

NH9

III 2420

1928

I / (NH₃)₂ (NH₄) /

Bartlett J.H., Jr.

Phys. Rev. 1928, 21, 1129

"The positive ray analysis
of ammonia"

C.A., 1930, 4457



J (C.H₄ ; NH₃ ; H₂O ; NH₄ ; NH₂ ; BeH₂) ^{in 2556} 1933

Mulliken R.S.

J. Chem. Physics 1933, 1, 492-503

Electronic structures of polyatomic molecules and valence.

Molecules

R X n.

to

q

C.A., 1933, 4479

1936

NH₂

Neimin H., Terenin A.,

Acta Physicochim. U.R.S.S., 1936,

5, 465.

Соединения NH₂ с ароматическими

WH₂

Szwarc M.

1949

Proc. Roy. Soc. (L), 1949, A198, 267

1950

Chenop

NH₂.

Chauvin H., Leach S.,

C.2., 1950, 231, 1432.

B. change NH₂, fast. to pass. from
 one to other, no group to all.
 Two - three yrs p=0.1, 1.45 sec per yr
 change, calc. as previous times
 must be as unknown constant
 was probably the previous
 primary NH₂

C.A. 45, 1432 e

NH_2

Hochbeck Y.R.,
Herman R.C.

1951

Ind. Eng. Chem., 43, 2739

Спектр углеродородного
пламени от 2000 до
9000 Å.



Herzberg G., Ramsay D.A.,

1952

NH_2

J. Chem. Phys., 1952, 20, 347 (L).

спектр

Спектр поглощения свот. радикала NH_2

поглощ.

α -полосы в газе и в жидкостях $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ и

жидк.

$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$, а также в спектрах разряда газа NH_3

жидк. -

красноватые как полосы NH_2 или как

групповые.

переход между вост. соед. NH_3 . Абсолютная кон-
центрация α -полосы ^(групповые) ~~соединения~~ NH_3 . Это по-
лучено из

решения, что эти красноватые NH_2 -

полосы 4200-8300 Å.

Очевидно, NH_2 -группы

в жидкостях.

Рассуждения спектра

в жидкостях - наличие абсорбирующих групп.

Снегирь

Dyne P.J.,

NH₂

Canad. J. Phys., 1953, 31, 453.

Снегирь поперечный свободный
радикалов, образующийся в электро-
ном разряде.

3K, CN, CF₂, NH₂

NH₂ - волны 3 нм в λ 7906, 8160, 8240 Å.

Рос-раствор в кб.



Phillips

40.17 Herrberg u. Sutton
39.45 O. B. Langswert.

Freyman

1963

физический

Herzberg G., Ramsay D. A.,

NH₂

Disc. Faraday Soc., 1953, 14, 11-16, N 14

Спектр поперечных свободных
радикалов NH₂

1953-11

С помощью импульсной лампы
на 2-мг. решетки сдв. спектр попереч-
ные в обл. 4500-7400 Å, кристаллы
NH₂ (по уровню излучения). Излуче-
ние по лс (15 по лс), но давление не
уменьшено. ● Неотраженная фаза -
мелкими атомами для рассеивания
спектра: [см. на фото]

используя формулы
 $^{14}\text{NH}_2(\text{A})$

7354, 6619,
 6302, 5977,
 5708, 5385,
 5166, 4925,
 4718, 4524

используя формулы 1-й и 2-й лабораторных работ
 для расчета параметров, приведенных
 $K_1 = 6.10^{-5}$ и $K_2/e^2 = 0.6.10^{-5} \text{ см}^2/\text{см}$

γ_1	$1-\rho_1$	γ_2	$1-\rho_2$	γ_3	$1-\rho_3$	
180°	3179	0,0	1075	0,00419	3400	0,00419
150°	3194	0,00033	1070	0,00386	3386	0,00395
120°	3236	0,00118	1056	0,00301	3346	0,00325
90°	3292	0,00227	1038	0,00193	3291	0,00223.

NH₂

Luft N. W.

1953

J. Chem. Phys., 21, 754.

Loose transition states
involving Internal Rotation.

(cm. N₂ NH₂)

139-5282-III

1953

Ramsay D.A.,

Формулы

J. Phys. Chem., 1953, 57, 415.

Спектры

Спектры поглощения свог. радикалов NH
и NH_2 , полученные при флеш-фотолизе
нитрата.

NH

NH_2

Анализ полученных спектров
ИЗГ

(1903)

Higuchi J.,

NH_2

J. Chem. Phys., 1954, 22, 1467 (t) 68

Ниссикае эл. соч. электр. свот. раскраса NH_2

LCAO

В. Ветт и партн. Зенитка и Ландау гипотеза

SCF

реперт. и числ. методом LCAO SCF электр. ро-

раскрас

иона соч. электр. $2B_1$ (очн), $2A_1$, $4A_2$ и $2B_2$ соч.-
электр. рас. упр. $2B_1$ и $2A_1$, бунки и описке

Ландау [Dis. Faraday Soc., 1952, 14, 114] 110 и

155-160° реперт. $2B_1$ и $2A_1$, бунки 1, 8 эл.

