

F 42

1963

$H_2F^+ 210$. Lampe F. W., Fitchell J. H.

J. Chem. Soc., 1963, 59, 1954.

ΔH_f ,
сродство к
протону

Сродство к протону неко-
торых гидридов первого
периода, вычислен. мето-
дом одноэлектронного прос-
того донора-акцептора.

FNz

Роль И. А. Седяк Л. А.

1966

J. Chem. Phys., 44, № 3289-3296.

Приближенная теория само
согласованных молекулярных
орбитей. III. Результаты, полу-
ченные с помощью метода
ППДП для систем AB_2 и AB_3 .

(см. BNz).

H_2F^+

кв.-мех.
расчет

Frost A.A. V-5946 | 1968

J. Phys. Chem., 72, N4, 1289-
-93

Исследование строения
молекулы с пом. подвижных
средних галусовых орбит
III. Изгибы атомов вто-
рого периода.



(см. BeH_2) III

ion recombination
 сгруппировать, E_i, V_i
 см. II

CH, CH⁺, CH₂, CH₂⁺, CH₃, CH₃⁺
 CH₄, CH₄⁺, CH₅, CH₅⁺, NH,
 NH⁺, NH₂, NH₂⁺, NH₃, NH₃⁺,
 NH₄, NH₄⁺, OH, OH⁺, OH₂, FH₂⁺
 OH₂⁺, OH₃, OH₃⁺, FH, FH⁺, FH₂

1971
 11 13
 14

Nathan W. A. Kerner W. J., Curtiss L. A.
 XI 2757 / Pope J. A.
 J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N24, 6377-

Molecular orbital theory - 6387 (am.) 35
 of the electronic structure of orga-
 nic compounds. I. A systematic study
 of geometries and energies of ANn molecu-
 les Xam, 1972, and 9521 cations.

1971

FM₂
cell. no. 05.

Boyd R.F.,
Whitehead M.A.

J. Chem. Soc.,

1971, A, ~22, 3549.

(Cell. Btr) IV

сравнение орбит. времени и длинны
 поперечных координат (ЭВ).
 Система параметров.

И-ра	Орбит.	I	II	III	IV	Эксер.
JH2	σ_g	8.69	8.19	10.24	9.97 (a ₁)	
	π_u	17.07	16.15	17.14	16.30 (b ₁)	
					16.58 (a ₁)	
	σ_u	18.46	18.02	19.10	18.58 (b ₂)	
	σ_g	41.12	44.20	39.86	42.53	

X-3056— Расчет геом. стр. до (BeH_2 , BeH , BeH
 BeH_2 , BH_3 , CH , CH_2 , CH_3 , NH , NH_2 , NH_3 , CH_4 ,
 OH , OH_2 , FH , FH_2)

Hansen K.H., Frenkel G.,
Theor. chim. acta, 1971, 20, N 2,
105-112

X-3056-IX

еслб ф.к.

04X70

10

(9)

FH_2^+

1972

5 Д391. Колебательные спектры ионов FH_2^+ , FD_2^+ и FHD^+ . Couzi Michel, Cornut Jean-Claude, Van Huong Pham. Vibrational spectra of fluoronium ions, FH_2^+ , FD_2^+ and FHD^+ . «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 1, 426—431 (англ.)

По ИК-спектрам поглощения ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) впервые выполнено прямое спектроскопич. наблюдение ионов FH_2^+ (I), FD_2^+ (II) и FHD^+ (III). Изученные соединения получены в жидких смесях BF_3 или SbF_6 с HF в SO_2 при 77°K , а также в твердом состоянии при соосаждении HF с SbF_6 или BF_3 на подложке AgCl при 77°K . Доказана нелинейная структура ионов; оценены значения силовых констант. Наблюдавшиеся полосы 3080 ; 2970 ; 1680 см^{-1} для I, 2320 ; 2250 ; 1240 см^{-1} для II и 2980 ; 2270 ; 1495 см^{-1} для III (при использовании BF_3) отнесены, соответственно, к антисимметричным, симметричным валентным и симметричным деф. кол. ионов. Сделан вывод, что в присутствии жидкой HF флуориневые ионы сильно сольватированы с помощью водородных связей в форму $(\text{HF})_n\text{H}^+$. Библ. 35. С. Ф. Б.

1972-IX

Ф.1972.5D.

(+2)



FH_2^+

FD_2^+

F_2

сим. иос.

иоси.

сп-ра

9 Б238. Колебательные спектры ионов фторония, FH_2^+ , FD_2^+ и FHD^+ . Couzi Michel, Cornut Jean—Claude, Van Huong Pham. Vibrational spectra of fluoronium ions, FH_2^+ , FD_2^+ and FHD^+ . «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 1, 426—431 (англ.)

Исследованы ИК-спектры жидк. и тв. (при 77° К и после оттаивания) смесей HF—BF_3 , HF—SbF_5 состава 2:1 и их дейтеропроизводных. Появление новых полос около 3000 и 1600 см^{-1} после оттаивания тв. смесей приписано образованию ионов FH_2^+ (~2300 и 1200 см^{-1} для FD_2^+). Показано, что структура ионов FX_2^+ ($\text{X}=\text{H}, \text{D}$) не линейна, и сделано отнесение антисимм. и симм. вал. кол. F—X и деф. кол. X—F—X . Широкая полоса 3000 см^{-1} в спектрах жидк. смесей позволяет предположить существование Н-связей между ионами FH_2^+ и молекулами HF . Вычислены силовые постоянные для ионов $\text{FX}_2^+(\text{C}_{2v})$ с учетом ангармоничности, и показано, что угол XFX несколько больше, чем у молекулы воды.

А. Б. Мостовой

XI-2741

РЖ Х, 1972, ~95238

FH⁺

2

FHD⁺

FD₂⁺

Vi

Anal. n^o

C. A. 1972. 76 8

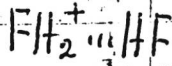
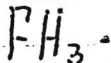
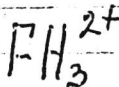
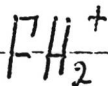
XI - 2741

1972

39734m Vibrational spectra of fluoronium ions, FH₂⁺, FD₂⁺, and FHD⁺. Couzi, Michel; Cornut, Jean C.; Pham Van Huong (Lab. Spectrosc. Infrarouge, Fac. Sci. Bordeaux, Talence, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1972, 56(1), 426-31 (Eng). The 1st direct observation of fluoronium ions, FH₂⁺, FD₂⁺, and FHD⁺, is reported. The method of production of the fluoronium salts is described, and their ir spectra are analyzed. The structure of the fluoronium ions is angular. The force consts. were evaluated. In the presence of liq. HF, the fluoronium ions are strongly solvated by H bonds in the form (HF)_nH⁺.

Сттск 1395

1973

электр.
связи

5 Б37. Исследование методом ССП МО в базисе сгруппированных гауссовых орбиталей фторониевого иона FH_2^+ и его водородной связи с фтористым водородом HF. Diercksen G. H. F., Niessen W. von, Kraemer W. P. SCF LCGO MO studies on the fluoronium ion FH_2^+ and its hydrogen bonding interaction with hydrogen fluoride HF. «Theor. chim. acta», 1973, 31, № 3, 205—214 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение FH_2^+ (I), FH_3^{2+} (II), FH_3 (III) и Н-связанной системы $\text{FH}_2^+ \cdots \text{HF}$ (IV). Использован базис гауссовых функций — по 1 s -типа, 7 p -типа и 1 d -типа, сгруппированные в 5, 4, 1 для атомов F и по 6 s -типа и 1 p -типа, сгруппированные в 1, 1 для атомов H. Равновесная длина связи H—F и валентный угол в I найдены равными 0,95 Å и 114,75° соотв. Энергия связи протона в I оценена в 120,1 ккал/моль.

X. 1974 N 5

③ ☒

6405 N

т. е. I — достаточно стабильная система (соответствующие значения для NH_4^+ и H_3O^+ 207 и 168 ккал/моль). II на 10,2 ккал/моль и стабильнее, чем $\text{HF} + 2\text{H}^+$, но на 10,99 менее стабилен, чем I + H^+ . $\text{H}_2 + \text{HF}$ на 206,8 стабильнее, чем III. Для IV наиболее стабильной найдена структура с линейной симметричной H-связью, длинами центральных и концевых связей H—F 1,13 и 0,93 Å, углом HFN $120,96^\circ$ и энергией связи 30,7 ккал/моль (по отношению к распаду на I + H). Также рассчитаны потенциальные кривые движения центрального протона для $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdots \text{H}^+ \cdots \text{NH}_3$, $\text{OH}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}^-$ и для больших расстояний F...F в IV. Обнаружено, что при расстояниях между тяжелыми атомами в указанных системах больших 2,4 Å на потенциальных кривых

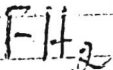
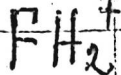
имеется 2 симметричных минимума, а при меньших расстояниях — только один.

В. Л. Лебедев

(Т.)

Оттиск 1395

1973



расчет F,
геометрия

3 Д132. Исследование фторониевого иона FH_2^+ и его водородной связи с фтористым водородом HF методом ССП МО в базе сгруппированных гауссовых орбиталей. Diercksen G. H. F., Niessen W. von, Kraemer W. P. SCF LCGO MO studies on the fluoronium ion FH_2^+ and its hydrogen bonding interaction with hydrogen fluoride FH . «Theor. chim. acta», 1973, 31, № 3, 205—214 (англ.)

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базе сгруппированных гауссовых ф-ций (по 11 s-типа, 7 p-типа и 1 d-типа для атомов F и по 6 s-типа и 1 p-типа для атомов H, сгруппированные в 5, 4, 1, 1, 1) исследовано электронное строение FH_2^+ (I), FH_3^{2+} (II), FH_3 (III), связанной водородной связью (BC) системы $\text{FH}_2^+ \dots \text{HF}$ (IV) и HF (V). Производилась оптимизация геометрии. Для I найдена симметричная конфигурация с длиной связи и валентным углом 0,95Å и 114,75° и энергией связи протона 120,1 ккал/моль (для NH_4^+ и H_3O^+ в том же приближении получено 207 и 168 ккал/моль соответ-

6705-3879

Ф. 1974 №3

(+3) ☒

венно). Ион II нестабилен по отношению к диссоциации на $I + H^+$ (проигрыш в энергии 109,9 ккал/моль), а III на 206,8 ккал/моль менее стабилен, чем $V + H_2$. Энергетически наиболее выгодной для IV найдена структура с линейной симметричной ВС, углом $H...F-H$ $120,96^\circ$ и длинами центральных и концевых связей $H-F$ 1,13-и 0,93А; эта система на 30,7 ккал/моль стабильнее, чем $I + V$. Расчет потенциальных кривых движения центрального протона в системах $H + X_2$, $X = H_2O$, OH^- , NH_3 для различных расстояний между тяжелыми атомами показал, что потенциальные кривые всегда симметричны и при расстояниях больших 2,4 А, обладают двумя, а при меньших — одним минимумом.

В. Л. Лебедев.

FH_2^+

summary 1395

1973

52567m SCF-LCGO (linear combination of Gaussian orbital)-MO studies on the fluoronium ion FH_2^+ and its hydrogen bonding interaction with hydrogen fluoride HF. Dierksen, G. H. F.; Von Niessen, W.; Kraemer, W. P. (Max-Planck-Inst. Phys. Astrophys., Munich, Ger.). *Theor. Chim. Acta* 1973, 31(3), 205-14 (Eng). The stability and geometrical structure of FH_2^+ was studied using the one-determinant SCF-LCAO-MO method. The equil. geometry is characterized by the F-H bond length 0.95 Å and the bond angle 114.75°. The proton binding energy is 120.1 kcal/mole. The FH_2^{2+} and FH_2 mols. are unstable. The energy for the hydrogen bonding between FH_2^+ and HF is 30.7 kcal/mole. In the min. energy structure, the central proton is located midway between the 2 F atoms in a sym. single min. potential. The binding energies for a proton solvated by 2NH_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, and 2HF were calcd. In the corresponding potential curves, double and single min. potentials were found, if the equil. sepn. between the heavy atoms is larger and smaller than ~2.4 Å, resp.

(unpublished)

C.A. 1974. 80. N10.

X7-3679

31016.7312

Ch, Ph, TE, SIS

XI 3650
 H_2F^+ 49587

1973

84-2040

(с.ч. Tak mee HF; III)

Lischka Hans.

Ab initio calculations on small
hydrides including electron correlation.
IX. Equilibrium geometries and harmonic
force constants of HF, OH-, H_2F^+ and
 H_2O and proton affinities
of F-, OH-, HF and H_2O .

"Theor. chim. acta", 1973, 31, N 1, 39-48
(англ.)

Рн.Ф., 1974, 22209

968 969 976 0983 ВИНИТИ

FH₂

IX-4193

1973

row.

John

Tully John C.

1973

"J. Chem. Phys." 1973, 58, 14, 1396-1410.

Pf 73.



(cit. BeH₂; III)

FH_2^+

ommuck 1876

1974

XI 3794

Hariharan P.C.

Pople J.A.

Mol. Pys.

1974, 27, NI, 209-214.

paeror
2000000.

(c_i)

P074

41028.1289

Ph, Ch, TC

40892

F + H₂ .

02

1974

3034

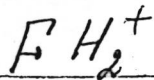
Klein Fritz S. I., Peraky Avigdor. Rotational energy effect on the reaction rate of fluorine atoms with hydrogen molecules. "J. Chem. Phys.", 1974, 61, N6, 2474-2475

(англ.)

0221 пик

192' 2042.13

ВИНИТИ

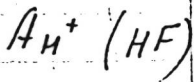


XI-4198
Leibovici Claude.

1974

"Int. J. Quant. Chem" 1974, 8,
N2, 193-200 / фр. реф. англ. нем.)
Структура иона F H_2^+ и путь
протоширования фтористого
водорода.

эл. структ.



/ см. HF. III /
10 (ф)

ф. 1974. N12.

СА. 1974. 81, № 8. 416642-

FH₂

XI-5342

1974

M.N.

37745R Distribution of reaction products (theory). Ab initio energy surface for atomic fluorine + molecular hydrogen → hydrogen fluoride + atomic hydrogen. Polanyi, J. C.; Schreiber, J. L. (Dep. Chem., Univ. Toronto, Toronto, Ont.). *Chem. Phys. Lett.* 1974, 29(3), 319-22 (Eng). The ab initio energies calcd. by C. F. Bender, et al., (1972) for 232 collinear configurations of FHH were fitted by using a potential-energy function of the London-Eyring-Polanyi-Sato type. Comparison with semiempirical potential-energy surfaces for FHH showed that the general form of these surfaces agrees well with the ab initio findings. The ab initio potential-energy surface of B., et al., exhibits too great a drop in energy along the favored route into the exit valley.

C.A 1975, 82 NID, 64745 X

LO

(Φ)

XI 4315

1974

FH_2

(no meeees. nobepxuect)

82506d Collisions of fluorine($^2P_{1/2}$) with molecular hydrogen. Tully, John C. (Bell Lab., Murray Hill, N. J.). J. Chem. Phys. 1974, 60(8), 3042-50 (Eng). The role of spin-orbit and nonadiabatic effects in the reaction of F atoms [14762-94-8] with H_2 [1333-74-0] is discussed. Ground and excited FH_2 [12592-22-2] potential energy surfaces and the required interactions between them are computed by the diatomics-in-mols. method. Using an approx. semiclassical procedure, thermal rate consts. for reaction and quenching of $F(^2P_{1/2})$ are estd. to be 1,2 and $8.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{mole sec})$, resp. Since the former is about an order of magnitude smaller than previously reported calcns. of the rate const. for reaction of $F(^2P_{3/2})$ with H_2 , these results predict a substantial difference in reactivity between the $^2P_{3/2}$ and $^2P_{1/2}$ fine structure states of at. fluorine.

