the ammonia molecule: ten years of investigation of molecular inversion. Papousek, Dusan (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czechoslovak Acad. Sci., 160 00 Prague, Czech.). *J. Mol. Struct.* 1983, 100, 179-98 (Eng). The topics reviewed with 50 refs. include: the Darling-Dennison and Hougen-Bunker-Johns [HBJ] Hamiltonians in calcns. on quasiplanar mols.; vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH₃; and use of the HBJ Hamiltonian in quant. anal. of the high-resoln. spectroscopic transition frequencies of NH₃.

M.A.

Q.A. 1983, 99, N12

NH_3

[Om. 16292]

1983

NH_3^+

Pope S. A., Hillier I. H.
et al.

агвабай.

хомемс.

кормзас.

Chem. Phys. Lett.,

1983, 95, N3, 247-

● - 249.

NH₃

Om. 16658

1983

(v₂)

' 98: 188267t The ground state far-infrared spectrum of ammonia. Poynter, R. L.; Margolis, J. S. (Jet Prop. Lab., Pasadena, CA 91109 USA). *Mol. Phys.* 1983, 48(2), 401-18 (Eng). The line positions for the pure rotational transitions in the ground-state far-IR spectrum of NH₃ were derived from a set of very high resolu. interferometric measurements of the v₂ band.

C. A. 1983, 98, N 22

NH₃

Om. 16658

M. N;

X. 1983, 19,

N16

16 B174. Далекий инфракрасный спектр аммиака в основном состоянии. The ground state far infrared spectrum of NH₃. Poynter R. L., Margolis J. S. «Mol. Phys.», 1983, 48, № 2, 401—418 (англ.)

С высоким разрешением ($\sim 0,005 \text{ см}^{-1}$) и точностью ($\sim 0,0001 \text{ см}^{-1}$) измерен ИК-спектр аммиака в области $600\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (полоса ν_2 , $T=296 \text{ K}$, $p_{\text{NH}_3}=0,5, 1,8, 2,25 \text{ мм}$, $l=0,20, 0,20 \text{ и } 0,485 \text{ м}$ соотв.). Калибровка спектра по волновым числам проводилась по линиям CO₂ лазера. На основании полученных данных с использованием правил сумм вычислены и табулированы энергии вращательно-инверсионных переходов ($a \leftrightarrow s$) молекулы в основном состоянии ($J, K \leq 15$). Значения вращательных постоянных основного состояния (см^{-1}): $B=9,94411464$, $C-B=-3,7147074$, $D_J=8,40941 \cdot 10^{-4}$, $D_{JK}=-1,554708 \cdot 10^{-3}$, $H_J=2,41732 \cdot 10^{-7}$, $H_{JKK}=-8,6472 \cdot 10^{-7}$, $H_{JKK}=1,04562 \cdot 10^{-6}$, $L_J=-9,319 \cdot 10^{-11}$, $L_{JJJK}=4,7792 \cdot 10^{-10}$, $L_{JJJK}=-9,2320 \cdot 10^{-10}$, $L_{JKKK}=7,757 \cdot 10^{-10}$, $\tau_{xxxx}=1,481 \cdot 10^{-5}$. Параметры расщепления для линий $K=3$ и $L=6$ (совместная обработка МВ-данных и данных по спектру в далекой ИК-области): $L_{30}=1,19188$, $L_{31}=-9,767$, $L_{32}=5,569$, $L_6=-4,262$ (в см^{-1}).

В. М. Ковба

1983 5851

Om. 16658

Om.

NH₃

OM. 17883

1983

cul. nocm.,
ab initio
pacem

Pulay P., Lee F.,
Boggs F. E.,
J. Chem. Phys., 1983,
79, N 7, 3382-91.

NH_3^+

от. 17877 1983

6 Б1019. Теоретические исследования электронной структуры и спектров низколежащих состояний NH_3^+ . Theoretical studies of the electronic structure and spectra of low-lying states of NH_3^+ . Rossi Angelo R., Avouris Phaedon. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 7, 3413—3420 (англ.)

Методами Хартри-Фока и теории возмущений Меллера — Плессета 3-го порядка, а также в многоконфигурац. приближении ССП с использованием базиса 6—31** ГФ рассчитаны поверхности потенциальной энергии основного ${}^2A_2''$ и возбужденных ${}^2A_1''$ и 2E состояний молек. иона NH_3^+ (точечная группа C_{3v}). Определены равновесные геометрич. параметры, частоты колебаний и потенциалы ионизации молекулы NH_3 . Основное внимание уделено анализу ян-теллеровского расщепления в состоянии 2E . Найдено, что низшей составляющей отвечает симметрия ${}^2A''$ с энергией стабилизации 1,2—1,4 эВ. Наибольший вклад в энергию стабилизации вносят искажения по угловым переменным. При-

расчет ϵ_i ,
геометр.,
структур, E

х. 1984, 19, № 6

ведены аргументы в пользу того, что это состояние ${}^2A''$ коррелирует с диссоциац. пределом $NH^+ + H_2$, а другая компонента ${}^2A'$ — с каналом $NH_2^+ + H$. Исследована зависимость энергии расщепления от координат в линейной и квадратичной форме. Отмечено, что в данном случае велика роль нелинейных членов. Обсуждены особенности фотоэлектронного спектра ${}^1A_1(NH_3) \rightarrow {}^2E(NH_3^+)$.