Эл. раскраса и числ. метод с электр. раскрасом

529-III

NH_2 (Te)

1955

Higuchi J.

Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, N 4,
238-243 (англ.)

Lower electronic states of the free
 NH_2 radical

Ex., 1956, 120

to

1956

NH_2 .

Kiguchi J.

J. Ch. Phys 24, 13, 535-45.

Электронная структура
 NH , NH_2 , NH_3

Расчет по методу 2CaO-Set

NH_2
 P. Roisy III - 531 1956
 C.R. Acad. Sci (Paris) 243, 18, 1305-7

Анализ полос NH_2

В анализе новое явление между
 4719-6300 Å исследованием законов
 предположения, что полосы
 связаны с гетеронуклеи-
 нными переродами

PA 60
 4992

$2A_1, 2B_1$
 $2B_2 - 2A_1$

1955

NH₂

Proisy P.,

Ann. de physique, 1956, 1, 745.

Анализ неупругого рассеяния

Гравитационное взаимодействие

1956

NH_2

Ramsay, S.A.

Spectrochim. acta, 1956, 8, 286

Инфракрасный спектр и строение
свободного радикала NH_2 .

Сводиз. о ^{всех св-х} даны на симпозиуме

$$A''_{000} = 23,62 \text{ см}^{-1} \quad \nu''_{000}(\text{NH}) = 1,025 \text{ Å}^{\circ}$$

$$B''_{000} = 12,94 \text{ см}^{-1} \quad \angle \text{HNH} = 103^{\circ}$$

$$C''_{000} = 8,36 \text{ см}^{-1}$$

[нече]

NH_2

Ramsay S.A. J.Ch.Ph. 1956, 25, 188

Дифракция света и структура
гидрогена NH_2

CCS-
-533

Найдено для основного состоя-
ния NH_2

$A_{000} = 23,62 \text{ см}^{-1}$; $B_{000} = 12,94 \text{ см}^{-1}$; $C_{000} = 8,19 \text{ см}^{-1}$
 $\lambda_{000} = 1,025 \text{ Å}$  $\text{H-N-H} = 103^\circ$

NH₂

Thresh B.A.

1956

Proc. Roy. Soc. 1956. 235, 143

Обнаружение свободных
радикалов при фотолизе
большой интенсивности
света.

см NH.

WH₂

1956

L. S. Nelson, D. A. Ramsay

J. Ch. Ph. 25, No. 2, 372

Спектры помехи свобод.
радикалов, наблюдаемые при
минимальном давлении.

NH_2

Becker, E. D. и др.

1957

J. Chem. Phys., 26, 145

ИК - спектры промежуточных
продуктов разложения
 HN_3





III - 1188

1957

(интерференция электронных спектров)

Dressler K., Ramsay D.A.,

J. Chem. Phys., 1957, 27, 24, 971-972 (англ.)

Джордж Рамсей в многоароматическом моле-
куле.

Рис. 1959, 11, 97 Ю

NH₂

список 3171

1957

G. Herzberg Dr.

Mem. Soc. Roy. Sci. Lige
1957, 18, 317-418.

Последнее лабораторное исследование
молекулы аммиака с точки зрения
астрономии.

1957

✓
снес

Pannetier G., Guenebaut H.,

NH

C. r. Acad. sci., 1957, 245, 929.

NH₂

О реакции атомистовозрастной
кислоты с атомарным водородом
К исследованию переноса ³П-³Σ
радикала NH. Спектр. мет
 $Q(2,1) = 3077,0 \pm 0,5 \text{ A}$



Результат 10.

NH_2 (- ν)

Proisy P.

C.r.Acad.sci., 1957, 244, N 23,
2784-2785 (опанц.)

Bandes I d et II de de NH_2
observees dans le spectre de l'ammo-
niac

PX., 1957, N 3, 6905

Proisy P.

Оттиск 194

1957

сущ.
NH
NH₂
в.м. с.с. 200 - 5.1. 18. 454.

NH и NH₂ в смеси аммиака

2 моля NH₂ рассматривая
в.м. принадавание NH и NH₂

с. 51

160 33 2



1957

соединения
 NH_2

Ramsay D. A.,

Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, 485.

Электронные спектры многоатом-
ных створчатых радикалов.

Куреновского по сравнению с J. Chem
Phys., 1957, 25, 188

Ramsay D.A.

1957

1138a

NH₂

(Di)

Mem. Soc. Roy. Sci. Liege,
1957, 18,
pp. 471-479

The analysis of the α -Bands
of ammonia . . .