C.A. 1974. 81. N14, 82506d

40918.3791
Ch, Ph, TC

96201 62
 H_2F $\bar{N}$ -4321

1974
2425

²
Wight G.R., Brion C.E.
Estimation of the excitation and ioniza-
tion energies of NH_4 , H_2O and H_2F radi-
cals using core
analogies applied to K-shell electron
energy loss spectra.
"Chem. Phys. Lett.", 1974, 26, N. 4, 6107-600

(см. NH_4 ; III) (англ.)

0192

157 158
GA. 1974. 31, wib. 97-4914

ВИНИТИ

FH2

OM. 3489

1975

Accioly C.S.R., et al

J. Phys. B: Atoms and
Mol Phys 1975, 8,
N18, 2987-94

кв. мет.

матери.

м. см.рост.

(all BH) IV

50326.8219
Ch, TC

40892

1975

FH₂ (newly) 55-8502

Bender Charles F., Garrison Barbara J.,
Schaefer Henry F., III.
A critical test of semiempirical FH₂
potential energy surfaces: the
barrier height for $H + FH \rightarrow HF + H$.
"J. Chem. Phys.", 1975, 62, N 3, 1188-1190

(англ.)

0325 пик

ВИНИТИ

308 312

317

FH₂ (Do, 7, 4 см. поет, кв. мех. 1975
рацем)

Caruto S.R. Vyanna J.D.M.
J. Phys. B. 1975, 8 (18)
2987-94

C.A. 1976. 84 N12

80007e (us emp)

H₂F

nomes
nobexu.

1975
54:357-37 Ab initio and semiempirical study of multiple surfaces and their analytic continuation for collinear atomic fluorine ($^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$) + molecular hydrogen $\rightarrow$ hydrogen fluoride + atomic hydrogen. Jaffe, Richard L.; Morokuma, Keiji; George, Thomas F. (Dep. Chem., Univ. Rochester, Rochester, N. Y.). *J. Chem. Phys.* 1975, 63(8), 2417-24 (Engl). The potential-energy surfaces for the $^2\Pi$ and $^2\Sigma$ states of the H₂F collinear intermediate in the $H_2 + F(^2P_{3/2,1/2}) \rightarrow HF + H$ reaction were calcd. by using the ab initio generalized-restricted-Hartree-Fock (GRHF) (E. R. Davidson, 1973) and GRHF-CI methods. The $^2\Pi$ state in the CI calens. exhibits a well in the entrance valley. The effects of spin-orbit interaction were examd. in terms of a 2×2 secular equation in which the exptl. spin-orbit coupling const. for the F atom was used. GRHF calens. for complex values of the nuclear coordinates were carried out to locate complex intersection points. Two sets of semiempirical potential-energy surfaces were constructed to simulate the GRHF and GRHF-CI results. Dynamical implications of these surfaces are discussed in terms of complex intersections and nonadiabatic coupling const.

C.A. 1976. 84. N6

60115.8515

Ch, Ph, MGU, TC

96200

FH₂ (вещи-
ств-ва)

1975

xy-11224

Schwarz W.H.B.

Interpretation of the core electron excitation spectra of hydride molecules and the properties of hydride radicals.

"Chem. Phys.", 1975, 11, N 2, 217-228.

(англ.) (см. HCl, III)

513 514

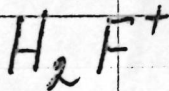
504

0542

ВИНИТИ

X1-4591

1975



Электр.
строение

17 B25. Расчет фторониевого иона неэмпирическим методом ССП. Геометрия, электронное строение и колебательные постоянные. Wild Urs P., Ha Tae-Kyu, Raggio Guido A., Keller Hans U., Brunner Peter O. Ab initio SCF calculation of the fluoronium ion: geometry, electronic structure and vibrational constants. «Helv. chim. acta», 1975, 58, № 3, 696—706 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых функций F(11s7p)H(6s), сгруппированном в F(5s3p)H(2s) исследовано электронное строение фторониевого иона H_2F^+ (I). Приведены потенциальные кривые, полученные расчетом для 42 наборов геометрич. параметров. Равновесные значения длины связи и валентного угла найдены равными 1,812 ат. ед. и 127,2°. Сродство HF к протону оценено в 491,7 кдж/моль. Приведены и кратко обсуждены корреляц. диаграммы и распределения электронной плотности. Проведен анализ нормальных координат и рассчитаны колебательные частоты I и его дейтерозамещенных, согласующиеся с опытными значениями с точностью порядка 20%.

В. Л. Лебедев

X 1975 N 17

41-4591

1975

H_2F^+

10 Д172. Неэмпирические самосогласованные расчеты иона H_2F^+ : геометрия, электронная структура и колебательные постоянные. Wild Urs P., Ha Tae-Kyu, Raggio Guido A., Keller Hans U.; Brunner Peter O. Ab initio SCF calculation of the fluoronium ion: geometry, electronic structure and vibrational constants. «Helv. chim. acta», 1975, 58, № 3, 696—706 (англ.)

М.Н;
геометр.

Для иона H_2F^+ проведены неэмпирич. расчеты на базе гауссовых s - и p -ф-ций для 42 точек энергетич. гиперповерхности. Получены равновесная длина связи 1,812 ат. ед. и угол связи HFH 127,2°. Вычисленные для ионов H_2F^+ , HDF^+ и D_2F^+ колебательные частицы хорошо согласуются с эксперим. данными. Э. Р. А.

ф. 1975 № 10

есть грл

70202.9084

Ph, Ch, TC, MGU

96200

 $F + H_2$

1976

4823

Connor J. N. L., Jakubetz W., Manz J.
Information theoretic analysis and col-
linear to three-dimensional transforma-
tion of reaction probabilities for
 $F + H_2$, $H + F_2$, $H + Cl_2$ and $D + Cl_2$.
"Chem. Phys.", 1976, 17, N 4, 451-469
(англ.)

0806 ннн

755 756 7 8

ВИНИТИ

60523.7252
Ch, Ph, TC

40892

1976

$F + H_2$

X 13167

Feng Da-Fei, Grant Edward R.,
Root John W.
Hydrogen abstraction reactions by atomic
fluorine. V. Time-independent nonthermal
rate constants for the $^{18}F + H_2$ and
 $^{18}F + H_2$ reactions.

"J. Chem. Phys.", 1976, 64, N 8, 3450-3456
(англ.)

601 608

6 25 0633 лнк ВИНТИ

по теме. Журнал и год. 1976

60630.4881

96201

1976

TC, Ph, Ch

H_2F^+

* 3-13696

Hirschhausen H. von, Ilten D.F.,
Zeeck E. Energy surface calculations for
the reaction $HF + H^+ \rightleftharpoons HFH^+$. "Chem.
Phys. Lett.", 1976, 40, N 1, 
80-83 (англ.)

0646 лнк

633 636-

613

ВИНИТИ

70211.7269
Ch, TC

⁴⁰⁸⁹²
 $F + H_2$

1976
4900

Komornicki Andrew, George Thomas F.,
Morokuma Keiji.

How much do multiple electronic
surfaces influence chemical reactivity.
 $F + H_2$: a case study.

"J.Chem.Phys.", 1976, 65, N 10, 4312-4314

(АНГЛ.)

0811 БИХ

761 770

8 0 3

ВИНИТИ

FH_2

XI-4912

1976

§ 15 Б30. Сравнение поверхностей потенциальной энергии FH_2 , рассчитанных методом двухатомных фрагментов в молекулах и методом валентных схем. Miller Donald L., Wyatt Robert E. Comparison of diatomics-in-molecules and simple valence-bond potential surfaces for FH_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1976, 38, № 3, 410—416 (англ.)

(м.п.)

В рамках метода двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ) построена полная матрица энергии системы FH_2 в валентном базисе (24 состояния). Матричные элементы определены через потенциалы состояний $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$ фрагмента H_2 и потенциалы состояний $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$ и $^3\Pi$ фрагмента HF . Для произвольной кон-

x, 1996, 15.

Фигурации ядер состояния системы классифицируются как $16A' + 8A''$, из к-рых 6 коррелируют с состояниями $F(^2P)$ и $H_2(^1\Sigma)$, а 18 с состояниями $F(^2P)$ и $H_2(^3\Sigma)$. Показано, что если пренебречь недиагональным блоком матрицы ДФМ, то получающееся ур-ние для собственных значений совпадает с ур-нием метода валентных схем, в к-ром угол ориентации p -орбит атома F считается вариационным параметром. Отмечается, что указанное пренебрежение меняет поверхность потенциальной энергии основного состояния системы H_2F весьма незначительно. Для расчета Пв 1-го возбужденного состояния симметрии $^2A''$ метод валентных связей дает результат, тождественный приближению ДФМ.

Е. Е. Никитин

FH₂

49-12435

1976

Kh. uet.
fraction

169884m Comparison of diatomics-in-molecules and simple valence-bond potential surfaces for FH₂. Miller, Donald L.; Wyatt, Robert E. (Dep. Chem., Univ. Texas, Austin, Tex.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 38(3), 410-16 (Eng). The method of diatomics-in-mols. (DIM) is applied to the FH₂ system. With spin-orbit interaction neglected, all elements of the 24 x 24 Hamiltonian matrix are tabulated as anal. functions of the 6 diatomic fragment potential curves. Neglect of the diagonal 8 x 8 blocks in the DIM Hamiltonian matrix leads to an energy expression for the ground 12A' level which is identical to the valence-bond formula used by N. C. Blais and D. Truhlar (1973) in dynamical studies of the F + D₂ reaction. The 2A'' excited level from DIM theory is identical to the result derived by Blais and Truhlar, without neglect of the 8 x 8 off diagonal blocks. The DIM and simple valence-bond energies are compared numerically for noncollinear geometries.

2/5/7-1X

C.A. 1976.84.N24.169884m

FH_2

X3-12435

1976

8 Д162. Сравнение потенциальных поверхностей для FH_2 , полученных в рамках метода двух атомов в молекулах и простого метода валентных схем. Miller Donald L., Wyatt Robert E. Comparison of diatomic-in-molecules and simple valence-bond potential surfaces for FH_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1976, 38, № 3, 410—416. (англ.)

расчет
потенц.
энергии

Проведен расчет поверхностей потенц. энергии для молекулы FH_2 с помощью метода двух атомов в молекулах. Впервые получены аналитич. выражения для матричных элементов гамильтониана в случае нелиней-

2163-1X

ф. 1976. № 8

ного расположения атомов. Матрица гамильтониана представлена состоящей из блоков размером 8×8 . Показано, что пренебрежение недиагональными блоками приводит к результатам, совпадающим с полученными ранее в рамках метода валентных схем. Для линейной конфигурации недиагональные блоки в гамильтониане обращаются в ноль, и в этом случае результаты простого метода валентных схем и метода двух атомов в молекулах тождественны. В общем случае проведено численное сравнение результатов двух методов, на основе которого найдено, что пренебрежение недиагональными 8×8 -блоками в рамках метода двух атомов в молекулах не является грубым приближением.

Б. И. Жилинский

F-H₂

1976

поверхн.
потенц.
энергии

Nonadiabatic effects in the collision of atomic fluorine with molecular hydrogen($1\Sigma_g^+$). II. Born-Oppenheimer and angular momentum coupling in adiabatic electronic representations. Rebertus, Frank; Lester, William J. IBM Res. Lab., San Jose, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1976, 64(9), 2579-84 (Eng). In a continuation of previous work (R. and L., 1975), the matrix elements necessary for the description of electronic interactions between the $1^2A'$, $2^2A'$, and $3^2A'$ potential energy surfaces for the F-H₂ collision system were evaluated from Born-Oppenheimer states. These calculations are handled most appropriately by using a diabatic representation. The transformation between adiabatic and diabatic representations was obtained explicitly.

C.A. 1976. 85 N4, 25576 K

HFH⁺

1976

85: 68625t Energy surface calculations for the reaction $\text{HF} + \text{H}^+ = \text{HFH}^+$. Von Hirschhausen, H.; Ilten, D. F.; Zeeck, E. (Stranski-Inst. Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Berlin, Berlin, Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 40(1), 80-3 (Eng). Various GTO basis sets were investigated for their effectiveness in detg. the SCF energy and geometry of the HFH⁺ mol. A double zeta set augmented with a p_z function on each H atom was used to calculate the potential-energy surface for the collinear protonation of HF. Limited CI calcns. gave an energy of $-100.27365 E_h$ for an H-F separation of $1.819 a_0$ and a bond angle of 118.1° , and an energy of protonation of 119.5 kcal/mole.

смысл-
написан;
кб. учен.
факт.

Q. A. 1976. 85 n 10



1577

kb. max.
factor
confynt.

SS: 126647b Some aspects of the protonation of hydrogen fluoride. Ang, M. H.; Yates, K.; Csizmadia, I. G. (Dep. Chem., Univ. Toronto, Toronto, Ont.). *Prog. Theor. Org. Chem.* 1977, 2(Appl. MO Theory Org. Chem.), 182-93 (Eng). Ab initio LCAO-MO-SCF energies of H_2F^+ are calcd. using an STO-3G basis for a variety of geometries. The geometries of the 2 linear (H-HF and H-F-H) as well as that of the bent structure are optimized. The inversion energy is 26.77 kcal/mol and the proton affinities of the bent, linear and rearranged linear (H protonated HF) structures are calcd. to be 184.25, 157.48 and 19.40 kcal/mol resp. Regions of the energy hypersurfaces obtained by varying the 2 H-F and the H-H distances by 0.5 Å from 0.5 to 3.0 Å are presented in the form of energy contour diagrams.

C.A., 1978, 82, 118

$F + H_2$

1974

Jaffe R.L.

кв. инк.
раств.

Chem. Phys., 1974, 23,
№2, 249-55.

(см. HeH^{2+} ; III)

F + H₂

онлайн 5982

1977

Komornicki A. et al.

Земель.
направление.
номеров.

J. Chem. Phys., 1977

Исправления.

67, 5012-20

Semiclassical dynamics on
multiple electr. surfaces

F + H₂

[num 5267]

1977.

(num. новех,
р-цм.)

Polanyi J. C., et al.
Faraday discuss.
1977, N 62, 267-90
(discuss. 320-40)

HF₂

1977

1 Б17. Структура и стабильность радикалов HFF и FHF. Preuß Roderich, Peyerimhoff Sig-
rid D., Buenker Robert J. Structure and stability
of the HFF and FHF radicals. «J. Mol. Struct.», 1977,
40, № 1, 117—126 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП с учетом и без учета кон-
фигурац. взаимодействия (КВ) в двухэкспонентном ба-
зисе, дополненном поляризац. функциями, исследованы
стабильность, а также геометрич. и электронное стро-
ение радикалов HFF и FHF. Хим. связь в обоих ком-
плексах может быть представлена как притяжение ди-
полем HF атома F. Длины связей R (в ат. ед.) в ком-
плексах найдены равными: в HFF $R_{\text{H-F}}=1,706$ (в мо-
лекуле HF $R_{\text{H-F}}=1,728-1,733$), $R_{\text{F...F}}=5,14$; в FHF
 $R_{\text{H-F}}=1,72$, $R_{\text{H...F}}=4,3$. В случае HFF основным со-
стоянием является $^1A'$ с углом $\angle \text{HFF}=135^\circ$ (расчет ССП)
и $100-120^\circ$ (с учетом КВ), зависимость энергии от уг-
ла выражена очень слабо, первым возбужденным (ле-

Do, геометр.

Л. 1978 № 1

жающим лишь на 0,0039 ат. ед. выше основного) является состояние $^2\Pi$ ($R_{F...F}=5,28$ ат. ед.) по расчету с учетом КВ и $^2A''$ ($\angle HFF=155^\circ$) в приближении ССП. Расчеты показывают, что радикал FHF является линейным, основное состояние $^2\Pi$, первое возбужденное $^2\Sigma^+$. Симм. структура FHF с оптим. значением $R=2,1$ ат. ед. на 45 ккал/моль (по данным расчета ССП) менее стабильна, чем рассмотренная равновесная. Радикал HFF стабилен относительно диссоциации на HF и F как в основном, так и в возбужденном состоянии $^2\Pi$, в то время как для FHF потенциальная кривая имеет минимум только в основном состоянии. Экзотермичность реакции $H+F_2 \rightarrow HF+F$ оценена в 104,6 ккал/моль, что хорошо согласуется с эксперим. данными ($102,5 \pm \pm 2,8$ ккал/моль).