А. В. Немухин

NH_3^+

От. 17877. 1983

4 Д88. Теоретические исследования электронной структуры и спектров низколежащих состояний NH_3^+ . Theoretical studies of the electronic structure and spectra of low-lying states of NH_3^+ . Rossi Angelo R., Avouris Phaedon. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 7, 3413—3420 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты энергий и геометрий основного состояния ${}^2A''_2$ и возбужденных состояний 2E и ${}^2A'_1$ молекулы NH_3^+ . Исследовано ян-теллеровское искажение состояния 2E . При полной оптимизации геометрии определено значение энергии стабилизации Яна—Теллера (между 1,2 и 1,4 эВ). Показано, что состояние ${}^2A''$ является ян-теллеровской компонентой с низшей энергией. Найдено, что угловые искажения дают основной вклад в энергию стабилизации и что искажение Яна—Теллера является статическим. Обнаружено, что важна нелинейная электронно-колебательная связь, а межмодовая связь мала. Вторая фотоэлектронная полоса NH_3 и наблюдаемые спектры фотофрагментации обсуждены с точки зрения рассчитанных энергий и геометрий состояния. Библ. 35.

Резюме

расчет
геометр.,
структ., м.п.

фр. 1984, 18,
н 4

NH_3^+

Im. 17877

1983

/99:166030d Theoretical studies of the electronic structure and spectra of low-lying states of ammonia(1^+) ion. Rossi, Angelo R.; Avouris, Phaedon (Dep. Chem., Univ. Connecticut, Storrs, CT 06268 USA). *J. Chem. Phys.* 1983, 79(7), 3413-20 (Eng). Ab initio calcns. were made of the energies and geometries of the $2A''_2$ ground state and the $2E$ and $2A'_1$ excited states of NH_3^+ . The Jahn-Teller distortion of the $2E$ was treated in detail. By global geometry optimization, the Jahn-Teller stabilization energy was 1.2-1.4 eV and the $2A''$ state was the lowest energy Jahn-Teller component. Angular distortions provide the major contribution to the stabilization energy. The Jahn-Teller distortion is a static one. Nonlinear electronic-vibrational coupling appears to be important, but intermode coupling is small. The 2nd photoelectron band of NH_3 is discussed, and the obsd. photofragmentation patterns are discussed in terms of the computed state energies and geometries.

(ab initio
praeiis)

©.A.1983, 99, N20

МНЗ

1983

10 Д445. Инфракрасно-микроволновая двухфотонная спектроскопия полосы ν_2 молекулы $^{14}\text{NH}_3$. Infrared-microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band of $^{14}\text{NH}_3$. Shoja-Chaghervand P., Bjarnov E., Schwendeman R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 97, № 2, 287—305 (англ.)

Построен автоматизированный спектрометр для получения двухфотонных инфракрасно-микроволновых спектров молекул, в котором используются CO_2 - и N_2O -лазеры в качестве источников ИК-излучения и перестраиваемые лампы обратной волны (8—18 ГГц) в качестве микроволн. излучения: ячейка с поглощающим газом помещается вне резонатора лазера. Точность измерения частот определяется стабильностью лазеров и составляет $\approx 0,0002 \text{ см}^{-1}$. На этом спектрометре измерена вращательная структура ИК-полосы ν_2 молекулы NH_3 . При использовании каждой из 29 лазерных

М.А., ν_2

Ср. 1983, 18, N10

линий зарегистрировано по 63 резонанса, из которых по 44 резонанса отнесено к двухфотонным ИК—МВ-резонансам в полосе ν_2 . Определены значения центра полосы ν_2 ($949,88120 \text{ см}^{-1}$), вращательных и центробежных (квартичных и секстичных) постоянных для состояния с $\nu_2=1$.

М. Р. Алиев



1983

18 Б226. Инфракрасная — микроволновая двухфотонная спектроскопия полосы $\nu_2^{14}\text{NH}_3$. Infrared — microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band $^{14}\text{NH}_3$. Shoja-Chaghervand P., Bjarнов E., Schwendeman R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 97, № 2, 287—305 (англ.)

Методом ИК-МВ двухфотонной спектроскопии при точности определения частот $\sim 0,0002 \text{ см}^{-1}$ измерен колебательно-вращательный спектр $^{14}\text{NH}_3$ в области полосы ν_2 . Источником ИК-излучения служили линии CO_2 и N_2O лазеров вблизи 9 и 10 мкм, МВ-излучение пере-страивалось по частоте в диапазоне 8—18 ГГц. Из зарегистрированных 63 переходов к полосе ν_2 отнесено 44 перехода. Анализ спектра выполнен с использованием гамильтониана с 12 вращательными и центробежными постоянными и 3 разностями постоянных в основном и возбужденном колебательных состояниях. При определении колебательно-вращательных параметров учтены известные ИК- и МВ-данные. Центр полосы

NH₃

M.A.

X. 1983, 19, n 18

расположен вблизи $\nu_0 = 949,88120(7)$ см⁻¹ и вращательные постоянные в основном и $\nu_2 = 1$ состояниях, соотв., равны $B = 9,9441121(63)$ и $9,9801069(82)$ см⁻¹. Полученные результаты уточняют данные ранее выполненных измерений.