ИИ-2

D. A. Ramsay [от. 1138a] [1957]

Мем. soc. зап. sci. Лиде 18, 411-5.

Анализ 2 новое алифатическое
(француз.)

Вранцаг-анализ 2 новое алифатическое
или новое NH_2 . Из кассовых
мем. итеруми попутенъ след.

СА-51 структурный  парафенил
16043 $\angle \text{NH} = 1.025^\circ$, $\angle \text{HNH} = 103^\circ$.

567-117

NH₂ (J, A. P.)

1958

Foner S.N., Hudson R.L.,
J. Chem. Phys., 1958, 29, II 2,
442-443 (англ.)

Масс-спектрометрическое обнару-
жение триазена и тетразена и изучение
свободных радикалов NH_2 и N_2H_3

РХ., 1959, № 4, 10726

Ротб. О. 9

10 м

NH₂

Foner S. N., Cochran E. L., 1958
Bowers V. A., Jen C. K.

Phys. Rev. Letters 1, 13, 91-2.

Сингловский спектроскопический
спектр NH₂ и ND₂ при T = 9,2°K.
NH₂ и ND₂ были испущены в
лазерной излучающей при
разогреве NH₃ и ND₃

PA 62, 1733
740.

WK₂

Mc Connell H. M.

1408

J. Ch. Ph., 1958, 29, 1422

Родовое бражение в

жидкой среде при 42°K

NH₂ | 1 | G. A. Rople

1958

H. C. Longuet-Higgins

Mol. Phys., 1, 372-83, 1958

Теория Эдварда Реннера
в радикале NH₂.

CA 53: 521

1955 d

(на сер. эмирин. раб. Дреснера и
Рамзи)

$\sqrt{NH_2}$

KNO

OK

NH

спектр

+ 3 крп.

(1958)

Robinson: G. W., McCarty M., Jr.,

Canad. J. Phys., 1958, 36, 1520 (~11)

Спектр пазираване на пер-
хлорен азотен радикал.

К. съобщение за съобщаване
на резултатите (NH_2 , KNO ,
 OK и NH)

X

(NH_2)

HNO

OH

NH

+3 крст.

Robinson G., McCarty M. 1958
Canad. J. Phys., 1958, 36, III, 1590-1591

Синтез радикалов при
замораживании жидкого гелия.

С пом. метода магнитной
избирательной ионизации синтетичес-
кого азота. NH_2 , HNO , OH и NH

6000. 3100 - 7700°.

РШФ, 1958
18, 19060.

1958

спектр

NH_2 .

Robinson G. W., McCarty M., Jr.,

J. Chem. Phys., 1957, 28, 349.

Декоративные спектры сфо-
дированных рафинированных при $40\text{K} - \text{NH}_2$.

~~WH~~
~~WH₂~~
 WH₂

W₂H₃

W₂H₄

WH₃

WH

+ 4

CA 52

W17, 14327g

K. W. Tanner, R. L. King.

1958

Wadsworth 181 863-75

U.K. Smith's photograph album

Reservoirs of Pb, Fe, and CaF₂
 reservoir. from. various sources

Phenyl group in hydrocarbon

Wadsworth NH, NH₂, N₂H₃, N₂H₄ and NH₃

(X)

NH₂

Tanner K. R.; King R. L.

1958

Nature, 1958, 181, 963 (~ 4614)

ИК-спектры свободных радикалов

NH₂: асим. экв. колеб. 3049μ

$K_c = 5,74$; $K_s/e^2 = 0,31 \cdot 10^5$ г/см

деформ. колеб. NH₂ 1060 см^{-1}

($\angle \text{HNH} = 1080$)

$\nu_1 = 3200 \text{ см}^{-1}$

$\nu_2 = 1060 \text{ " (растяг)}$

$\nu_3 = 3280 \text{ "}$

CP-59-2-4410

NH_2

Dressler K., Ramsay S.A.,
Phil. Trans. Roy. Soc. (L.), 1959,
251, 553.

спектр,

м. н.

926
- 526
///

Электронные спектры молекул NH_2 и ND_2 .

Спектр молекулы N^{14}H_2 , N^{15}H_2 и N^{14}D_2 исследован в области 3900-8300 Å на 21-мг. спектрографе - реверсив.

~~12B~~



есть отиск

$$X^2B_1 : A_{000} = 23,728; B_{000} = 12,942; C_{000} = 3,169;$$

$$D_A = 0,0194; D_B = 0,0020; D_C = 0,000;$$

$$A^2A, \Pi_u \quad B_{000} = 3,78; \alpha_1 = 0,12; \alpha_2 = -0,024;$$

$$T_{000} = 10249 \text{ cm}^{-1}.$$

1959

NK₂

Herzberg G.