А. Клягина

СИСЛ.
 ОЖЕ

70325.I725

40892

1977

MeI, Ch, Ph, TC

 $F + H_2$

* 5-17657

К р. N 70325.I724

Schatz George C., Ross John. Franck

condon factors in studies of dynamics of
chemical reactions. II. Vibration-rotation
distributions in atom-diatom reactions.

"J. Chem. Phys.", 1977, 66, N3, 1037-1053

(англ.)

0839 511

811 822 830,

ВИНИТИ

$H_2 F^+$

1974

Tantardini G.F., Simonetta M.

empyrm., Int. J. Quantum Chem.,
u.n., 1974, 12(3), 515-23 (amer.)
кв. мек,
пачеи.

● (curr. HF^+) 11

HF-H

1948

поиски.
повзехи.

88: 94929b Potential energy surfaces for fluorine-hydrogen systems. Bender, Charles F.; Schaefer, Henry F., III (Lawrence Livermore Lab., Univ. California, Livermore, Calif.). ACS Symp. Ser. 1978, 66(Fluorine-Containing Free Radicals), 283-95 (Eng). A review with 35 refs. is given on ab-initio calens. of potential-energy surfaces for reactions including: $F + H_2 \rightarrow FH + H$; $H + FH \rightarrow HF + H$; $H + F_2 \rightarrow HF + F$; and $F + HF \rightarrow FH + F$.

C.A., 1948, N14

1978

5 Д287. Квантовая динамика реакции $F+H_2$: модели резонансов, распределения энергии и потока в переходном состоянии. Latham Susan L., McNutt Joe F., Wyatt Robert E., Redmon Michael J. Quantum dynamics of the $F+H_2$ reaction: Resonance models, and energy and flux distributions in the transition state. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 8, 3746—3755 (англ.)

Произведен теоретич. анализ коллинеарной реакции $F+H_2$. Расчет вероятностей переходов проводился с использованием поверхности потенц. энергии ЛЭПС в координатах, связанных с адиабатич. путем реакции. Ур-ние Шрёдингера решалось путем разложения волн. ф-ции по адиабатич. колебательным ф-циям, являющимся ф-циями адиабатич. пути реакции. Полученная т. обр. система ур-ний сильной связи решалась численно. Предпринята попытка объяснить резонанс в вероятности колебательно-неупругой реакции P_{02} наличием в колебательно-адиабатич. термах системы при колебательных возбуждениях $v>1$. Показано, что пик в вероятности P_{02} обусловлен взаимодействием каналов

анализ
Коллинеар.
р-ции

Ф-1949/15

0×2 и $0 \rightarrow 3$, точнее своеобразным резонансом, возникающим за счет этого взаимодействия в области ям адиабатич. термов $v=2$ и $v=3$. Оказалось, что поведение вероятностей P_{02} и P_{03} сильно зависит от формы потенц. ям. По результатам численного расчета построены карты распределения плотности вероятности для стационарного решения, а также карты плотностей потоков. В области ям адиабатич. потенциалов обнаружены ярко выраженные вихри и сильные обратные токи на картах потоков, что указывает на фешбаховский тип резонанса в P_{02} . Наличие таких вихрей подтверждает квантовую природу особенностей в энергетич. поведении P_{02} . Аналогичные эффекты, но менее ярко выраженные наблюдались и для переходов P_{03} . Рассчитана эволюция энтропии распределения за счет энтропии по колебательным состояниям как ф-ции адиабатич. пути реакции. Показано, что она резко растет в областях завихрений.

А. И. Шушин

$F^+ + H_2$

оттиск 6040 1978

поверхн.
потенц.
энергии

9 Д215. Некоторые особенности поверхностей потенциальной энергии для ион-молекулярной реакции $F^+ + H_2$. Mahan Bruce H., Schaefer Henry F., Ungemach Steven R. Some features of the potential energy surfaces for the $F^+ + H_2$ ion-molecule reaction. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 2, 781—782 (англ.)

Проведен неэмпирич. расчет ряда триплетных и синглетной (соответствующей основному 1A_1 -состоянию) поверхностей потенц. энергии системы $F^+ + H_2$. Анализируются и сравниваются неэмпирическая и чисто эмпирическая корреляционная диаграмма, построенная одним из авторов ранее. Синглетное 1A_1 -состояние является сильно связанным. Триплетным 3B_1 и 3B_2 -состояниям соответствуют глубины потенц. ямы примерно равные 15 ккал/моль в молекулярной конфигурации, в которой $r(H-F) = 1,72 \text{ \AA}$ и $\angle HFN = 30,3^\circ$. Отмечается, что искажение этих минимумов в C_s -конфигурации может привести к образованию $HF^+ + H$ в реакции $F^+ + H_2$ без значительного увеличения активационного барьера.

А. Зембеков

ф. 1978, № 9

1978

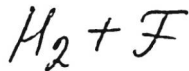
FH_2

Ошеров В.И., Толубаев Л.В.,

поперечные
серечки
лов-сти

Тер. ж.с. х.м. 1978, 14 (5),
590-9.

Серечки потеч. жертв.
поверхностей некоторых
гипризов. ● [см. CH_2 ; III]



1978

reb. accx.
/ eaejuj

S9: 169326j Three-dimensional quantum mechanical study of the atomic fluorine ·· molecular hydrogen reactive scattering. Shan, Yuch; Choi, B. H.; Poe, R. T.; Tang, K. T. (Dep. Phys., Univ. California, Riverside, Calif.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 57(3), 379-84 (Eng). Three-dimensional quantum mech. calens. for the exoergic reactive scattering of $F + H_2 \rightarrow FH + H$ are carried out in the framework of the distorted wave approxn. Vibration-rotation distributions of the product mol. obtained in the present calen. are discussed in terms of available exptl. results.

C.A., 1978, L9, N20

BX-1784

1978

 FH_2^{n+} H_2O^{n+} геометрия
молекул

④ 18

8 Б28. Зависимость геометрии систем AH_2 от молекулярной орбитали $1b_1$. Takahata Y. The effects of the $1b_1$ molecular orbital on the geometry of AH_2 systems. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 59, № 3, 472—477 (англ.)

Методом ППДП/2 определены равновесные углы между связями для совокупности молекул и молек. ионов вида AH_2 , где А — атом 2-го или 3-го периодов. Вычисления проведены для систем с 8-ю, 7-ю и 6-ю валентными электронами, обладающими электронными конфигурациями $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$, $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)$ и $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$ соотв. Исследовались закономерности изменения валентных углов в зависимости от заселенности МО $1b_1$. Проведено сравнение с эксперим. данными, результатами применения теоремы Кулманса и с неэмпирич. расчетами. Сделано заключение, что метод ППДП/2 в целом приводит к надежным результатам для валентных углов систем AH_2 . Найдено, что в со-

X-1979, N 8528

ответствии с правилами Уолша, рассмотренные молекулы и ионы являются изогнутыми (кроме FH_2^{2+} и FH_2^{3+}). Рассчитанные углы для систем, у которых МО $1b_1$ является однократно или дважды занятой, близки к углам соотв-щей системы с незанятой МО $1b_1$. Исключения составляют ряды FH_2^{n+} и H_2O^{n+} , где в зависимости от заселенности МО $1b_1$ сильно меняется валентный угол. Приведены качеств. соображения, объясняющие полученные результаты.

А. В. Немухин



HFH

ommu 6526

1978

Komyp

nomius

notefixu.

Wright J. S., et al.

J. Chem. Phys., 1978,

69 (1), 67-81

Rotated Morse curve-spline
potential ● function...

$H_2 + F$

неперекрестные
взаимодействия

89:169348t Quantum mechanics of electronic-rotational energy transfer in $F(^2P) + H_2$ collisions. Wyatt, R. E.; Walker, R. B. (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). Report 1977, LA-UR-78-934, 50 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Energy Res. Abstr.* 1978; 3(16), Abstr. No. 38397. A theor. study is made of electronic-rotational energy transfer in $F(^2P) + H_2$ three-dimensional collisions, with electronic matrix elements from DIM theory. The quantum close-coupled equations are integrated via the R -matrix propagation method. Inelastic quenching probabilities are emphasized, with and without simulated open reaction channels. Interweaving patterns in the transition probability for even and odd nuclear parity vs. J (total angular momentum quantum no.) are analyzed in terms of avoided crossing structure in the electrotational energy correlation diagrams. Localized regions where electronic quenching is dominant are identified in the correlation diagrams, and are confirmed in sep. calcns. which neglect interchannel mixing in local regions of the atom-mol. sepn. Open reaction channels are found to have little influence on the quenching probabilities in these low energy calcns.

@.A., 1978, 22, N20

FH₂

Ammonia 8832

1979

конкурс.
жюри
поверенный

Agmon N., Levine R.D.

J. Chem. Phys., 1979,
71(7), 3034-41.

H₂F

номер 8414

1979

Caskey P., et al.

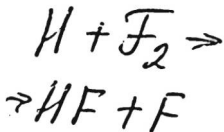
исслед.

результ.

J. Mol. Struct.

1979, 54, 247-255

1979



nomencl.
 supers
 nobel known

92: 11508x Application of the vibrationally adiabatic and static distorted wave Born approximations to the reaction atomic hydrogen + diatomic fluorine ($v = 0, j = 0$) -- hydrogen fluoride (v', j') + atomic fluorine. Clary, D. C.; Connor, J. N. L. (Dep. Chem., Univ. Manchester, Manchester, Engl. M13 9PL). *Chem. Phys. Lett.* 1979, 66(3), 493-7 (Eng). Relative vibration-rotation reaction probabilities for the $\text{H} + \text{F}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{HF}(v', j') + \text{F}$ reaction on the best extended LEPS potential energy surface No. II of N. Jonathan et al., (1973), were computed using a three-dimensional, quantum-dynamical, distorted-wave Born approxn. Good agreement with exptl., quasiclassical trajectory and collinear quantum results was obtained provided the vibrational wavefunction of F_2 is allowed to distort adiabatically as the H atom approaches, and is not held static.

C.A. 1980.92, N2

FH_2

потенц.
поверхн.
дл. сист.

1980. №1

1 Д100. О методе двухатомных фрагментов, основанном на приближении валентных связей. II. Применение к валентным состояниям FH_2 . On the valence bond diatomics-in-molecules method. II. Application to the valence states of FH_2 . Faist Michael B., Muckerman James T. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 1, 233—254 (англ.)

1979

Полученные ранее (ч. I см. реф. 1Д99) с помощью техники проекционных операторов ур-ния метода двухатомных фрагментов для гамильтонианов, включающих члены спин-орбитального взаимодействия, использованы при построении потенц. поверхностей валентных электронных состояний молекулы FH_2 . Предполагалось, что в разложение волн. ф-ции по валентным схемам вносят существенный вклад члены, отвечающие ионным структурам $\text{F}-\text{H}_\text{A}^+\text{H}_\text{B}$ и $\text{F}-\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}^+$. Необходимые для проведения расчета потенц. кривые двухатомных фрагментов HF HF^- , H_2 , H_2^+ были взяты из опубликованных результатов неэмпирич. расчетов. Приведены графики различных разрезов 14 поверхностей потенц. энергии FH_2 с учетом спин-орбитального взаимодействия, отвечающие типам симметрии $\text{C}_{\infty v}$, C_{2v} и C_s . На примере данного расчета обсуждены также основные трудности использования метода двухатомных фрагментов при построении потенц. кривых и поверхностей многоатомных молекул.

А. И. Дементьев

FH_2

2 Б5. О приближении двухатомных фрагментов в молекулах в методе валентных схем. II. Применение к валентным состояниям FH_2 . Faist Michael B.

1979

Muckerman James T. On the valence bond diatomics-in-molecules method. II. Application to the valence states of FH_2 . «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 1, 233—254 (англ.)

Предложенный авторами вариант подхода к приближению двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ) с использованием техники проектирования на подпространства волновых функций одно- и двухатомных составляющих многоатомной молекулы (см. пред. реф.) применен для расчета поверхностей потенциальной энергии системы FH_2 . В набор многоатомных базисных функций включены функции основных состояний нейтральных атомов H и F, а также аниона F^- , т. е. учтены как ковалентные FH_AH_B , так и ионные $\text{F}^-\text{H}_A^+\text{H}_B$, $\text{F}^-\text{H}_A\text{H}_B^+$ структуры. Данный базис позволяет рассмотреть дублетные и квартетные состояния симметрии

MH_2 ; H_2
возможны,
привести

1980.12

A' и A'' . Ур-ния ДФМ использованы в рамках приближения нулевого перекрывания атомных орбиталей. Расчеты выполнены с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Для фрагментов H_2 и H_2^+ использованы результаты наиболее точных квантовых расчетов Колоса-Волниевича и Бейтса. Энергии $^2\Sigma^+$ состояния HF^- , а также $1,^3\Pi$ и $^3\Sigma^+$ состояний HF заимствованы из неэмпирич. расчетов методом конфигурац. взаимодействия. Потенциальные кривые ковалентного $X^1\Sigma^+$ и ионного $B^1\Sigma^+$ состояний HF построены на основании спектроскопич. данных. Смешивание ковалентного и ионного термов подбиралось на основании качеств. соображений о характере связи в HF . Для поверхности основного состояния найденные значения энтальпий активации барьеров реакций $F + H_2 \rightarrow (FH_2)_{\infty v} \rightarrow FH + H$ и $H_A + rH_B \rightarrow (FH_A H_B)_{D \rightarrow h} \rightarrow FH_A + H_B$ составляют 1,6—4,6 ккал/моль и 12,3—16,6 ккал/моль, соотв. (величина барьера зависит от параметра смешивания $1\Sigma^+$ состояний HF и от трактовки спин-орбитального взаимодействия). Обсуждены корреляц. диаграммы для возбужденных состояний FH_2 .

А. В. Немухин

FH₂

1979

KE. M. S.
J. Chem. Phys.

91: 112704t On the valence bond diatomics-in-molecules method. II. Application to the valence states of FH₂. Faist, Michael B.; Muckerman, James T. (Chem. Dep., Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY 11973 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(1), 233-54 (Eng). Explicit methods are given for setting up the matrixes involved in the projector approach to the DIM method (F. and M., 1979) for obtaining potential energy surfaces. Application is made to the 14 spin-orbit surfaces of the FH₂ system produced from the consideration of only the valence electrons on the atoms and ionic-covalent coupling in the HF diat. fragment. Plots of the ground state spin-orbit FH₂ surface are given along C_{∞v} abstraction, C_{2v}, C_s, and C_{∞h} exchange cuts, as well as reactant to product correlation energy diagrams produced from vertical cuts along min. energy pathways of these symmetries. Comparison is made to existing information whenever possible.



C.A. 1979, 9, 14

FH_2

1979

Ошеров В.И., Тосуренов Л.В.

Классифик.
Котировка.

Теор. и эксперим. химия,
1979, 15, n 1, 3-9.



Реш. BH_2 ;

III

)

FN₂

1979.

Самсонов Б. Ф.
и др.

Структ.
молитур

изв. Всес. учебн.
заведения. Сер. Физика,
1979, 22 (9), 15-20.

(см. ВН₂ ; III)

$F + H_2$

1979

nomens.
stepus
noblyfloc

92: 11507w Atomic fluorine + diatomic hydrogen collisions on two electronic potential energy surfaces: quantum mechanical study of the collinear reaction. Zimmerman, I. Harold; Baer, Michael; George, Thomas F. (Dep. Phys., Clarkson Coll., Potsdam, NY 13676 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(10), 4132-8 (Eng). Collinear quantum calcs. were carried out for reactive $F + H_2$ collisions on 2 electronic potential energy surfaces. The resulting transmission and reflection probabilities have greater variation with energy than those resulting from single-surface studies. Transmission to low-lying product channels is increased by orders of magnitude by the presence of the 2nd surface; however, branching ratios among product states are independent of the initial electronic state of the reactants. These apparently contradictory aspects of the calcn. are discussed and a tentative explanation put forward to resolve them.