С. Н. Мурзин



NH₃

DM - 16603 1983

9 Д463. ИК-микроволновая двухфотонная спектроскопия полос ν_2 ¹⁵NH₃. Infrared—microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band of ¹⁵NH₃. Shoja-Chaghervand P., Schwendeman R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 97, № 2, 306—315 (англ.)

С использованием лазеров CO₂ и N₂O и СВЧ-спектрометра в области 8—18 ГГц получены двухфотонные спектры газообразного ¹⁵NH₃ при давл. ~1 мм рт. ст. Частоты генерации лазеров были стабилизированы с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Приведены частоты линий двухфотонного поглощения и их отнесение к колебательно-вращательным переходам молекулы в полосе ν_2 . Полученные данные вместе с результатами предыдущих исследований двухфотонных, штарковских и полученных с диодным лазером спектров и значениями инверсионных частот использованы для определения молекулярных постоянных ¹⁵NH₃. Найдены значения колебательных частот $s\nu_2 = 928,0774$ см⁻¹ и $a\nu_2 = 962,5153$ см⁻¹, вращательные постоянные и константы центробежной деформации *D* и *H* в основном и возбужденных колебательных состояниях. Библ. 17.

М. В. Т.

ν_2, cm^{-1} ;

ср. 1983, 18, № 9

МНЗ

От. 16603

1983

18 Б227. Инфракрасная — микроволновая двухфотонная спектроскопия полосы ν_2 $^{15}\text{NH}_3$. Infrared — microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band of $^{15}\text{NH}_3$. Shoja-Chaghervand P., Schwendeman R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 97, № 2, 306—315 (англ.)

Методом ИК-МВ двухфотонной спектроскопии при точности определения частот $\sim 0,0002 \text{ см}^{-1}$ измерен колебательно-вращательный спектр полосы ν_2 $^{15}\text{NH}_3$. Из полного числа 110 измеренных переходов к полосе ν_2 отнесено 60 переходов. Анализ спектра выполнен на основе модели предыдущей работы (см. пред. реферат). Определено 26 колебательно-вращательных параметров в состояниях $\nu=0$, $\nu_2=1$, s и $\nu_2=1$, a . Для трех колебательных состояний, соотв., определены частоты полос $\nu_0=0,0$, 928,077451(129) и 962,515349(153) см^{-1} и вращательные постоянные $B=9,91989461(325)$, 10,0489552(132) и 9,8712554(202) см^{-1} . Стандартное отклонение эксперим. от вычисленных частот составляет 0,00033 см^{-1} . Полученные результаты согласуются с ранее выполненными измерениями. С. Н. Мурзин

М.П;

X. 1983, 19, N 18

$^{15}\text{NH}_3$

Om. 16603

1983

198: 116155g Infrared-microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band of ammonia (nitrogen-15). Shoja-Chaghervand, P.; Schwendeman, R. H. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 97(2), 306-15 (Eng). The frequencies of 60 transitions in the ν_2 vibration-rotation band of $^{15}\text{NH}_3$ were measured to an accuracy of $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ by the technique of IR-microwave 2-photon spectroscopy. These frequencies were combined with previous 2-photon measurements, with diode laser results, with laser Stark data, and with ground-state inversion frequencies to derive rotational consts. for the hypothetical inversion-free ground state and to derive effective rotational consts. for the s and a components of the $\nu_2 = 1$ state.

(ν_2)

c.A. 1983, 98, N14

¹⁴NH₃

(Om. 16604)

1983

98: 11615-11 Infrared-microwave two-photon spectroscopy of the ν_2 band of ammonia. Shoja-Chaghervand, P.; Bjarnov, E.; Schwendeman, R. H. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 97(2), 287-305 (Eng). Transitions in the ν_2 band of ¹⁴NH₃ were recorded by means of an IR laser microwave 2-photon spectrometer. The spectrometer, which uses a minicomputer to step the microwave frequency and record the spectrum, is described. With sample cells outside the laser cavity good lineshapes are obtained, so that the accuracy of frequency measurement was limited by the resettability of the CO₂ or N₂O lasers employed, ~ 0.0002 cm⁻¹. The present data were compared to previously obtained results based on CO₂ or N₂O laser frequencies and to recently reported calcs. Rotational consts. derived for the hypothetical inversion-free ground and $\nu_2 = 1$ states are reported.

(ν_2)

C.A. 1983, 98, N14

ЛНЗ

от: 18129

1983

4 Д67. Колебательная ангармоничность и инверсионная потенциальная функция NH_3 . Vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH_3 . Spirko V. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 30—47 (англ.)

Проведено обобщение ранее развитого автором с соотр. («J. Mol. Spectrosc.», 1976, 60, 159) подхода к выбору колебательно-вращательно-инверсионного гамильтониана в пирамидальных молекулах типа XY_3 на случай учета ангармонизма всех колебаний. Ангармонизм колебаний с малыми амплитудами учтен по теории возмущений. Поскольку потенц. ф-ция для молекулы аммиака неизвестна, она смоделирована эмпирич. потенциалом типа Пливы. Теория позволяет по эксперим. данным определить простые, но реалистич. потенц. ф-ции для аммиака. Процедура подгонки включает численное интегрирование ур-ния Шрёдингера с эффективным вращательно-инверсионным гамильтонианом и диагонализацию некоторых резонансных матриц. Для молекулы NH_3 определены равновесная структура и ангармонич. потенц. ф-ция. Библ. 36.

Б. Д. Ф.

колебат.
ангармонич.
и инверсион.
потенц. ф-ция

ср. 1984, 18, № 4

NH₃

DM. 18129

1983

7 Б1066. Колебательная ангармоничность и потенциальная функция инверсионного движения в NH₃. Vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH₃. Spirko V. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 30—47 (англ.)

Разработан усовершенствованный метод построения эффективных вращательно-инверсионных гамильтонианов для пирамидальных молекул XY₃. Метод позволяет учитывать ангармоничность всех колебательных степеней свободы. Для описания инверсионного движения использован эмпирич. потенциал, предложенный ранее Плива. Предложена процедура решения обратной спектроскопич. задачи, использующая численное интегрирование и диагонализацию эффективных гамильтонианов для блоков резонансных состояний. По эксперим. колебательно-вращательным спектрам молекул ¹⁴NH₃, ¹⁵NH₃, ¹⁴ND₃, ¹⁵ND₃, ¹⁴NT₃ построена полная поверхность потенциальной энергии для аммиака. Б. И. Жилинский

потенциал-
ф-ция

X. 1984, 19, № 7

NH₃

Om. 18129

1983

исследуют
и расчеты
интервалов
и
колебательн.
энергий.
уловки,
указат. пост.

Spirko V.,

г. Мол. Spectrosc.
1983, 101, N1, 30-47.

NH₃

1983

і Л361. Резонансно-усиленная многофотонная (2+1)-ионизация \tilde{B} - и \tilde{C}' -состояний аммиака. Resonance-enhanced multiphoton ionization (2+1) of the \tilde{B} and \tilde{C}' states of ammonia. Stanley R. J., Echt O., Castleman A. W., Jr. «Appl. Phys.», 1983, B32, № 1, 35—38 (англ.)

Масс-спектрометрическим способом получена интенсивность $I(h\nu)$ многофотонной ионизации аммиака в диапазоне длин волн лазерного излучения 304—340 нм. Эксперим. методика использует импульсные режимы работы источников лазерного излучения и молекулярного пучка. $I(h\nu)$ содержит ряд полос, отвечающих состояниям $\tilde{B}(v)$, $0 \leq v \leq 6$ и $\tilde{C}'(v)$, $0 \leq v \leq 2$, тонкая структура которых воспроизводит их вращательный спектр. Совпадение вращательных спектров для чистого аммиака и его смеси с гелием свидетельствует, по-видимому, об отсутствии возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния

спектр

фр. 1984, 18, N1

NH_3 в пучке. Полученная зависимость $I(h\nu)$ является результатом многофотонной $(2+1)$ -ионизации молекулы и практически совпадает с известной зависимостью $I(h\nu)$ для $(3+1)$ -ионизации основного электронного состояния NH_3 , отличающегося типом симметрии от исследованных в данной работе. Г. А. Вомпе



NH₃

1983

15 B167. Экспериментальное исследование $(J, K) = (3, 3)$ инверсионной спектральной линии NH₃ под влиянием сильного резонансного накачивающего поля. An experimental study of the $(J, K) = (3, 3)$ inversion spectral line of NH₃ under the influence of a strong resonant pumping field. Steward J. L., Parsons R. W. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1983, 16, № 4, 569—582 (англ.)

спектр

Измерен контур инверсионной спектральной линии поглощения аммиака $(J, K) = (3, 3)$ в условиях приложения сильного резонанснонакачивающего поля. Описана конструкция микроволнового «мостика», в которой предусмотрена возможность облучения газа двумя источниками разной мощности с отдельной регистрацией излучения даже в случае работы на одной и той же частоте. Контур линии регистрировали путем измерения

Фер
ссыл

X. 1983, 19, N 15

поглощения слабого зондирующего излучения при давл. около $5 \cdot 10^{-3}$ мм. При отсутствии накачки полуширина исследуемой линии составляла 150 кГц, что согласуется с суммарным вкладом уширений доплеровского, давлением и на стенках. Наблюдено четыре сателлита, связанных с взаимодействием электрич. квадрупольного момента ^{14}N с полем молекулы. Проанализированы контуры линий для мощностей накачки 0,25; 0,75 и 2,0 мВт и отмечено, что в сильных полях линии становятся очень слабыми и предположение о ровной базовой линии не выполняется, однако главные особенности спектральных линий остаются вполне различимыми. Показано, что в условиях сильного накачивающего поля энергия может переноситься из поля накачки в зондовое поле, вызывая усиление последнего. Отмечено, что полученные результаты качественно согласуются с теорией. Более точное сопоставление затруднено тем, что теория не учитывает изменения накачивающего и зондового поля по сечению волновода и вырождения по M уровням, участвующих в процессе.

С. Б. Осин

NH₃

1983

18 Б1163. Фотодиссоциация NH₃ при 106—200 нм.
Photodissociation of NH₃ at 106—200 nm. Suto Ma-
sako, Lee L. C. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 7,
4515—4522 (англ.)