C.A. 1980.92, N2

H₂F

ommuch 11238

1980

Carter S, et al.

gr-1800
nomeres.
жериш

Mol. Phys., 1980, 41 (3)
567-81.

(all. hiFM; III)

FH₂

Lotus 10511

1980

Clark D.T.; et al.

Кв. мех.
расст
попекз. пов.
равнов. геом.
Сел. пост.

Chem. Phys., 1980, 52, 1-9.

● (Cu BeH₂) III

H_2F^{2+}

Om muck 9996

1980

Glidewell C.

маику.
ноиуру

J. Hol. Street. 1980,
65, 231-8

FH₂

number 10625 | 1980.

Jug R., Nanda D.K.

(5)

Theor. chim. acta,

ab. mex.
facta

1980, 57, 131-144.

● (see FH) III

ρ_i , сил. н. (CH_2^+ , NH_2^+ , FH_2^+) 1980

Ушакова Н.И., Александровская А.М.,
Дмитряева Т.В., XI-6269
м. прикл. спектроскопии, 1980, 32, в.1,
155-156.

Частоты нормальных колебаний
 BH_2 , CH_2^+ , NH_2^+ , FH_2^+ .

Рис. 9, 1980, 50182

ω (p)

H₂F

ommua 11098

1981

Last Y.,

nb. max.
factor

Chem. Phys., 1981, 55

237-44.

FH₂

Отм. 12220

1981

5 Б1084. Полуэмпирические трехмерные поверхности потенциальной энергии, отвечающие обоим каналам реакции в системе XH_2 ($X=F, Cl$). Last (Lyast) Isidore, Baer Michael. Semiempirical three-dimensional potential energy surfaces suitable for both reaction channels of the XH_2 system ($X=F, Cl$). «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 1, 288—299 (англ.)

поверхность
потенциальной
энергии

Модифицированный метод двухатомных фрагментов в молекулах с учетом вклада трехцентровых молек. интегралов используется для расчета трехмерных Пв потенциальной энергии р-ций $F+H_2 \rightarrow HF+H(1)$, $H'+HF \rightarrow H'F+H(2)$, $H+HCl \rightarrow H_2+Cl(3)$ и $H'+HCl \rightarrow H'Cl+H$. Высоты потенциальных барьеров р-ций (1) и (2), а также разность высот потенциальных барьеров р-ций (3) и (4) приближались с помощью трех подгоночных параметров. Предсказанное значение высоты потенциального барьера р-ции (3) составляет 4,9 ккал/моль. За исключением р-ции (2) переходные состояния рассмотренных р-ций соответствуют коллинеарной конфигурации.

А. И. Масергойз

Х. 1982, 19, №5

HFHF

1981
Лузанов А.В. и др.

м.р., Ei
расчет

Теор. и эксперимент. химия,
1981, 17, к1, 85-88.

● (ср HF) III

FM_2

1981

Pandey R. P., et al.

раств.,
ч.н.

Indian J. Chem., 1981,
A20, N6, 592-593.

● (сер. LiM_2 ; III)

H_2F^+

[Ummuck 13506]

1981

потери.
поверхн.,
кв. мех.,
расчёты.

Zembekov A.A.,
Mol. Phys., 1981, 44,
N 6, 1399-1417.

FHH

[Ommuck 18560]

1982

Carzky P., Hubac J., et al.

геометр.,
кв. мех.
расчет

Theor. chim. acta, 1982,
60, NS, 445-450.

HFH⁺

1982

/ 97: 151042u Calculation of polarization potentials and three-body induction effects from perturbation theory. Haymet, A. D. J.; Oxtoby, David W. (James Franck Inst., Univ. Chicago, Chicago, IL 60637 USA). *J. Chem. Phys.* 1982, 77(5), 2466-74 (Eng). The polarization potential method, well known in the theory of electron-atom scattering, is used to study the interactions in a polar fluid. Calcns. are presented for the interaction between a fluoride ion and a proton in liq. HF, using an approxn. perturbation theory which involves the av. energy denominator approxn. This approxn. is tested by comparison with the results of a novel exact perturbation theory approach using ab initio finite field ionic wave functions, and found to be reasonably accurate. The calcns. show an "induction energy enhancement" at intermediate distances which is not present in the previously proposed empirical polarization potentials of F. H. Stillinger and C. W. David (1980). An "ionic plus polarization" model of the chem. bond in HF is discussed. The perturbation

смысл
напрямую

C.A. 1982, 97 N18.

method is extended to calc. three-body induction energies. The predicted equil. structure of the HFH⁺ ion agrees poorly with full quantum mech. calcs., identifying a severe limitation of those polarization methods which omit covalent bonding effects. The strengths and weaknesses of the polarization potential method for polar liqs. are discussed.

HFH⁺

1982

4 B102. Вычисление поляризационных потенциалов и трехчастичных индукционных эффектов по теории возмущений. Calculation of polarization potentials and three-body induction effects from perturbation theory. Haymet A. D. J., Oxtoby D. W. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 5, 2466—2474 (англ.).

В рамках квантовомеханич. теории возмущений проведено вычисление энергии взаимодействия между протоном и F⁻ в полярной жидкости по методу поляризац. потенциала. Выражения для индуцированного дипольного момента и поляризационной энергии отдельного атома или иона записаны в приближении средней энергии и сопоставлены с точным результатом теории возмущений, полученным с использованием неэмпирич. волновых функций в гауссовом базисе. Значения дипольного момента F⁻, вычисленные в обоих подходах, удовлетворительно согласуются между собой. Разработанная процедура пригодна при больших и средних расстояниях между частицами, когда можно пренебречь перекры-

структура,
теорет-
расчет

X. 1983, 19, № 4

ванием волновых функций; при средних расстояниях предложенный потенциал приводит к увеличению поляризац. энергии по сравнению с эмпирическим поляризационным потенциалом Штилингера и Давида («J. Chem. Phys.», 1978, 69, 1473). Обсуждена модель хим. связи в HF, включающая ионную и поляризац. компоненты. Развита процедура теории возмущений применена для изучения структуры HFH^+ . Предсказанные параметры равновесной конфигурации HFH^+ плохо согласуются с результатом прямого квантовомеханич. расчета.

Э. Герман



FH_2^+

1982

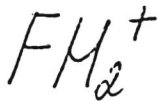
20 Б25. Расчеты в хартри-фоковском пределе основного состояния иона фторония, FH_2^+ . Mavridis Aristides, Harrison James F. Near-Hartree-Fock calculations on the ground state of the fluoronium ion, FH_2^+ . «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1982, Part 2, 78, № 3, 447—455 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО рассчитано электронное строение и свойства основного состояния 1A_1 иона FH_2^+ . В расчетах использовались различные по качеству базисы сгруппированных гауссовых ф-ций от двухэкспонентного базиса $\{4s2p/2s\}$ до базиса $\{6s5p2d-1f/3s2p\}$, примерно соотв-щего хартри-фоковскому пределу. Полная энергия FH_2^+ в хартри-фоковском пределе составила $-100,267$ ат. ед. Определены равновесные геометрич. параметры, величины барьеров инверсии и гармонич. силовые постоянные. С использованием каждого из 6 базисов рассчитаны дипольный, квадрупольный моменты, диамагнитная восприимчи-

геометрия,
структура,
Ио, сил. пост.

Х. 1982, 19, № 20

вость, электрич. поле на ядрах и градиент электрич. поля на ядрах. Наиболее точное из вычисленных значений сродства к протону FH_2^+ составило -515 кДж/моль и согласуется с эксперим. значением $-469 \pm \pm$ кДж/моль. И. А. Тополь



1982

' 96: 223591b Near-Hartree-Fock calculations on the ground state of the fluoronium ion, FH_2^+ . Mavridis, Aristides; Harrison, James F. (Chem. Dep., Univ. Athens, Athens, Greece 144). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1982, 78(3), 447-55 (Eng). SCF wavefunctions were calcd. for the ground state of the fluoronium ion using a variety of contracted Gaussian basis sets, ranging from a DZ, $[4s2p/2s]$, to a near-Hartree-Fock quality basis of $[6s5p2d1f/3s2p]$. The total energy obtained from the latter is -100.265268 Hartree, estd. to be 0.002 ± 0.001 Hartree within its Hartree-Fock limit. Equil. geometry parameters, energy inversion barriers, harmonic force consts., proton affinities, and a few one-electron properties were computed.

теоретический

расчет

основного

состояния

С. А. 1982, 96, N 26.

H₂ F

1982

vi;

Raynor Susanne,
Herschbach Dudley R.
J. Phys. Chem., 1982, 86,
N18, 3592-3598.

(cur. H₃ ; III)

$(FH_2)^+$

1982

Polak R., et al.

Chem. Phys. Lett.,

1982, 85 (1), 107-110.

теорет.
расчет

●
(сч. FH; III)

H₂F

Ommuck 15529 1982

97:100806p Electronic structure of Rydberg states of triatomic hydrogen, neon hydride, hydrogen fluoride (H₂F⁺), H₂O, NH₃ and CH₃ molecules. Raynor, Susanne; Herschbach, Dudley R. (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Phys. Chem.* 1982, 86(18), 3592-8 (Eng). Six exemplary mols. are treated for which the ground electronic state is dissociative whereas the corresponding cation is quite stable. Such mols. possess long-lived excited Rydberg states with a quasi-hydrogenic electron orbiting outside the cationic core. Electronic energies and spectroscopic transition moments are calcd. by ab initio methods employing a floating spherical Slater orbital (FSSO) variational function. For H₃, the results agree satisfactorily with other calcns. For the 5 second-row hydride mols., strong transitions are predicted to occur in 2 regions: 5000-7000 Å and 9000-12000 Å. Comparison of the results for H₃ and NH₃ with the exptl. spectra of Herzberg shows excellent agreement for some transitions, but large discrepancies in wavelength and esp. in intensities appear for other transitions.

Rydberg.
COORDIN.

(+3) ☒

C.A. 1982, 97, N12 H₂O, NH₃, CH₃

FH_2^+

1983

5 Д59. Неэмпирические функции потенциальной энергии и колебательные состояния ионов фторония и хлорония. Ab initio potential energy functions and vibrational states of the fluoronium. and chloronium ions. Botschwina Peter. «Mol. Ions: Geom. and Electron. Struct. Proc. NATO Adv. Study Inst., Isle of Kos, Sept. 30—Oct. 10, 1980». New York; London, 1983, 411—414 (англ.)

Поверхности потенц. энергии ионов FH_2^+ и ClH_2^+ рассчитаны методом самосогласованных электронных пар в рамках приближения связанных электронных пар. В расчетах использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций H: $(6s1p)/[4s1p]$, F $(11s7p2d)/[(8s5p2d)]$.

расчет М.Л.,
 V_{ij}

(11) ~~11~~

ср. 1984, 18, N5

$Cl(13s8p2d) / [9s6p2d]$, позволяющий учесть 80% корреляционной энергии HF и 73% — HCl. Найдены равновесные значения геометр. параметров, построена аппроксимация полученных поверхностей полиномиальными функциями внутренних координат и вычислены фундаментальные частоты колебаний FN_2^+ , ClN_2^+ и их дейтерозамещенных производных. Отмечено, что валентные колеб. постоянные в FN_2^+ значительно (на 600 см^{-1}) меньше, чем в HF, тогда как в случае ClN_2^+ и HCl разница составляет только 200 см^{-1} . В отличие от изоэлектронной молекулы H_2O , частота симметричного валентного колебания FN_2^+ больше, чем антисимметричного. Деформац. колебания исследованных ионов сильно ангармоничны.

А. В. Зайцевский

FH_2^+

1983

8 Б1021. Неэмпирические функции потенциальной энергии и колебательные состояния фторониевого и хлорониевого ионов. Ab initio potential energy functions and vibrational states of the fluoronium and chloronium ions. Botschwina Peter. «Mol. Ions: Geom. and Electron. Struct. Proc. NATO Adv. Study Inst., Isle of Kos, Sept. 30—Oct. 10, 1980». New York; London, 1983, 411—414 (англ.)

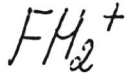
Методом самосогласованных электронных пар совместно с приближением связанных электронных пар вблизи равновесных геометрич. конфигураций рассчитаны потенциальные поверхности ионов FH_2^+ и ClH_2^+ . Используются базисы ОГТ $(11s7p2d)/[8s5p2d]$ для F, $(13s8p2d)/[9s6p2d]$ для Cl, $(6s1p)/[4s1p]$ для H. Потенциальные Пв аппроксимированы полиномами в естественных координатах с учетом секстичных диагональных и кубичных недиагональных членов. Определены частоты колебаний для ионов и их дейтеропр-ных. Отмечена значит. ангармоничность деформационных колебаний FH_2^+ .

А. В. Немухин

геометр.,
структура,
и, м.п.

18(7)

X. 1984, 19, N 8



1983

теор. расчет
номеров. p-и
и констант-
состояний

99: 28271g⁻ Ab initio potential energy functions and vibrational states of the fluoronium and chloronium ions. Botschwina, Peter (Fachbereich Chem., Univ. Kaiserslautern, Kaiserslautern, Fed. Rep. Ger.). NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser. B 1983, 90(Mol. Ions: Geom. Electron. Struct.), 411-14 (Eng). Ab initio MO calcs. were performed on ClH_2^+ and FH_2^+ ions by using self-consistent electron pairs method (W. Meyer, 1976) in connection with the CEPA (W. Meyer, 1971). Potential energy functions and vibrational frequencies were obtained. There is relatively large anharmonicity effect on the bending vibration of FH_2^+ .



©.A. 1983, 99, 44

HFH

[Oct. 20 1983]

1983

Dwivedi C. P. D.,

номери,
журнал
Св. 331,
См. 1000.

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1983, 21,
N10, 605-608.

НФН

1983

3 Б4020. Плотности вероятности для квантовых столкновительных резонансов в реагирующей системе. Probability densities for quantum-mechanical collision resonances in reactive scattering. Thompson T. C., Truhlar D. G. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 101, № 3, 235—241 (англ.)

Для симм. систем НФН и ННН при линейной конфигурации атомов рассчитаны плотности вероятности в области барьера между долинами реагентов и продуктов. Расчет выполнен в базисе квадратично-интегрируемых функций с гамильтонином в естественных координатах р-ции. Резонансные состояния идентифицируются по максим. компактности плотности вероятности в переходной области и ее нечувствительности к вариации размера базиса и масштабного параметра функций. Система НФН описывается двумя седлами (высотой 1,7 ккал/моль по отношению к минимуму энергии в долинах), разделенными локальным минимумом (энергия 1,2 ккал/моль). Для системы ННН имеется симм. седло

расчет
плотности
вероятности

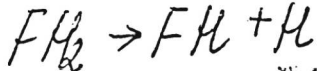
⊗ (H)

Х. 1984, 19, № 3

с энергией 9,1 ккал/моль. Для системы ННН резонансные энергии равны 6,3; 5; 15,4 и 18,4 ккал/моль, и резонансные состояния описаны как состояния (0,0), (1,0) и (1,1) причем 1-е квантовое число отвечает локальным колебаниям, 2-е колебаниям по координате р-ции. Для системы ННН первый резонанс отвечает состоянию (1,0) и энергии 20,2 ккал/моль. Распределение плотности вероятности для этого состояния качественно соответствует резонансной периодич. траектории, осциллирующей между долинами реагентов и продуктов.

Е. Е. Никитин





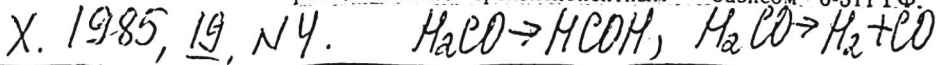
Ом. 19 990

1984

X 4 Б4037. Неэмпирический расчет энергий реакций. III. Зависимость относительных энергий для поверхностей потенциальной энергии FH_2 и H_2CO от базиса. Ab initio calculation of reaction energies. III. Basis set dependence of relative energies on the FH_2 and H_2CO potential energy surfaces. Frisch Michael J., Binkley J. Stephen, Schaefer Henry F. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 4, 1882—1893 (англ.)

Методами Хартри-Фока и многочастичной теории возмущений рассчитаны энергии крит. точек на поверхностях потенциальной энергии р-ций: $FH_2 \rightarrow FH + H$, $H_2CO \rightarrow HCOH$, $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$. Основное внимание уделено зависимости относит. энергий в крит. точках (реагенты, продукты р-ции и переходные состояния) от выбора базиса гауссовых функций. Рассмотрено 20 вариантов базисных наборов, различающихся числом орбиталей s- и p-типа, наличием поляризац. и диффузных орбиталей. Геометрич. параметры крит. точек рассчитаны по теории возмущений второго порядка с валентно-расщепленным трехэкспонентным базисом. 6-311 ГФ.

X. 1985, 19, № 4.



дополненным поляризац. функциями. Рассмотрены также различные варианты теории возмущений (второго, третьего и четвертого порядка) с учетом возбуждений кратности до четырех. Результаты расчетов демонстрируют сильную зависимость энергий р-ций и активац. барьеров от базиса и от учета корреляции. По отношению к результатам полученным в 4-м порядке теории возмущений с трехэкспонентным базисом, дополненным тремя наборами поляризац. орбиталей, вариант Хартри-Фока с базисом 6—31 ГФ* характеризуется максим. ошибкой для относит. энергий в 25 ккал/моль, средней ошибкой в 13,5 ккал/моль. Соотв. величины для теории возмущений с трехэкспонентным базисом, дополненным 9,3 и 5,0 ккал/моль. Отмечено, что допустимый уровень теории, достаточный для описания потенциальной поверхности FH_2 , с точностью, пригодной для дальнейшего анализа динамич. задач, отвечает теории возмущений 4-го порядка и трехэкспонентному базисному набору с двумя наборами поляризац. функций (максим. погрешность такого приближения 1 ккал/моль). С наиболее совершенной волновой функцией рассчитанный активац. барьер для реакции $\text{F} + \text{H}_2$ составляет 1,8 ккал/моль. Энергия реакции отщепления молек. водорода от формальдегида равна 3,22 ккал/моль.

А. В. Немухин

H_2F^+

(OM. 21046)

1984

исследов.
с помощью
лазерной
спектроскоп.
высокого
разреш.

Gudeman Ch. S., Saykally
R. J.,

Ann. Rev. Phys. Chem.,
1984, 35, 387-418.

$H_2 F^+$

1984

Хирота Э.

молекул.
структ.
(обзор)

"Kazaky, Chemistry"
(Yar.), 1984, 39, №8,
568-570.

● (сер. H_3^+ ; III)

FH₂

1984

Lannay J. M., Le Dour-
neuf M.

потенц. Electron. At. Collisions
функция, Invited Pap. Int. Conf.
теор. Phys. Electron. At. Col-
пачеїї lisions, 13th 1983. (Pub.
1984, 635-48. (see N₂ ; III)

H_2F^+

1984

102: 175369d Fluoronium ion and protonation. Pham V. Huong (Lab. Spectrosc. Infrarouge Raman, Univ. Bordeaux I, 33405 Talence Fr.). *Ann. Chim. (Paris)* 1984, 9(6), 649-54 (Fr). The structures of liq. HF and of H_2F^+ were analyzed in view of results obtained from IR and Raman spectroscopy. The role of H_2F^+ in the protonation of org. bases such as benzene, ketones, amides and phosphoramides is discussed. Two kinds of protonated org. bases $(BH)^+A^-$ and $(BHB)^+A^-$ are evidenced.

структура

C.A. 1985, 102, N20

H_2F^+

1984

11 Л221. ИК-лазерная спектроскопия с модуляцией скорости молекулярных ионов: полосы ν_1 и ν_3 фториния (H_2F^+). Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions. The ν_1 and ν_3 bands of fluoronium (H_2F^+). Schäfer Eckhard, Saykally Richard J. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2973—2974 (англ.)

Изучены ИК-спектры ($3500\text{—}3080\text{ см}^{-1}$) ионов H_2F^+ (I) в газовой фазе на фоне излучения лазера на центрах окраски щелочногалогидных кристаллов. Отмечено, что спектральная ширина ИК-полос I в газовой смеси с H_2 и HF была ограничена доплеровской шириной уровней. Погрешность измерения частот ИК-полос I не превышала $6 \cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}$. Выполнено сопоставление ИК-

м.п., ν_i ;

ср. 1984, 18, N 11 H_2O ●

спектров I изоэлектронных молекул H_2O . Рассчитаны значения частот колебательно-вращательных полос I с использованием данных теоретич. анализа равновесной конфигурации I и величин постоянных центробежного искажения молекул H_2O . Отмечено удовлетворительное согласие теоретических и эксперим. значений частот колебательно-вращательных полос ν_1 и ν_3 I, причем изменение динамики молекулярных движений в I вследствие кориолисовых взаимодействий меньше, нежели в молекулах H_2O . Библ. 13. И. В. А.

H_2F^+

1984

18 Б1121. Инфракрасная лазерная спектроскопия молекулярных ионов с модуляцией скоростей. Полосы ν_1 и ν_3 фторония, H_2F^+ . Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions: the ν_1 and ν_3 bands of fluoronium (H_2F^+). Schäfer Eckhard, Saykally Richard J. : «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2973—2974 (англ.)

Методом лазерной спектроскопии поглощения по описанной ранее методике («Phys. Rev. Lett.», 1983, 50, 727) исследована вращат. структура ИК-спектра H_2F^+ в области 3080—3500 cm^{-1} . Из 300 наблюдавшихся в спектре линий около 180 отнесены к полосе ν_3 и около 40 — к более слабой полосе ν_1 . При анализе вращат. структуры использовался S-приведенный гамильтониан. Ватсона. Значения мол. параметров A , B , C , D_I (10^{-3}), D_{IK} (10^{-3}), D_K (10^{-3}), d_1 (10^{-3}) (cm^{-1}): уровень (000) — 34,532; 12,88756; 9,08048; 0,9497; —5,708; 78,3;

ν_i , м.п.,
геометр.,
структ.

х. 1984, 19, № 18

—0,3966; уровень (001) —33,228; 12,66414; 8,90719;
0,9768; —5,982; 73,5; —0,403; $d_2 = -5,44 \cdot 10^{-5}$ (для
обоих состояний), ν_0 (000—001) = 3334,6718 см^{-1} . В от-
личие от изоэлектронной молекулы H_2O , в случае H_2F^+
 $\nu_1 > \nu_3$. Геометрич. параметры r_0 -структуры H_2F^+ : r (H—
F) = 0,968 Å, HFH 113,9°. В. М. Ковба

H_2F^+

1984

100: 164629w Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions: the ν_1 and ν_3 bands of fluoronium (H_2F^+). Schafer, Eckhard; Saykally, Richard J. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(6), 2973-4 (Eng). The Doppler-limited IR absorption spectrum (3080-3500 cm^{-1}) of H_2F^+ was obsd. by velocity modulation in an a.c. plasma contg. 150 Pa H_2 and 25 Pa HF using a color center laser. After 180 of the stronger lines were assigned to ν_3 , the (almost 10-fold) weaker ν_1 band was also obsd.; but only 40 transitions were definitely assigned to ν_1 . The asym. stretching mode (ν_3) is an A-type band and $\Delta K_a = 0$ transitions are dominant. Transitions up to $J = 11$ and $K_a = 6$ were assigned. There is nearly exact degeneracy between ν_1 and ν_3 .

(ν_1, ν_3)

C.A. 1984, 100, N 20

H_2F^+

от 21/48

1984

13 Б1184. Инфракрасный спектр высокого разрешения и молекулярная структура сверхкислоты H_2F^+ по данным лазерной спектроскопии поглощения с модуляцией по скоростям. The high resolution infrared spectrum and molecular structure of the superacid H_2F^+ by velocity modulation laser absorption spectroscopy. Schäfer E., Saykally R. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 10, 4189—4199 (англ.)

Методом лазерной спектроскопии поглощения высокого разрешения ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) с модуляцией по скоростям измерена вращат. структура полос ν_1 ($I \leq 11$, $K_a \leq 4$) и ν_3 ($I \leq 11$, $K_a \leq 6$) иона H_2F^+ (свыше 300 линий) в обл. 3080—3520 см^{-1} . Ионы H_2F^+ образовывались в условиях модулированного разряда (15 кГц) в атмосфере H_2 (1,1 мм) с добавкой HF (0,2 мм). Приведено положение и отнесение наблюдаемых линий. При анализе вращат. структуры использовали приведенный гамильтониан Ватсона s-типа. Приведены значения (см^{-1}) вращат. постоянных A , B , C и постоянных

ν_1 , геометр.,
стр., л. п.

х. 1985, 19, N 13

центробежного искажения. Геометрич. параметры Γ_0 -структуры: $R(\text{HF})=0,9684$, $\angle \text{HFH}=113,9^\circ$. Полученные данные сопоставлены с результатами теорет. расчетов (структура) и эксперим. частотами колебаний H_2F^+ в конденс. фазе. В. М. Ковба

H_2F^+

Om. 21148

1984

102: 35669b The high resolution infrared spectrum and molecular structure of the superacid fluoronium ion (H_2F^+) by velocity modulation laser absorption spectroscopy. Schaefer, Eckhard; Saykally, Richard J. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 81(10), 4189-99 (Eng). The gas phase IR spectrum of the fluoronium ion (H_2F^+) was recorded with Doppler-limited resolu. between 3080 and 3520 cm^{-1} by velocity modulation laser absorption spectroscopy of a H plasma contg. 5% HF. One hundred and nine of the obsd. transitions were assigned to the sym. stretch (ν_1) and 217 to the asym. (ν_3) stretch. A least squares anal. of ν_3 transitions up to $J = 11$ and $K_a = 6$ and ν_1 transitions up to $K_a = 4$ with Watson's S-reduced Hamiltonian yielded rotational consts. and centrifugal distortion consts. for the vibronic ground state and for the 2 excited states. Small Coriolis interactions between ν_1 and ν_3 levels were obsd., but were not treated explicitly. The band origins for ν_3 and ν_1 are 3334.6895(26) and 3348.7078(36) cm^{-1} , resp. The r_0 structure of H_2F^+ is $r_{HF} = 0.9577$ Å and $\angle HFH = 114.55^\circ$.

лек череп,
Vi, череп,
параметр

C. A. 1985, 102, NY.

H_2F^+

От 2/148

1984

6 Л195. ИК-спектр высокого разрешения и исследование молекулярной структуры суперкислоты H_2F^+ методом спектроскопии поглощения в потоке с модуляцией скорости лазерным пучком. The high resolution infrared spectrum and molecular structure of the superacid H_2F^+ by velocity modulation laser absorption spectroscopy. Schäfer Eckhard, Saykally Richard J. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 10, 4189—4199 (англ.)

Ри, М.Н.

Получен ИК-спектр ($3520\text{--}3080\text{ см}^{-1}$) ионов H_2F^+ (I) в газовой фазе с доплеровским разрешением, образованных при разложении молекул HF в плазме водорода. Описана методика регистрации I с использованием эффекта модуляции скорости пучка I под действием излучения лазера на центрах окраски кристалла $\text{RbCl}:\text{Li}$. Идентифицированы 109 вращательных подуровней полосы валентного симметричного колебания ν_1 I и 217 подуровней полосы асимметричного колебания

ф. 1985, 18, № 6.

ν_3 I. Методом наименьших квадратов рассчитаны вращательные постоянные и константы центробежного искажения в основном и двух возбужденных состояниях I. Отмечена малая эффективность кориолисовых взаимодействий с участием колебаний ν_1 и ν_3 I. Найдены частоты 0—0-переходов для колебаний ν_1 и ν_3 и вычислены равновесные значения длины связи и угла в структуре I. Библ. 29. И. В. А.

F.H₂

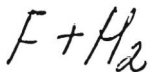
[Am. 18893]

1984

| 100: 74272v Two new potential energy surfaces for the atomic fluorine + diatomic hydrogen reaction. Truhlar, Donald G.; Garrett, Bruce C.; Blais, Normand C. (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(1), 232-40 (Eng). A new potential energy surface is suggested for the reaction $F + H_2 \rightarrow FH + H$ and isotopic analogs such that, as compared to the widely used Muckerman no. 5 potential energy surface, rate consts. and activation energies are in better agreement with expt., and the bending potential is in better agreement with ab initio calcs., while the product vibrational energy distribution for thermal collisions is not changed greatly. The adjustments were carried out using a combination of variational transition state theory, the correlation of product vibrational energy distributions with mixed energy release as defined by Polanyi and co-workers, and quasiclassical trajectory calcs. The new surface has a classical barrier height of 0.74 kcal/mol.

(nomeruz.
replexx.)

C.A. 1984, 100, N10



От. 18893 1984

17 Б4007. Две новых поверхности потенциальной энергии для реакции $F + H_2$. Two new potential energy surfaces for the $F + H_2$ reaction. Truhlar Donald G., Garrett Bruce C., Blais Norman C. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 1, 232—240 (англ.)

поверхности

потенц. энергии

Построены две новые полуэмпирич. Пв потенциальной энергии для р-ции $F + H_2 \rightarrow HF + H$. Первая Пв получена изменением параметров Сато в выражении ЛЭПС для лучшего согласования теорет. и эксперим. значений энергии активации. Вторая Пв совпадает с 1-й для коллинеарных геометрич. конфигураций, но для нелинейных геометрий ее параметры подобраны по результатам неэмпирич. расчетов. Новые поверхности характеризуются потенциальным барьером высотой 0,74 ккал/моль. Методом квазиклассич. траекторий и вариан. вариант и теории переходного состояния рас-

X. 1984, 19, ~17

считаны энергии активации и константы скорости для реакций $F+H_2$ и $F+D_2$, а также распределение продуктов реакции по колебат. уровням. Сопоставлены результаты, полученные с новыми потенциальными Пв и с известной Пв Макермана. Для всех характеристик отмечено лучшее согласие динамических результатов для Пв с эксперим. данными.

А. В. Немухин

$F+H_2$

от. 18893 1984

8 Д217. Две новые потенциальные поверхности для реакции $F+H_2$. Two new potential energy surfaces for the $F+H_2$ reaction. Truhlar Donald G., Garrett Bruce C., Blais Norman C. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 1, 232—240 (англ.)

Для реакции $F+H_2 \rightarrow HF+F$ и ее изотопных аналогов предложены две новые аналитич. поверхности потенц. энергии. Поверхности определены в форме ЛЭПС и являются аналогом известной поверхности № 5 Маккерманна (Smith I. W. M. «Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions», London, 1980). Первая поверхность отличается от поверхности № 5 параметрами Сато, которые выбраны с учетом согласования экспериментальных и теоретич. значений константы скорости реакции и энергии активации. Теоретич. значения вычислены по вариационной теории переходного состояния и методом квазиклассич. траекторий. Во второй

потенц.
поверхн.

ср. 1984, 18, № 8

поверхности кроме того модифицирована ее часть, соответствующая деформационным модам колебаний, и учтены экспериментальные и теоретич. данные по колебат. распределению продуктов реакции. Высота потенц. барьера на новых поверхностях $E_c = 0,74$ ккал/моль, в то время как на поверхности № 5 $E_c = 1,06$ ккал/моль. Библ. 62. А. Воронин

F+H₂

(DM. 19 906)

1984

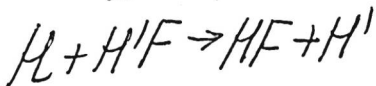
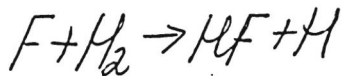
Wright J. S., Donald-
son D. J., et al.

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 1, 397-406.