С использованием монохроматизированного синхро-
тронного излучения в спектральной области 106—
200 нм измерены сечения поглощения света σ и кван-
товые выходы испускания света возбужденными про-
дуктами фотодиссоциации (ФД) NH₃. Обнаружены
системы полос NH₂($\bar{A}^2A_1 \rightarrow X^2B_1$), NH($c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta, b^1\Sigma^+$)
и NH($b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$). Изучены зависимости интенсивно-
стей этих полос от парциальных давл. NH₃ и(или)
буферного газа He. При тушении NH₂(\bar{A}^2A_1) в присут-
ствии 10 Торр He наблюдались полосы NH($c \rightarrow a, b$) и
NH($b \rightarrow X$). Пороги появления полос NH($b \rightarrow X$) и
NH($c \rightarrow a$) равны соотв. $182,3 \pm 1,5$ и $127,9 \pm 0,9$. По
этим величинам найдена пороговая энергия ФД NH₃

ΔE;

(4) ⊗

X. 1983, 19, n 18

NH(ΔH_f)

на $\text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{H}_2(X^1\Sigma^+)$, равная $4,17 \pm 0,06$ эВ, и верхний предел теплоты образования NH , равный $3,81 \pm 0,06$ эВ. При $\lambda \geq 128$ нм $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ образуется в перв. процессе ФД, а при $\lambda < 128$ нм он может частично образовываться также в каскадном процессе с завершающим переходом $\text{NH}(c \rightarrow b)$. В отличие от более ранних теор. предсказаний все вибронные уровни состояний \tilde{B} и \tilde{C} NH_3 приводят к излучательному переходу $\text{NH}_2(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X})$. Квантовый выход для \tilde{C} -состояния NH_3 ниже по сравнению с \tilde{B} -состоянием. В. Е. Скурат

NH_3

1983

Thong N.H., Huyen N.

Z. Chem., 1983, 23,
N^o 7, 262-263.

AH^+

(cur. $\text{H}^+(\text{NCH})$; III)

NH_3

От. 18127

1983

8 Б1219. Полоса $\nu_2^{14}\text{NH}_3$: калибровочный стандарт с точностью лучше, чем $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. The ν_2 band of $^{14}\text{NH}_3$: a calibration standard with better than $1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ precision. Urban Š., Papoušek D., Kauppinen J., Yamada K., Winnewisser G. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 1—15 (англ.)

На ИК-фурье-спектрометре с разрешением $0,005 \text{ см}^{-1}$ и диодном лазерном спектрометре с разрешением $0,003 \text{ см}^{-1}$ измерен в области частот $700\text{—}1160 \text{ см}^{-1}$ колебательно-вращательно-инверсионный спектр полосы $\nu_2^{14}\text{NH}_3$. Полученные ИК-данные вместе с известными МВ-, субмиллиметровыми, гетеродинными диодно-лазерными и ИК-МВ-двухфотонными измерениями для переходов между основным и ν_2 колебательными состояниями использованы для определения 75 молекулярных постоянных в основном и ν_2 состояниях. Анализ спектра выполнен с учетом центробежного искажения и $\Delta k = \pm 3, \pm 6$ взаимодействий. По сравнению с ранее выпол-

$\nu_i, \text{M. N.}$

X. 1984, 19, N 8

ненными измерениями (Urban S. et al. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, 274) точность расчетных частот переходов повышена почти в 60 раз. Сглаженные значения волновых чисел переходов полосы ν_2 приведены с точностью лучше, чем $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, при нижнем пределе точности $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты могут быть использованы при работах с оптически накачиваемыми лазерами на аммиаке, при астрофиз. исследованиях, а также с целью калибровки в ИК-спектроскопии высокого и очень высокого разрешения. С. Н. Мурзин

NH₃

Om. 18 127

1983

5 J213. Полоса ν_2 молекулы $^{14}\text{NH}_3$. Калибровочный стандарт с точностью лучше $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. The ν_2 band of $^{14}\text{NH}_3$. A calibration standard with better than $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ precision. Urban Š., Papoušek D., Kauppinen J., Yamada Koichi, Winnewisser G. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 1—15 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,005 \text{ см}^{-1}$ и на диодно-лазерном спектрометре с разрешением $0,002 \text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр поглощения молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в области частот полосы ν_2 (10 мкм). Идентифицирована вращательная структура полосы ν_2 , включая линии «запрещенных» переходов с $\Delta k = \pm 3$. Полученные частоты переходов обработаны совместно с литер. данными, полученными методами микроволн. спектроскопии, двойного ИК — МВ-резонанса и из гетеродинных измерений. Расчет выполнен с учетом центробежных попра-

М.П.

ср. 1984, 18, N 5

вок высоких порядков (вплоть до $\sim 1^{10}$) и воспроизводит все частоты (около 1000) с точностью до 10^{-4} см $^{-1}$ и лучше. Полученные частоты линий полосы ν_2 могут быть использованы для калибровки ИК-спектрометров высокого разрешения, включая лазерные спектрометры.

М. Р. Алиев

ла

¹⁴NH₃

[Om. 18127]

1983

99: 148844t The ν_2 band of ammonia: a calibration standard with better than $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ precision. Urban, S.; Papousek, D.; Kauppinen, J.; Yamada, Koichi; Winnewisser, G. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., 160 00 Prague, 6 Czech.). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 101(1), 1-15 (Eng). The Fourier transform spectra and the diode laser spectra of the ν_2 band of ¹⁴NH₃ were measured with 0.005 and 0.002 cm^{-1} resolu., resp. A simultaneous least squares anal. was carried out of these data together with the microwave, submillimeterwave, diode-laser heterodyne, and IR-microwave 2-photon transition frequencies between the ground and the ν_2 inversion-rotation levels. A theory of the $\Delta k = \pm 3n$ interactions in the ground and ν_2 excited states of NH₃ (S. Urban, et al. (1981)) was used in the anal. The smoothed values of the ν_2 band wavenumbers can be used for calibration purposes with better than $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ precision. On the basis of these results, a crit. evaluation was carried out of several exptl. techniques of very high resolu. IR spectroscopy.