перепечатка
номеров
страниц

[Om. 21176]

1985



Brown F.B., Steck-
ler R., et al.,

поверхн.
потери.
энергии
ав initio
расчет

J. Chem. Phys.,
1985, 82, N 1,
● 188-201.

FH_2^+

1985

22 Б1015. Применение теоремы вириала для изучения строения молекул AH_2 . II. Расчеты методом ППДП/2. An application of the virial theorem to study AH_2 structures. II. Use of CNDO/2 wavefunctions. Custodio R., Takahata Yuji. «Theor. Chim. acta», 1985, 67, № 5, 413—424 (англ.)

геометрич.
структура

Путем применения теоремы вириала для многоатомных молекул в виде $E = \sum (-t_i)$, где t_i — орбитальная кинетич. энергия, изучено геометрич. строение молекул типа AH_2 , где А — элементы 2-го периода. Для всех систем, включая положит. и отрицат. ионы, с использованием волновых ф-ций ППДП/2, к-рые удовлетворяют теореме вириала, построены корреляц. диаграммы кинетич. энергия — угол. Метод позволяет воспроизводить межатомные расстояния с точностью до 0,05 А; валентные углы воспроизведены с гораздо меньшей точностью: для FH_2^+ , H_2O^+ и NH_2^+ расхождения с экспериментом превышает 20°.

С. П. Долин



X. 1985, 19, N 22

H_2F^+

[om. 31072]

1985

DeFrees D.J., McLean A.D.
et al.,

Di; J. Chem. Phys. 1985, 82,
11, 333-341.

FH₂

(Dm. 24346)

1985

Демитриева И. К., Земел-
вир В. А. и др.,

поверх.
поверх.,
теорет.
расчет.

Журн. геоиз., 1985, 4, N 12,
1595-1602.

H₂F⁺

(om. 27414)

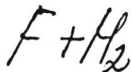
1985

Merzberg G.,

Proc. Indian. Natl. Sci.

(обзор) Acad., 1985, 151, no 3,
495-521.

(сер. коробки с отливом. Merzberg).



Ом. 22/24

1985

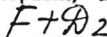
24 Б1125. Неэмпирическая теория внезапного переходного состояния для реакций $F + H_2$ и $F + D_2$. Ab initio sudden transition state theory for the $F + H_2$ and $F + D_2$ reactions. Pollak E. «Chem. Phys. Lett.» 1985, 119, № 1, 98—104 (англ.)

В рамках теории переходного состояния рассмотрена реакция $F + H_2$ ($F + D_2$). Используются характерные параметры Пв потенциальной энергии в окрестности седловой точки, полученные в неэмпирич. расчетах высокого уровня точности. Отмечено, что вследствие существенно меньшей деформации частоты переходного комплекса FH_2 по сравнению с мнимой трансляц. частотой (кривизной Пв на вершине барьера) для расчета может быть использован метод внезапных возмущений, а также колебательное адиабатич. приближение. Несмотря на существенное расхождение между высотой барьера (3,2 ккал/моль) и оцениваемой эксперим. энергией активации (~ 1 ккал/моль) удастся построить теорию, согласующую эксперим. данные с результатами неэмпирич. расчетов потенциальной Пв. Основными факторами, компенсирующими высокий барьер, являются во-первых, малость колебательной частоты на вершине

структура

(4)

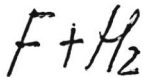
X. 1985, 19, № 24



барьера по сравнению с частотой колебания в диссо-
циац. канале (у молекулы H_2) и во-вторых, сущест-
венная вероятность туннелирования сквозь относитель-
но узкий барьер.

А. В. Немухин

если
А.



DM. 22974

1985

10 Б4012. Поверхность потенциальной энергии реакции $F + H_2$: экстаз и агония. The $F + H_2$ potential energy surface: the ecstasy and the agony. Schaefer III Henry F. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 25, 5336—5343 (англ.)

Краткий историч. обзор и описание современного состояния теоретич. расчета высоты потенциального (активац.) барьера (ПБ) для р-ций $F + H_2 \rightarrow HF + H$ (1) и $HF + H \rightarrow H + HF$ (2). Вычисления 70-х годов в рамках метода ССП с учетом взаимодействия конфигураций предсказали очень низкую величину ПБ р-ции (1) ($\sim 1,7$ ккал/моль), что находилось в прекрасном согласии с эксперим. величиной энергии активации (экстаз). Однако, послед. расчеты с расширенным базисом, а также в рамках многоконфигурац. метода ССП дали заметно большее значение ~ 4 ккал/моль (агония), причем трудоемкий расчет по учету электронной корреляции в высших порядках приводит лишь к очень слабому понижению этой величины (наилучший расчет дает 3,24 ккал/моль). Слабая надежда в отношении:

поверхность

потенциальной

энергии

X. 1986, 19, N10

уточнения этой величины связана лишь с очень большим расширением используемого базиса атомных ф-ций. Для р-ции (2) наилучший расчет ПБ дает величину, несколько превышающую 40 ккал/моль. Это согласуется с эксперим. оценкой, к-рая предсказывает, что ПБ для р-ции (2) должен заметно превосходить энергию активации для р-ции отрыва (р-ция, обр. р-ции 1), т. е. 33,5 ккал/моль. Е. Е. Никитин

(FHH)⁺

Om. 22283

1985

3 Д89. Расчет поверхностей потенциальной энергии для (FHH)⁺ методом двухатомных фрагментов в молекуле. Diatomics-in-molecules potential energy surfaces of (FHH)⁺. Schneider F., Polák R., Vojtík J. «Chem. Phys.», 1985, 99, № 2, 265—273 (англ.)

Методом двухатомных фрагментов в молекуле рассчитаны поверхности потенц. энергии (ППЭ) для (FHH)⁺ в синглетном и триплетном состояниях. Приведены сечения ППЭ для линейной и изогнутой структур и обсуждены столкновения $F^+(^3P_g, ^1D_g) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ и $F(^2P_u) + H_2(^2\Sigma_g^+)$. Проанализированы энергетич. характеристики и механизмы процессов. Библ. 20.

расчет
поверхности
потенц.

энергии

сб. 1986, 18, № 3

(FHH)⁺

DM 22283

1985

6 Б1164. Поверхности потенциальной энергии (FHH)⁺, рассчитанные методом двухатомных фрагментов в молекулах. Diatomics-in-molecules potential energy surfaces of (FHH)⁺. Schneider F., Polák R., Vojtik J. «Chem. Phys.», 1985, 99, № 2, 265—273 (англ.)

Методом двухатомных фрагментов в молекулах рассчитаны Пв потенциальной энергии синглетных и триплетных состояний молек. иона FH_2^+ , предназначенные для описания р-ций $\text{F}^+(\text{}^3\text{P}_g, \text{}^1\text{D}_g) + \text{H}_2$ и $\text{F}(\text{}^2\text{P}_u) + \text{H}_2^+(\text{}^2\Sigma_g^+)$. При построении многоатомных базисных ф-ций учтены ф-ции атомных состояний $\text{F}^+(\text{}^3\text{P}_g, \text{}^1\text{D}_g)$, $\text{F}(\text{}^2\text{P}_u)$, $\text{F}^-(\text{}^1\text{S}_g)$, H^+ , $\text{H}(\text{}^3\text{S}_g)$. Необходимые для вычислений потенциальные кривые двухатомных фрагментов аппроксимированы ф-циями Морзе, Риттнера или гауссовой кривой в зависимости от типа состояния. Коэффициенты смещения двухатомных состояний одинаковой симметрии получены методом атомов в молекулах. Результаты представлены графически для геометрич. конфигураций трехатомной системы симметрии $\text{C}_{\infty v}$ или C_{2v} . Отмечено, что полученные потенциальные Пв хорошо согласуются с корреляц. диаграммами для этой системы.

А. В. Немухин

поверхности
потенц.
энергии

X. 1986, 19, №6.

FHH⁺

(Dm. 22283)

1985

103: 201180c Diatomics-in-molecules potential energy surfaces of fluoronium ((FHH)⁺). Schneider, F.; Polak, R.; Vojtik, J. (Cent. Inst. Phys. Chem., Ger. Acad. Sci., 1199 Berlin-Adlershof, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys.* 1985, 99(2), 265-73 (Eng). The DIM method was used to calc. singlet and triplet potential-energy surfaces for the (FH₂)⁺ system. Results, presented in the form of contour maps for collinear and C_{2v} geometries, were used to interpret the F⁺(³P_g, ¹D_g) + H₂(¹Σ_g⁺) and F(²P_u) + H₂(²Σ_g⁺) reactive collisions. The min.-energy pathways were used to discuss the energy requirements and mechanisms of the corresponding processes.

номери.
номери.

C.A. 1985, 103, N 24

H₂F [OM-24730]

Murrell J. N., Carter S.,
et al.

Справочник Molecular potential
functions. energy functions; P. 62-
Steprent. 79, ch. 6.

School of chemistry
and Molecular

Sciences the University of
Sussex. A Wiley-Interscience
Publication.

H_2F

1986

Carter S.

обзор

Comput. Phys. Rept,
1986, 3, NY, pp. 210-271,
ill. 210-271.

(ср. H_2O ; III)

FH_2^-

Im. 24895a

1986

Cremer D., Kraka E.,

geom. comp., Geometry and Stability of
geminal FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- and CH_5^- in the
isolated Gas Phase.

Eleventh: Austin
Molecular St

Symposium on
Molecules, Austin,
1986

FH_2^-

1986

12 Б1028. Теоретическое определение молекулярной структуры и конформации. 17. О существовании FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- и CH_5^- в газовой фазе. Theoretical determination of molecular structure and conformation. 17. On the existence of FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- , and CH_5^- in the gas phase. Cremer Dieter, Kraka Elfi. «J. Phys. Chem.», 1986, 90, № 1, 33—40 (англ.)

Рассчитаны равновесные геометрич. параметры для различных конфигураций ионов FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- и CH_5^- методом ССП в базисе 6—31ГФ* и с помощью теории возмущений Меллера—Плессета 2-го порядка в базисе 6—31++ГФ**. Оптимизировано 5 геометрич. конфигураций: 3 комплекса AH_n с H^- (H^- связан с 1—3 атомами H соотв.), Т-образный и линейный комп.

геометр.
структура, до

(+3) (X)

Л. 1986, 19, № 12

лексы AH_{k-1}^- с H_2 и симм. ион AH_{k+1}^- . Наиболее устойчив монодентатный комплекс AH_k с H^- . Энергии линейных комплексов AH_{k-1} с H_2 на 2—15 ккал/моль выше (за исключением CH_5^- , для которого энергии этих конфигураций близки). Энергия связи H^- с AH_k убывает с уменьшением полярности связи $\text{A}-\text{H}$. Рассмотрены различные каналы диссоциации AH_{k+1}^- ; показано, что NH_4^- , OH_3^- и FH_2^- достаточно устойчивы в газовой фазе для масс-спектрометрич. обнаружения.

А. А. Сафонов

FH_2^-

1986

ab initio
pacem

/ 104: 95915e Theoretical determination of molecular structure and conformation. 17. On the existence of FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- , and CH_5^- in the gas phase. Cremer, Dieter; Kraka, Elfi (Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. Chem.* 1986, 90(1), 33-40 (Eng). Ab initio calcs. (HF/6-31G* and MP2/6-31++G**) carried out for FH_2^- , OH_3^- , NH_4^- , and CH_5^- indicate that these ions are most stable in the form of AH_n -solvated H^- ions. Theor. binding energies (42, 26, 15, and 6 kcal/mol) decrease with decreasing polarity of the AH bond. Apart from CH_5^- , all H-AH_n complexes can rearrange via internal proton transfer to $\text{AH}_{n-1} \cdot \text{H}_2$ complexes which are 2-15 kcal/mol less stable than the former. Investigation of the various dissocn. channels of AH_{n+1}^- ions reveals that NH_4^- , OH_3^- , and FH_2^- are sufficiently stable in the gas phase to be detected by mass spectrometry.

(73) OH_3^- , NH_4^- , CH_5^-

C.A. 1986, 104, N12

$F + H_2$

1986

U 10 B4013. Анализ и синтез распределений неожиданности в реакции $F + H_2$ и ее изотопических вариантах. Surprisal analysis and synthesis for the $F + H_2$ reaction and its isotopic variants. Engel Y. M., Levine R. D. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 123, № 1—2, 42—46 (англ.)

Существующие эксперим. данные по угловому и энергетич. распределению молекул HF, возникающих в р-ции атомов с молекулой H_2 , проанализированы в терминах теоретико-информац. подхода. Показано, что отклонение от априорного распределения описывается одним колебат. параметром неожиданности. Определена зависимость этого параметра λ от начальной кинетич. энергии E_T и угла рассеяния θ : при увеличении E_T параметр λ уменьшается, причем он больше по абс. величине (и отрицателен) для рассеяния в сторону, чем при рассеянии назад. Эксперим. сечение рассеяния на малые углы столь мало, что соотв. величину параметра λ определить не удастся. Отмечается, что в рамках однопараметрич. описания угловое распределение продуктов м. б. синтезировано из энергетич. распределения.

Е. Е. Никитин

Х. 1986, 19, N10

H_2F^+

1986

2 Б1115. О возможности протекания процессов перезарядки при низкоэнергетических столкновениях протона с $\text{HF}(^1\Sigma^+)$. On the possibility of charge-transfer processes in low-energy proton- $\text{HF}(^1\Sigma^+)$ collisions. Gianturco F. A., Schneider F. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 129, № 5, 481—485 (англ.)

Методом двухатомных фрагментов в молекулах рассчитаны низшие электронные состояния в системе $(\text{HFH})^+$; коррелирующие с состояниями изолированных фрагментов $\text{H}^+ + \text{HF}(^1\Sigma^+)$ и $\text{H} + \text{HF}^+(^2\Pi)$. Исследование различных сечений системы трехмерных Пв показало отсутствие пересечений и квазипересечений. Это объясняет отсутствие канала перезарядки для относит. энергий столкновения H и $\text{HF}(^1\Sigma^+)$ вплоть до энергий 100 эВ.

Е. Е. Никитин

М. П.

X. 1987, 19, № 2

(CFM)⁺ [Om. 24752]

1986

Gianturco F.A., Schneidert,

поверх.
поверхн., Chem. Phys. Lett., 1986,
компр. 129, N 5, 481-485.

H_2F^+

(DM-24183)

1986

Rakshit A.B., Leon S.-J.,
Porter R.F.,

He;

J. Phys. Chem., 1986, 90,
N11, 2298 - 2300.

H₂F

1986

105:30412q The potential energy surface for the atomic fluorine + molecular hydrogen reaction as a function of bond angle in the saddle point vicinity. Schwenke, David W.; Steckler, Rozcenne; Brown, Franklin B.; Truhlar, Donald G. (Supercomput.

Inst., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(10), 5706-10 (Eng). Large-basis-set CASSCF/MR-CISD/SEC (complete active space self-consistent-field orbitals used for multireference CI with all single and double excitations and scaled external correlation) and MP4 (Moeller-Plesset fourth-order perturbation theory) calcs. were done on the FH₂ potential-energy surface for collinear and bent geometries in the vicinity of the F—H—H saddle point. These calcs. indicated that higher-order correlation effects become much more important as the generalized transition states are bent, and that the unrestricted saddle point for this reaction is noncollinear. This means that the sterically allowed cone of reactive configurations is much broader than either previously available ab-initio calcs. or the present lower-order ones would predict.

потенц.
поверхн.,
теор. расч

C.A. 1986, 105, N 4

$F+H_2$

1986

21 Б4021. Поверхность потенциальной энергии реакции $F+H_2$ в окрестности седловой точки как функция угла изгиба. The potential energy surface for the $F+H_2$ reaction as a function of bond angle in the saddle point vicinity. Schwenke David W., Steckler Rozanne, Brown Franklin B., Truhlar Donald G. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 10, 5706—5710 (англ.)

поверхность
потенц. энерг.