(ν_2)

C. A. 1983, 99, N 18

МНЗ

От 18128

1983

5 Л189. Совместный анализ микроволнового и субмиллиметрового спектров и инфракрасных переходов между основным состоянием и инверсионно-вращательными уровнями состояния с $\nu_2=1$ молекулы $^{15}\text{NH}_3$. A simultaneous analysis of the microwave, submillimeter-wave, and infrared transitions between the ground and ν_2 inversion — rotation levels of $^{15}\text{NH}_3$. Urban Š., Pároušek D., Belov S. P., Krupnov A. F., Tret'yakov M. Yu., Yamada Koichi, Winnewisser G. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 16—29 (англ.)

С помощью радиоспектрометра с акустич. детектором измерен субмм. спектр, а диодно-лазерного спектрометра ИК-спектр (~ 10 мкм) молекулы $^{15}\text{NH}_3$. Идентифицировано 79 новых инверсионно-вращательных переходов в первом возбужденном состоянии колебания ν_2 и 83 перехода в полосе ν_2 . Анализ спектров выполнен совместно с литературными данными, полученными методами

М. П., Ви

ср. 1984, 18, 45

фурье-спектрокопии для длинноволн. ИК-спектра и методом 2-фотонной ИК—МВ-спектрокопии для полосы ν_2 . Определены значения вращательных и центробежных постоянных. Приведены таблицы частот переходов полосы ν_2 с точностью до 10^{-2} см $^{-1}$ и лучше, которые могут быть использованы для калибровки спектрометров.

М. Р. Алиев

NH₃

OM-18128

1983

8 B1218. Одновременный анализ микроволновых, субмиллиметровых и инфракрасных переходов между основными и ν_2 инверсионно-вращательными уровнями ¹⁵NH₃. A simultaneous analysis of the microwave, submillimeterwave, and infrared transitions between the ground and ν_2 inversion—rotation levels of ¹⁵NH₃. Urban Š., Papoušek D., Belov S. P., Krupnov A. F., Tret'ukov M. Yu., Yamada K., Winnewisser G. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 101, № 1, 16—29 (англ.)

На высокочувствительном субмиллиметровом спектрометре РАД с точностью $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹ и диодном лазерном спектрометре с предельным разрешением измерены в области частот 18—35 см⁻¹ инверсионный и инверсионно-вращательный спектры в возбужденном колебательном состоянии ν_2 и в области частот 880—1100 см⁻¹ колебательно-вращательно-инверсионный спектр полосы ν_2 ¹⁵NH₃. Идентифицированы 76 инверсионных и 3 инверсионно-вращательных переходов в состоянии ν_2 и 83 переходов полосы ν_2 . Вместе с ранее выполненными МВ-измерениями инверсионных и инвер-

М.А.

X. 1984, 19, N 8

сионно-вращательных переходов в основном колебательном состоянии и ИК — МВ двухфотонных измерений полосы ν_2 полученные результаты использованы для определения 75 молек. постоянных в основном и ν_2 колебательных состояниях. При анализе учтены эффекты центробежного искажения и $\Delta k = \pm 3, \pm 6$ взаимодействий. Сглаженные значения волновых числе переходов полосы ν_2 оценены с точностью лучше, чем $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. При определении частот переходов полосы ν_2 $^{15}\text{NH}_3$ методом диодной лазерной спектроскопии использованы в кач-ве калибровочного стандарта данные для $^{14}\text{NH}_3$.

С. Н. Мурзин

галоген

$^{15}\text{NH}_3$

Om. 18128

1983

199: 148845u A simultaneous analysis of the microwave, submillimeterwave, and infrared transitions between the ground and ν_2 inversion-rotation levels of ammonia (nitrogen-15). Urban, S.; Papousek, D.; Belov, S. P.; Krupnov, A. F.; Tretyakov, M. Yu.; Yamada, Koichi; Winnewisser, G. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., 118 40 Prague, Czech.). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 101(1), 16-29 (Eng). The submillimeterwave spectra of the pure inversion and inversion-rotation transitions in the ν_2 excited state (79 transitions) and the diode laser spectra of the ν_2 band (83 transitions) of $^{15}\text{NH}_3$ were measured. A simultaneous least squares anal. was carried out of these data together with previously published wavenumbers of the pure inversion transitions and inversion-rotation transitions in the ground state measured by the microwave and Fourier spectroscopy, and the ν_2 band transition frequencies obtained by the IR-microwave 2-photon technique. A theory of the $\Delta k = \pm 3n$ interactions in the ground and ν_2 excited states of NH_3 (S. Urban, et al. (1981)) was used in the anal. The smoothed values of the ν_2 band wavenumber can be used for calibration purposes with better than $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ precision.

(ν_2)

C. A. 1983, 99, N18.

NH₃

1983

101: 30372u Sub-Doppler double resonance spectroscopy of ammonia using a tunable diode laser. Weber, Willes H. (Phys. Dep., Ford Mot. Co., Dearborn, MI 48121 USA). *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1983, 438(Tunable Diode Laser Dev. Spectrosc. Appl.), 178-88 (Eng). Sub-Doppler double resonance expts. are described in which a fixed frequency CO laser pumps a 6- μm ν_4 transition in NH₃ while a tunable diode laser probes a 10- μm ν_2 transition having a common lower level. The expts. are done with a precision Stark cell inside the CO laser cavity. A pump transition is Stark-tuned into exact coincidence with the CO laser, which is then Lamb-dip stabilized on the transition. The probe beam overlaps the pump beam colinearly in the Stark cell, and the double resonance signals appear as narrow transmission peaks on the diode laser frequency scans. The narrowest obsd. widths are ≈ 3 MHz full width half max. a large portion of which is due to unresolved hyperfine structure. An anal. of the various broadening mechanisms indicates that under optimum conditions the diode laser contributes < 1 MHz to the widths.

(ν_2, ν_4)

C.A. 1984, 101, NY

NH₃

DM. 17751 1983

4 Л162. Идентификация запрещенных переходов в полосе ν_4 $^{14}\text{NH}_3$ методом внутрирезонаторной лазерной штарковской спектроскопии. Identification of forbidden transitions in the ν_4 band of $^{14}\text{NH}_3$ by intracavity laser-Stark spectroscopy. Weber W. H., Cohen E. A. «Opt. Lett.», 1983, 8, № 9, 488—490 (англ.)

Методом внутрирезонаторной лазерной штарковской спектроскопии зарегистрирован ряд переходов в полосе ν_4 NH_3 в газе NH_3 . Зарегистрированные линии соответствуют переходам $\Delta J=0; \pm 1; \Delta K=\pm 2; a \leftrightarrow s$, запрещенным правилами отбора для полосы ν_4 ; значения соответствующих резонансов приведены в таблицах. Отмечено, что для описания обнаруженных переходов необходимо вводить возмущающие поправки в колебательно-вращательный гамильтониан молекулы. Указано, что совместный анализ наблюдаемых и запрещенных переходов в спектре NH_3 открывает возможность точной оценки зависимости ее энергии от значений квантового числа K .

Н. Ф.

спектр,

ν_4

ср. 1984, 18, № 4

NH₃

Om. 17751 1983

99: 130592z Identification of forbidden transitions in the ν_4 band of ammonia (nitrogen-14) by intracavity laser-Stark spectroscopy. Weber, W. H.; Cohen, E. A. (Ford Motor Co., Dearborn, MI 48121 USA). *Opt. Lett.* 1983, 8(9), 488-90 (Eng). Numerous perturbation-allowed transitions in the 6- μm ν_4 NH₃ band were assigned by laser-Stark spectroscopy. The transitions are forbidden in the sense that they follow the rules $\Delta K = \pm 2$, $a \leftrightarrow s$, in contrast to the allowed transitions in ν_4 , which follow the rules $\Delta K = \pm 1$, $a \leftrightarrow a$, $s \leftrightarrow s$. These lines indicate the presence of a significant perturbation, which should be included in the anal. of ν_4 and which, through combination relations with allowed transitions, will provide a basis for precisely detg. K-dependent energy intervals in NH₃.

(ν_4)

c. A. 1983, 99, N16

NH₃

От. 17015 1983

23 Б293. Штарковский перестраиваемая спектроскопия лэмбовского провала полос ν_4 и $2\nu_2$ в $^{14}\text{NH}_3$. Stark-tuned Lamb-dip spectroscopy of the ν_4 and $2\nu_2$ bands of $^{14}\text{NH}_3$. Weber W. H., Terhune R. W. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 11, 6422—6436 (англ.)

Представлены результаты экспериментов по исследованию сверхтонкой структуры полос ν_4 и $2\nu_2$ в NH_3 методом спектроскопии насыщения с использованием изотопич. СО-лазера, перестраиваемого по 230 линиям, в резонатор к-рого помещалась штарковская ячейка, с исследуемым газом. С точностью 5—20 мГц измерено положение тех 71 лэмбовских провалов, к-рые случайным образом совпадают с соотв-щими линиями СО-лазера. Дано отнесение линий и проанализированы механизмы их уширения. Измерена постоянная квадратурной связи для состояния $s2\nu_2$ ($J=10, K=9$) $tq Q = -4,83 \pm 0,3$ мГц. Наблюдалось слабое расщепление нескольких переходов $\Delta M_J = 0, \pm 2$, к-рое объясняется

М.А.

Х. 1983, 19, № 23

ядерной квадрупольной связью смешанных M_J состоя-
ний.

А. Т. Суходольский



NH₃

От. 17016

1983

12 Д429. Спектроскопия лэмбовских провалов со
штарковской перестройкой полос ν_4 и $2\nu_2$ молекулы
 $^{14}\text{NH}_3$. Stark-tuned Lamb-dip spectroscopy of the ν_4
and $2\nu_2$ bands of $^{14}\text{NH}_3$. Weber W. H., Terhune
R. W. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 11, 6422—6436
(англ.)