Неэмпирическими методами рассчитаны фрагменты потенциальной поверхности системы FH_2 вблизи седловой точки на коллинеарном пути р-ции $F+H_2$, соотв. изменениям угла отклонения от линейного расположения ядер. Использованы несколько вариантов базисных наборов и несколько способов построения многоконфигурац. волновых ф-ций. Найдено, что с наиболее совершенным вариантом расчета (трехэкспонентный базис, с поляризац. АО и с экстраполяц. процедурой, моделирующей полное разл. конфигурац. взаимодействия),

Х. 1986, 19, № 21

минимуму P_t изгиба отвечает нелинейная конфигурация ядер. Это по крайней мере означает, что профиль потенциальной P_v вблизи седловой точки более сложный, чем считалось ранее (с коллинеарной геометрией переходного состояния), и с учетом этого обстоятельства барьер на пути р-ции $F + H_2 \rightarrow HF + H$ м. б. существенно приближен к данным, следующим из обработки динамич. экспериментов.

А. В. Немухин.





[Om. 24444] 1986

105:123295u A quantum chemical study of the infrared absorption intensities of the isoelectronic C_{2v} systems hydrogen fluoride (H_2F^+), water, and amide. Swanton, David J.; Bacskay, George B.; Hush, Noel S. (Dep. Theor. Chem., Univ. Sydney, 2006 Australia). *Chem. Phys.* 1986, 107(1), 25-31 (Eng). The results of a comparative theor. study of the dipole moment derivs. and IR absorption intensities within the double harmonic approxn. are presented for the isoelectronic, isostructural C_{2v} mols.: H_2F^+ , H_2O , and NH_2^- . The calcs., performed at the ab initio SCF and CI levels of theory, use basis sets of triple ζ + 2 polarization functions quality. For H_2F^+ and NH_2^- , in the absence of adequate exptl. data the equil. geometries and force consts. were calcd. The trends obsd. in the dipole moment derivs. for the 3 systems are indicative of the amt. of electronic charge assocd. with the H atoms and are similar to the trends noted for a set of C_{3v} hydrides.

Сил. мом.,
структурн.
параметры



C.A. 1986, 105, N 14

FH_2^+

(OM 27 676) 27862 1987

Bishop D. M., Pouchan
C.,

геттоевы.
молекулы.,
квадруп.
молекулы,
поляризуем.

Chem. Phys. Lett.,
1987, 139, N 6, 531-
● - 534.

F·H₂

Am. 27800

1987

107: 141597q Quantum chemistry by random walk: application to the potential energy surface for atomic fluorine + molecular hydrogen $\rightarrow$ hydrogen fluoride + atomic hydrogen. Garmer, David R.; Anderson, James B. (Dep. Chem., Pennsylvania State Univ., University Park, PA 16802 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(12), 7237-9 (Eng). Potential energy surface was detd. of the title reaction by applying random walk method to solve the Schroedinger equation. It yields for an F-H-H configuration in the general region of the saddle point an energy of 3.2 ± 1.3 kcal/mol relative to F + H₂.

Спрыктура
и стабільн.
моп. паверх

С.А. 1987, 107, N16

H_2F^+

1987

Nordholm S.

Austral. J. Chem.,

M. N. 1987, 40, N8, 1465-1470.

(Cor. ● NH_3 ; III)

HFH

1987

3 Б4006. Спектроскопия переходного состояния (теория). 4. Поглощение комплекса $\text{HFH}^\ddagger$ в реакции $\text{H} + \text{FH}' \rightarrow \text{HFH}^\ddagger \rightarrow \text{HF} + \text{H}'$. Spectroscopy of the transition state (theory). 4. Absorption by $\text{HFH}^\ddagger$ in $\text{H} + \text{FH}' \rightarrow \text{HFH}^\ddagger \rightarrow \text{HF} + \text{H}'$. Polanyi J. C., Prisant M. G., Wright J. S. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 18, 4727—4733 (англ.)

В рамках классич. описания рассчитано относит. распределение интенсивности поглощения линейной системой HFH вблизи конфигурации переходного комплекса. Дипольный момент перехода предполагался постоянным, и интенсивность поглощения на заданной частоте ω считалась пропорциональной времени пребывания системы в том элементе объема конфигурац. пространства на нижней Γ_v потенциальной энергии (НППЭ), вертикальный переход с к-рого на верхнюю Γ_v (ВППЭ) отвечает частоте ω . В кач-ве НППЭ использовалась известная не-

поверхность
потенц. энергии

х. 1988, 19, №3.

эпирич. поверхность $^2\Sigma$, в кач-ве ВППЭ-вычисленная в сравнимом базисе Пв терма $^2\Pi$. В обл. барьера на НППЭ имеется глубокая яма на ВППЭ, так что частота перехода соответствует обл., доступной исследованию с помощью эксимерных лазеров. Вычисленный спектр характеризуется сателлитным пиком, частота к-рого увеличивается от $38 \cdot 10^3$ до $62 \cdot 10^3$ см $^{-1}$ по мере уменьшения энергии относит. движения реагентов Н и FН от 2 до 0,5 эВ. Обсуждаются связь особенностей спектра с характерными динамич. особенностями р-ции Н с FН.
Е. Е. Никитин.



$FH_2^+(2)$

[acc. 25 904] 1987

Pople J. A.

$\Delta_f H^\circ$,
u.n.

J. Phys. Chem., 1987,

91, N 1, 155-162.



H_2F^+

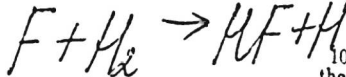
(OM. 26576)

1987

Sears T. J.,

библиогр.
эксперим.
исследов.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1987, Pt 2, 83,
N1, 111-126.



DM 29438

1988

109: 43632u Theoretical studies of the potential surface for the atomic fluorine + molecular hydrogen $\rightarrow$ hydrogen fluoride + atomic hydrogen reaction. Bauschlicher, Charles W., Jr.; Walch, Stephen P.; Langhoff, Stephen R.; Taylor, Peter R.; Jaffe, Richard L. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(3), 1743-51 (Eng). The $F + H_2 \rightarrow HF + H$ potential-energy hypersurface was studied in the saddle-point and entrance channel regions. A large [5s 5p 3d 2f 1g/4s 3p 2d] natural AO basis set was used to obtain a classical barrier height of 1.86 kcal/mol at the CAS-SCF/MR-CI level, after correcting for basis-set superposition error, and including a Davidson correction (+Q) for higher excitations. Based upon an anal. of the computed results, the true classical barrier was estd. to be about 1.4 kcal/mol. The location of the bottleneck on the lowest vibrationally adiabatic potential curve was calcd., and the translational-energy threshold was detn. from a one-dimensional tunneling calcn. By using the difference between the calcd. and exptl. threshold to adjust the classical barrier height on the computed surface, a classical barrier in the range of 1.0-1.5 kcal/mol was obtained. By combining the results of direct ests. of the classical barrier height with the empirical values obtained from approx. calcns. of the dynamic threshold, the true classical barrier height was estd. to be 1.4 ± 0.4 kcal/mol. Arguments are presented in favor of including the relatively large (≈ 1 kcal/mol) + Q correction obtained when nine electrons are correlated at the CAS-SCF/MR-CI level.

numerous. no-
reply, Vo

C.A. 1988, 109, N6

H_2F^-

(OM-30924)(30989) 1988

Gutowski M., Simons J.,
et al.,

ab initio
pacrem

J. Phys. Chem. 1988, 92,
N 22, 6179-6182.

FM_2^+

1988

Hirota E.

Philos. Trans. R. Soc.

London, A 1988, 324

(1578), 131-9.

●
(см. FMF^- ; III)

ИК
лазерн.
спектр

H_2F^+

[30353]

1988

Краснов К.С.,
Филейченко Н.В.,

ОНИИТЭХИМ.

М.П.
(обзор)

Деп. №378-ХП-86,
Черкасск, 1988.

H₂F

DM 30 181

1988

, 109: 63355j The Rydberg states of hydrogen fluoride (H₂F). Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Wright, J. S.; Hamilton, I. P. (Dep. Chem., Carleton Univ., Ottawa, ON Can. K1S 5B6). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(12), 7633-7 (Eng). The ground and 1st few excited electronic states of FH₂ were calcd. by the multiref. double excitation-CI method, in an effort to make predictions on the Rydberg spectrum of this mol. The excited Rydberg states, up to the 4p levels (in the united atom notation), are bound and have min. at geometries similar to that of FH₂⁺ except the 1st excited state, which is bound, but with min. energy at a longer bond length. The most intense bound-bound transitions are predicted to occur from the 3d, 4p, and 4s states to the 1st excited state 1 ²B₂(3p).

(Rydberg
coincident)

C.A. 1988, 109, N 8

FH_2

От 30 181

1988

24 Б1042. Ридберговы состояния FH_2 . The Rydberg states of FH_2 . Petsalakis I. D., Theodorakopoulos G., Wright J. S., Hamilton I. P. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 12, 7633—7637 (англ.)

Рассчитаны основное и ряд возбужденных электронных состояний молекулы FH_2 . Расчет проведен методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций $(9s6p1d)/[5s3p1d]$ на F и $(4s1p)/[3s1p]$ на H. Определены энергии и вероятности вертикальных переходов из ридберговских состояний при равновесной геометрии основного состояния FH_2^+ . Наиболее интенсивны переходы из ридберговских состояний $3d$, $4p$ и $4s$ в низшее возбужденное состояние $1^2B_2(3p)$. Получены сечения потенциальных Пв, отвечающие изменению ва-

М.П.

Х. 1988, № 24

лентного угла и симм. изменению длин связей. Показано, что возбужденные ридберговы состояния (до $4p$) являются связанными и их равновесная геометрия близка к таковой для основного состояния FH_2^+ ; исключение составляет состояние 1^2B_2 , равновесные межъядерные расстояния для которого существенно больше.

А. А. Сафонов



FH₂

DM 31638

1988

13 Б1027. Теоретическое исследование, включающее электронные и колебательные расчеты переходов $2^2A_1(3p) \rightarrow 1^2B_2(3p)$ и $3^2A_1(4s) \rightarrow 1^2B_2(3p)$ молекул FH₂ и FD₂. Theoretical investigation involving electronic and vibrational calculations of the $2^2A_1(3p) \rightarrow 1^2B_2(3p)$ and the $3^2A_1(4s) \rightarrow 1^2B_2(3p)$ transitions in FH₂ and FD₂ / Pet-salakis I. D., Theodorakopoulos G., Wright J. S., Hamil-ton I. P. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 11.— С. 6841—6849.— Англ.

Рассчитаны потенциальные Пв трех низших состояний 2^2A_1 и состояния 1^2B_2 молекулы FH₂. Волновые ф-ции получены методом configuraц. взаимодействия с уче-том одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Использованы процедуры отбора конфигураций и экстраполяции энер-гии. Базис сгруппированных гауссовых ф-ций включал наборы $(12s8p2d)/[8s6p2d]$ на F и $(4s1p)/[3s1p]$ на H. Потенциальные Пв аппроксимированы аналитич.

М.П.

X. 1989, N 13

ф-циями, после чего решена колебат. задача для состояний $1^2B_2(3p)$, $2^2A_1(3p)$ и $3^2A_1(4s)$ молекул FH_2 и FD_2 . На потенциальной Пв основного состояния минимум не обнаружен. Равновесная геометрия первого возбужденного состояния 1^2B_2 заметно отличается от равновесных геометрий др. возбужденных состояний. Рассчитаны моменты переходов как ф-ции координат по различным сечениям.

А. А. Сафонов



H₂F

DM 31638

1988

/ 110: 47479t Theoretical investigation involving electronic and vibrational calculations of the $2\ ^2A_1(3p) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$ and the $3\ ^2A_1(4s) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$ transitions in dihydrogen monofluoride and dideuterium monofluoride. Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Wright, J. S.; Hamilton, I. P. (Dep. Chem., Carleton Univ., Ottawa, Can. K1S 5B6). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(11), 6841-9 (Eng). Theor. calcns. were carried out on the X^2A_1 , $1\ ^2B_2(3p)$, $2\ ^2A_1(3p)$, and $3\ ^2A_1(4s)$ electronic states of FH₂. Equil. geometries and rotational consts. as well as the 1st few vibrational levels of the excited states were calcd., to obtain theor. information on the $2\ ^2A_1(3p) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$ and the $3\ ^2A_1(4s) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$ transitions in FH₂, which might be relevant to the obsd. spectra at ~7500 and 8000 Å. The results show that the equil. geometry of the 1st excited state of FH₂, $1\ ^2B_2(3p)$, is quite different from those of the other excited states. The estd. transition energies (ΔE_0) in FH₂ are 1.68 and 1.97 eV for the transitions $2\ ^2A_1(3p) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$ and $3\ ^2A_1(4s) \rightarrow 1\ ^2B_2(3p)$, resp., while in FD₂ the corresponding quantities are 1.65 and 1.95 eV, resp. A search for a min. on the ground state surface of FH₂, which was carried out near 2 saddle point geometries, has not found one. Thus, the present calcns. do not find a metastable ground state species.

neopem -
pacem

C.A. 1989, 110, N 6

FH_2

От 30/8/1988

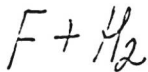
12 Д135. Ридберговы состояния FH_2 . The Rydberg states of FH_2 . Petsalakis I. D., Theodorakopoulos G., Wright J. S., Hamilton I. P. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 12, 7633—7637 (англ.)

С помощью метода конфигурац. взаимодействия с учетом двукратных возбуждений к нескольким исходным конфигурациям рассчитаны основное и несколько возбужденных электронных состояний FH_2 . Найдены энергии и вероятности вертикальных переходов при экспериментальной равновесной геометр. конфигурации для основного состояния иона FH_2^+ . Основная цель работы заключалась в описании ридберговских состояний FH_2 . С помощью серии расчетов при различных геометр. конфигурациях построены приближенные поверхности потенц. энергии для ряда ридберговских состояний FH_2 .

Е. А. Ж.

М.А.

с/з 1988, № 12.

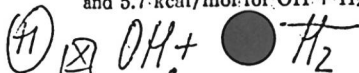


~~DAI-37638~~

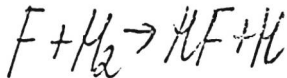
1988

109: 61641a Ab initio molecular orbital calculations on atomic fluorine + molecular hydrogen $\rightarrow$ hydrogen fluoride + atomic hydrogen and hydroxyl + molecular hydrogen $\rightarrow$ water + atomic hydrogen using unrestricted Moeller-Plesset perturbation theory with spin projection. Schlegel, H. Bernhard; Sosa, Carlos (Dep. Chem., Wayne State Univ., Detroit, MI 48202 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1988, 145(4), 329-33 (Eng). The reactions of F atom and OH radical with mol. hydrogen were studied by MO methods using the 6-311G(d,p) and 6-311++G(2df,2pd) basis sets with the UHF approach and with Moeller-Plesset perturbation theory up to fourth order, with and without spin projection. The positions of transition states were optimized with a grid search at the MPn and PMPn levels using the 6-311G(d,p) basis. The projected MP2, MP3 and MP4 barriers are 1-1.5 kcal/mol lower and 0.03-0.05 Å closer to the reactants than the unprojected calcs. At the PMP4SDTQ/6-311++G(2df,2pd) level, the classical barriers are 2.6 kcal/mol for $F + H_2$ and 5.7 kcal/mol for $OH + H_2$.

$\sqrt{0}$



C.A. 1988, 109, N 8



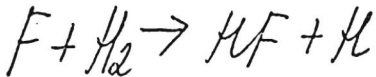
1988

16 Б4032. Неэмпирический расчет методом молекулярных орбит систем $F + H_2 \rightarrow HF + H$ и $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ в рамках неограниченной теорией возмущений Меллера — Плессета с проекцией по спину. Ab initio molecular orbital calculations on $F + H_2 \rightarrow HF + H$ and $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ using unrestricted Moller—Plesset perturbation theory with spin projection. Schlegel H. B., Sosa Carlos. «Chem. Phys. Lett.», 1988, 145, № 4, 329—333 (англ.)