Методом лэмбовских провалов и штарковского сдвига
линий внутри резонатора изотопных СО-лазеров
исследована вращательная структура ИК-полос ν_4 и
 $2\nu_2$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$ вблизи 6 мкм. Из 230 линий гене-
рации четырех СО-лазеров 71 линия в пределах штар-
ковского сдвига полем 30 кВ/см совпадает с линиями
полос ν_4 и $2\nu_2$. Зарегистрировано несколько сот лэм-
бовских провалов, соответствующих штарковским ком-
понентам и сверхтонкой структуре более 70 колеба-
тельно-вращательных переходов. Положение линий из-
мерено относительно лазерных линий с точностью до
5—20 МГц. Наблюдались также линии запрещенных

(м.п.)

фр. 1983, 18, N 12

переходов с $\Delta M_J = 0, \pm 2$, разрешаемые за счет квадрупольного взаимодействия ядра азота с полем молекулы. Из наблюдаемых контуров линий с учетом насыщения определены значения параметров уширения давлением. Для дипольного момента состояния с $v_4 = 1$ получены значения от 0,793 до 1,326 ед. Дебая в зависимости от J, K .

М. Р. Алиев



NH_3

1983

23 Б290. Свободная от доплеровского уширения спектроскопия двойного инфракрасно-инфракрасного резонанса NH_3 с использованием штарковской перестройки и диодного лазера. Sub-Doppler infrared-infrared double resonance spectroscopy of NH_3 using Stark tuning and a diode laser. Weber W. H., Terhune R. W. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 11, 6437—6446 (англ.)

Описаны результаты эксперимента по двойному ИК-ИК-резонансу в газ. NH_3 при четырех различных комбинациях накачиваемых и пробных уровней с использованием излучения 6 мкм одночастотного стабилизированного по лэмбовскому провалу СО—лазера и перестраиваемого диодного лазера. Перестройка исследуемого уровня относительно излучения СО-лазера осуществлялась за счет эффекта Штарка при подаче к измерительной ячейке напряжения до 8 кВ. Детально анализируется сверхтонкая структура и механизмы уширения

спектр

X. 1983, 19, № 23

линий в области двойных резонансов $a^R R(7,7) - aQ(7,7)$, $a^R R(11,11) - aQ(11,11)$, $a^R R(9,9) - aQ(9,9)$. Показано, что в уширение линий дают вклад четыре механизма, связанные с неоднородностью пробного пучка и постоянного электрич. поля, а также со столкновительным уширением и уширением за счет эффекта насыщения.

А. Т. Суходольский

NH₃

1983

100: 42779z Infrared laser optogalvanic spectroscopy of ammonia and nitrogen dioxide. Webster, C. R.; Menzies, R. T. (Jet Propulsion Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91109 USA). *J. Phys., Colloq.* 1983, (C7), 429-37 (Eng). IR laser optogalvanic (LOG) spectra of portions of the NO₂ ν_3 band at 6.2 μm and the NH₃ ν_2 band at 9.5 μm were recorded at Doppler-limited resolu. using tunable diode lasers. A novel cell design, using adjustable electrode positions and an orthogonal geometry between the probe laser and discharge axis allows 2 contributions to the LOG signal to be identified, one assocd. only with the neg. glow.

(V₂)

лек, ормозант-
генератор

NO₂ (V₃)

©. A. 1984, 100, N 6

NH₃

1983

16 Б248. Инфракрасная лазерная оптогальваническая спектроскопия молекул. Infrared laser optogalvanic spectroscopy of molecules. Webster Christopher R., Menzies Robert T. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 5, 2121—2128 (англ.)

ν_2 , м.п.

Используя непрерывный перестраиваемый диодный лазер исследованы спектры поглощения в области 9,5 мкм полосы ν_2 NH₃ и 6,2 мкм полосы ν_3 NO₂ в электрич. разряде чистого NH₃ или смеси NO₂/He. Сравнивали спектры, полученные традиц. способом, со спектрами, полученными путем измерения зависимости тока разряда от длины волны, обусловленной оптогальванич. эффектом. Показано, что в оптогальванич. сигнал дают вклад два механизма. Один — соответствует увеличению сопротивления разряда и наблюдается только при возбуждении в отриц. области разряда. Второй — соответствует уменьшению сопротивления разряда, наблюдаемый во всей остальной области разряда и в объеме вне межэлектродного промежутка. По мнению авторов в

X. 1983, 19, N 16

первом механизме участвуют процессы ион-ионной и ион-электронной рекомбинации или процессы ионизации электронным ударом, а во втором — эффекты захвата электронов с образованием отриц. ионов. А. Т. С.

(Cl,

NH_3

1983

7 Д1268. Новые лазерные линии в $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в далеком ИК-диапазоне спектра при непрерывной двухфотонной накачке и комбинационном рассеянии. New CW two-photon pumped and Raman FIR laser lines

in $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$: Willenberg G. D. «Opt. Commun.», 1983, 45, № 1, 60—61 (англ.)

Получена непрерывная генерация излучения в спектральном диапазоне 50—400 мкм на 17 новых переходах в молекулах $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ при комбинированной накачке рабочих уровней ИК-(CO_2 -лазер) и микроволн. излучениями. Определены пороги генерации (для ИК-излучения 2—30 Вт, для микроволнового — 100—800 МВт). Все переходы идентифицированы. Наблюдался также сигнал двухфотонного вынужденного комб. рас. на длине волны 89,7 мкм.

М. Ю. Н.

спектр

Ср. 1983, 18, № 7