В широком базисе гауссовых ф-ций с учетом корреляции электронов в рамках теории возмущений Меллера — Плессета до 4-го порядка с проекцией ф-ций на состояния правильного спина рассчитаны барьеры и конфигурации переходного комплекса р-ций с изоэлектронными реагентами $F + H_2 \rightarrow HF + H$ (1) и $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ (2). Высоты классич. барьеров равны 2,6 ккал/моль для (1) и 5,7 ккал/моль для (2). Наиболее точный учет корреляции снижает высоту барьера для (1) до 1,4 ккал/моль. Если допустить пропорциональное снижение для (2), то окончательная величина барьера окажется в интервале 4,2—5,2 ккал/моль.

Е. Е. Никитин

X. 1988, 19, N 16



1989

7.22 Б4016. Влияние более высоких (по сравнению с двойными) возбуждений на барьер реакции $F + H_2 \rightarrow FH + H$. The effect of higher than double excitations on the $F + H_2 \rightarrow FH + H$ barrier / Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R. // J. Chem. Phys.— 1989.— 90, № 8.— С. 4296—4300.— Англ.

160 В приближении связанных электронных пар с учетом корреляции в высоком порядке (отвечающем одновременной корреляции 5 и 7 электронов) рассчитан классич. потенциальный барьер р-ции $F + H_2 \rightarrow HF + H$. Величина барьера, экстраполированная по корреляц. эффекту, составляет около 1,65 ккал/моль, что близко к величине, найденной ранее в рамках многоконфигурационного базиса ССП.

Е. Е. Никитин

X. 1989, 22

H_2F^+

1990

Brown John M.

обзор
экспер.
иссле-
дований

NATO ASI Ser., Ser. B.

1990, 241 (Appl. Laser Spectrosc).
189-214.

(см. ● H_2O_2 ; III)

H_2F^+

Om 35 143

1990

114: 14203f Ab initio rotation-vibration energies and intensities for the fluoronium (H_2F^+) molecule. Bunker, P. R.; Jensen, Per; Wright, J. S.; Hamilton, I. P. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, ON Can. K1A 0R6). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 144(2), 310-22 (Eng). In a previous publication [I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, J. S. Wright, and I. P. Hamilton,

(1990) the ab initio multireference CI calcn. was reported of the 3-dimensional potential energy surface of the H_2F^+ mol. in the ground X^1A_1 electronic state at 119 nuclear geometries spanning an energy range up to about 50000 cm^{-1} above equil. The 71 points were fitted within 33000 cm^{-1} of equil. to an analytic expression and variational calcn. was performed of the vibrational energies in Jacobi coordinates using the Discrete Variable Representation and Distributed Gaussian Basis functions (DVR-DGB) technique. In the present paper the effect is studied on the vibrational energies of using a surface obtained by fitting through 52 points within 25000 cm^{-1} of equil. We use this surface in a variational calcn. of the $J = 0, 1$, and 2 rotation-vibration energies using the Morse Oscillator Rigid Bender Internal Dynamics Hamiltonian. The vibrational energies obtained are compared with those obtained by the DVR-DGB technique. Also calcd. were ab initio the dipole moment function and rotation-vibration intensities, and simulate the ν_2 band was simulated which has not yet been obsd.

pacem Di

C.A. 1991, 114,
N2

FH_2^-

1990

5 Д120. Времена жизни электронно-метастабильных двойных ридбергов анионов: FH_2^- . Lifetimes of electronically metastable double-Rydberg anions: FH_2^- / Gutowski Maciej, Simons Jack // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 4.— С. 2546—2553.— Англ.

С помощью метода аналитич. продолжения энергии стабилизации рассчитаны энергии и ширины электронных резонансных состояний аниона FH_2^- , имеющего двойной ридбергов характер. Расчет выполнен при геометрич. конфигурации, отвечающей эксперим. геометрии родительского катиона FH_2^+ , с помощью метода конфигурац. взаимодействия при варьировании одного масштабного параметра для всех базисных ф-ций ридбергова характера. Проанализированы синглетные и триплетные состояния всевозможных типов пространственной симметрии. Обнаружено много резонансных состояний, времена жизни которых лежат в диапазоне от 1 до $80 \cdot 10^{-14}$ с. Обсуждены технич. приемы, позволяющие избавиться от появления артефактов при использовании метода стабилизации. Е. А. Ж.

М.П.

ф. 1991, № 5

FH_2^+ (OM 35339) 1990

Gutowski M., Simons J.,

J. Chem. Phys., 1990, 93,
N6, 3874-3880.

Double-Rydberg anions: ground-
state electronic and geomet-
ric stabilities.

H_2F^+

(am 3437)

1990

Li X., Wang X., Jensen F.,
et al.

J. Amer. Chem. Soc., 1990,
112, N 10, 3922 - 3926.

Energies and Properties of
Ions Involved in Electro-

philic Halogenations; Singlet
and Triplet States of Halo-
gen cations (X^+ , X_3^+ , and X_4^{2+})
and Hydrohalonium Ions (HX_2^+
and H_2X^+).

FM_2^-

1990

Ortiz J. V.

J. Phys. Chem. 1990.

M. N.

94, N 12. C. 4762-4763.

(cer.  OM_3^- ; III)

FH_2^+

1990

24 Б1191. Поверхность потенциальной энергии для движения большой амплитуды и расстояния между колебательными уровнями для FH_2^+ . Potential energy surface for large-amplitude motion and vibrational spacings for FH_2^+ / Petsalakis I. D., Theodorakopoulos G., Wright J. S., Hamilton I. P. // J. Chem. Phys.— 1990. — 92, № 4.— С. 2440—2449.— Англ.

С использованием базисных наборов $(11s6p2d)/[5s4p2d]$ для фтора и $(6s2p)/[4s2p]$ для водорода методом конфигурац. вз-вия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к набору исходных конфигураций рассчитаны 119 точек на потенциальной ПВ системы FH_2^+ . Проведена аналитич. аппроксимация ПВ в перемешных Саймонса — Парра — Финлана. Найдено, что минимуму на ПВ отвечает конфигурация симметрии C_{2v} с межъядерным расстоянием $\text{F}=\text{H}$ 1,81235 ат. ед. и валентным углом $112,30^\circ$. Для барьера инверсии найдена величина 19,25 ккал/моль. Приведены уровни колебат. энергии до значений, превосходящих потенциальный барьер (~ 2 эВ). Средство к протону оценено в 116,5 ккал/моль. А. В. Немухин

М.А.

Х. 1990, № 24

FH_2^+

1990

12 Д98. Поверхность потенциальной энергии для движений с большой амплитудой и колебательные уровни FH_2^+ . Potential energy surface for large-amplitude motion and vibrational spacings for FH_2^+ / Petsalakis I. D., Theodorakopoulos G., Wright J. S., Hamilton I. P. // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 4.— С. 2440—2449.— Англ.

Основное электронное состояние FH_2^+ рассчитывалось методом конфигурац. взаимодействия с набором исходных конфигураций. Получены локальные и глобальные параметры поверхности. Равновесное состояние осуществляется при $1,81235 a_0$ и $\angle \text{HFH} = 112,30^\circ$. Сродство к протону 116,5 ккал/моль, высота инверсионного барьера 19,25 ккал/моль. Рассчитаны колебательные энергии вплоть до 20 эВ, что значительно превышает высоту барьера. Наличие потенц. барьера, как показывают данные расчетов, оказывает значительное влияние на высшие колебательные уровни. Г. К.

М.А.

Ф. 1990, № 12

FH₂⁻

1990

113: 218565m Investigation of the atomic fluorine + molecular hydrogen transition state region via photoelectron spectroscopy of the dihydrogen fluoride ion(1-). Weaver, A.; Metz, R. B.; Bradforth, S. E.; Neumark, D. M. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(7), 5352-3 (Eng). To gain insight about the nature of the potential-energy surface for the F + H₂ reaction, the photoelectron spectrum of F⁻H₂ was detd. at a laser photon energy of 4.66 eV. The results are discussed in relation to the potential surface reported by R. Steckler, et al., (1985), and possibilities for future theor. work.

по моноэнергетическому спектру

C.A. 1990, 113, N24.

HFH⁻

1991

— 10 Д126. Исследование вопросов сверхсопряжения и одноэлектронной делокализации с помощью структур с увеличенной валентностью. Aspects of hypercoordination and one-electron delocalizations via increased-valence structures / Harcourt Richard D. // J. Mol. Struct. Theochem.— 1991.— 229.— С. 39—62.— Англ.

С использованием результатов расчетов неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в разных базисах проанализирована структура HFH^- , HCH , HSiH , CH_5^- , SiH_5^- , $\text{H}+\text{H}_2$ и систем, моделирующих реакции $\text{S}_\text{N}2$ -и радикального замещения. Описание проведено с помощью валентных структур с увеличенной валентностью в базисе неортогональных локализованных МО. Показано, что эти структуры позволяют разместить связывающие электроны ближайших соседей на локализованных МО. В рамках метода валентных связей также описана электронная проводимость в полупроводнике n -типа и в сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, а также водородная связь в комплексе $\text{N}_2\text{O} \cdots \text{HF}$.

В. Л. Лебедев

м.п.

(+4)

фр. 1991, №10

FH₂

1992.

Weaver A.

Report 1991, LBY-31877; order
N° DE92011219, 312 pp.

From. Energy Res. Abstr. 1992,
17(6), Abstr. N° 16391.

(see. JHY; III)

FHH

1992

119: 279304w Multireference configuration-interaction potential surfaces for the collinear atomic fluorine + hydrogen reaction. Wright, James S.; Kolbuszewski, Marcin; Wyatt, Robert E. (Dep. Chem., Carleton Univ., Ottawa, ON Can. K1S 5B6). *J. Chem. Phys.* 1992, 97(11), 8296-311 (Eng). Potential-energy surfaces are reported for the collinear FHH system, using a multireference CI calculn. combined with the rotated Morse curve-cubic spline technique to fit the ab initio points. Basis A contains only nuclear-centered AOs, while basis B adds bond functions at the midpoints of the FH and HH bonds. Results using basis B show significant improvement in the diat. asymptotes, including the spectroscopic consta. for H_2 and HF, and the reaction exoergicity. The FHH surface data are fitted along each ray in the (θ, l) coordinate system using either three-parameter (GMF3) or five-parameter (GMF5) generalized Morse functions. The five-parameter fits are more accurate over a wider range, but the three-parameter fits are good enough for most

Di, re, meop.
pallam

C. A. 1993, 119, N 26

purposes. Based on the five-parameter fits, surfaces A5 and B5 show the following properties, (exptl. values in parentheses): exoergicity 28.9 and 31.6 kcal/mol (31.7), barrier height 4.0 and 1.8 kcal/mol (1.5-2.3 kcal/mol), barrier location R_{HH} . $R_{HH} = (1.47 \text{ and } 0.77 \text{ \AA})$ and (1.48 and 0.77 \AA), and vibration frequencies (3550 and 720i cm^{-1}) and 3500 and 830i cm^{-1}). In addn., surface B5 contains reactant and product wells of depth 0.24 and 0.16 kcal/mol, resp. The surface features obtained using basis B are consistent with the best current ests. obtained from either exptl. or theor. values, except for the location of the barrier which occurs somewhat later along the reaction coordinate.

FH₂⁺

1993

теор. расчёт
структур
и спектров

119: 168060u Ab initio potential energy function for the dynamics of the fluoronium ion. Gianturco, F. A.; Buonomo, E.; Semprini, E.; Stefani, F.; Palma, Amadeo (Max-Planck-Inst. Stroemungsforsch., D 3400 Goettingen, Germany). *Int. J. Quantum Chem.* 1993, 47(5), 335-73 (Eng). The various structures and geometries of the cation FH₂⁺ (fluoronium ion) were studied over a broad range of relative orientations between the proton and the HF mol. using ab initio, correlated wave functions and focusing on the lowest-energy channel that can lead to the prodn. of vibrational excited HF in the collisions with near-thermal H⁺ atoms. Various quality controls were carried out on the accuracy of the target mol. description and a reliable, overall structure of the vibrational-rotational potential energy surface is obtained, for the first time extensively enough, to carry out scattering calcns. in the direct excitation channels for the roto-vibrational modes.

C. A. 1993, 119, N 16

FH₂

1993

(121: 43130b The development of global potential energy surfaces for the FH₂ and Br H₂ systems and the study of atom-diatom gas-phase chemical reactions. Lynch, Gillian Catherine (Univ. Minnesota, Minneapolis, MN USA). 1993. 259 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA9405338. From *Diss. Abstr. Int.* B 1994, 54(9), 4692-3.

номенк.
номерхх.

(4) ~~121~~ BrH₂

C.A. 1994, 121, N4

H₂F

1994

21 Б1055. Электронные переходы в ридберговом радикале H₂F. Electron transitions in the Rydberg radical H₂F /Lavin C., Martin I., Karwowski J., Diercksen G. H. F., Martin M. O. //8th Int. Congr. Quantum Chem., Prague, June 19—23, 1994.: Book Abstrs. .—[Prague] ,[1994] .—С. 116 .—Англ.

М.П.

Х. 1994, №21

H₂F⁻

1995

122: 172916g Ab initio vibration-rotation-tunneling spectra and dynamics of H₂F⁻ and its isotopomers. Boldyrev, A. I.; Simons, Jack; Mil'nikov, G. V.; Benderskii, V. A.; Grebenshchikov, S. Yu.; Vetoshkin, E. V. (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Chem. Phys.* 1995, 102(3), 1295-305 (Eng). Ab initio computations of the potential energy surface (PES) of the ground electronic state of H₂F⁻ were performed as a function of the stretching F-H₂ (R) and H₂ rotation (θ) coordinates. Min. on the PES correspond to linear H-H-F⁻ structures, while the transition state is T-shaped. The F⁻ to H₂ distance increases in the transition state from 2.07 to 3.10 Å, demonstrating strong coupling between the θ and R degrees of freedom. The vibration-rotation-tunneling spectra are calcd. by diagonalizing the 5 dimensional Hamiltonian matrix that describes free rotation of the triat. (3 coordinates) plus the internal θ and R motions. For total angular momentum $J = 0$, the spacing between levels in the tunneling doublets increases from 0.029 to 6.74 cm⁻¹ as the stretching quantum no. n corresponding to R motion varies from 0 to 5. The splittings increase even more strongly with the bending quantum no. For $J = 1$, each level in the tunneling doublets is further split by Coriolis forces. K-doubling is an order of magnitude smaller than the tunneling splitting. In the sym. isotopomers D₂F⁻ and T₂F⁻, the tunneling splitting drops by 3 and 4 orders of magnitude compared to H₂F⁻, and thus becomes comparable with the K-doubling for $J = 1$. Finally, incoherent tunneling, appropriate to condensed phase environments, of the H₂F⁻ system is also treated.

(meop. paper)

C.A. 1995, 122
N 14

FH₂

1995

Varandas A. J. C.,
Voronin A. I.

поверхн.
потенц.
энергии

Mol. Phys. 1995, 85 (3),
497-526.

● (cell. H₃; III)

F-H₂

2001

134: 198371y Potential Energy Surfaces for F-H₂ and Cl-H₂: Long-Range Interactions and Nonadiabatic Couplings. Aquilanti, Vincenzo; Cavalli, Simonetta; Pirani, Fernando; Volpi, Alessandro; Cappelletti, David (Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, 06123 Perugia, Italy). *J. Phys. Chem. A* 2001, 105(11), 2401-2409 (Eng), American Chemical Society. The intermediate and long-range behavior of the three lowest doublet potential energy surfaces for the F(²P_j)-H₂ and Cl(²P_j)-H₂ systems was studied, using a harmonic expansion of the potential, where the dependence on the relative orientation of the half-filled orbital of the open-shell atom and the mol. axis was given in terms of bipolar spherical harmonics, whereas the coeffs. modulated the effect of the variation of the intermol. distance. The contribution of van der Waals, electrostatic, and charge-transfer interactions to the strength and the intermol. distance dependence of each radial term were derived from previous mol. beam scattering expts. and from correlation formulas. The latter provided the link of these quantities to basic properties of the interacting partners. Besides describing elastic and inelastic channels, these surfaces also provide accurate information on the entrance channel for reactions.

номеч. реф.
мол. пары

(4) 
C..F. 2001, 134, N14.