An. Real Soc. esp. fis y quim,
S.A., 55(a), N546, 179

Espectros de radicales libre

lectes anionica

Wes

Herrberg G.

1939

Angew. Chem., 71, 736

C₃

1

Hertzberg G.

1959

SiC₂

Proc. Chem. Soc., 1959, 116 (англ.)

NH₂

Спектры свободных радикалов

HCN

Кроме NH₂, HNO, ^{NCO, NCS} — это перевод Вейс.

HNO

Анализ спектров NH₂ еще не удалось

CH₃

определить. Новые данные нет.

CH₂

C₂H

NCO

NCS

NH_2 HNO PH_2 III - 1192
 PH_2 NCO OH (в français. по фоданке)
 HCO NH CH сфигурно
 C_2

McLarty M., Robinson G.W.

J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1959, 56, 184
 723-730. Discuss., 73-731.

Ионизационные спектры соединений со-
 борных радикалов, обладающих неболь-
 шими размерами, в замороженных инертных
 газах.

РЖХ, 1960, 24, 95253

Ю

NH₂
спектр

407

Robinson G. W., McCarty M., Jr.,

J. Chem. Phys., 1959, 30, 999.

Уловлено (trapped) ями-
кане NH₂ при 4,2°K.

Два спектра поглощения
получены в смеси аргона
с NH₂ или N₂H₄. Переход

$0v_1' 0 \leftarrow 000 \quad v_2 = 6-16$.

Симметрия $^2A_1, \Pi_u \leftarrow ^2B_1$. Умеренно

слабый. Вывод. Мисс
Дж. Баргунсен H, P, g. v. ~ 1000 см⁻¹!

Взв.		D. A. Ramsay	1959? / 1957
Взв. №		Am. N. Y. Acad. Sci 67, 485-98.	
(NH ₃)	III	Элементарный элемент и его атомный состав радикалов.	
9	ВР-307a	Взв. по смеси NH ₂ , I ₂ , CF ₂ и др. радикалов. Смесью	
СА-51			
Взв. №		FeO и PH ₂ над. в р-р. при нагревании	

Анализ метров при флуориметрии ✓
 HCO , HNO , NH_2 и PH_2 образуются. Малое
 NH_2 и HCO связано с переходом из жидкой
фазы в газовую. В жидкой фазе
преобладают бром. соединения, затем азот
и углерод.

III-202

1959

$\text{NH} (\text{D}_0, \text{I}, \text{H}_\text{F})$

$\text{NH}_3 (\text{D}_0)$

$\text{N}^+\text{H} (\text{A.P.})$

$\text{NH}_2 (\text{D}_0)$

$\text{N}^+ (\text{A.P.})$

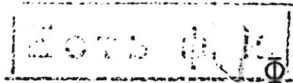
Reed R.I., Snedden W.,

J.Chem.Soc., 1959, Dec., 4132-4133

Потенциал ионизации NH .

РЖХ., 1960, № 14, 55908

Ю



1959

-NH₂

Stewart J. E.,

J. Chem. Phys., 1959, 30, 1259.

Колесаренковские спектры
излучения и вращательная ам-
плитуды амплитуд.

NH_3

Thiel M. V., Pimentel G. C.,

1960

N_2H_2

J. Chem. Phys., 1960, 32, 133

~~QNH₃~~

Исследование с помощью резонанса матрицы: ИК спектры
красношаровых кристаллов
и асимметрической к-ты, II
полосы 1290 и 950 cm^{-1} ассо-
ции с NH_3 и ND_3 соответствен

3962a

Дополнение к NH_3

1960

NH_2

Tsuboi M.

Spectrochim. Acta, 1960, 16, 555

Влияние изгиба NH на колеба-
тельные частоты аммониа и
прессуре частот группы NH_2 .

Частота групп NH_2 в растворе NH_2

HN₂

1961

ЗБ149. Теоретическое вычисление изотропной сверхтонкой структуры в свободных радикалах NH₂. Higuchi Jiro. Theoretical calculation of isotropic hfs of the free NH₂ radical. «J. Chem. Phys.», 1961, 35, № 6, 2270—2271 (англ.)

Методом МО вычислены константы сверхтонкой структуры a_H и a_N неспаренного электрона в NH₂ с ядрами H¹ и N¹⁴. При нахождении волновых функций учитывались следующие электронные конфигурации: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)$, $(1a_1)^2 (2a_1) (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1) (4a_1)$ и $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2) (3a_1)^2 (1b_1) (2b_2)$. В первом порядке теории возмущений найдено, что сверхтонкие расщепления возрастают с увеличением угла HNH', так как увеличивается вероятность нахождения электрона в месте расположения ядер. Для $\angle HNH' = 105^\circ$ $a_H = -16,1$ и $a_N = 29,7$ э. С учетом внутренних оболочек $a_N = 14,7$ э, что удовлетворительно согласуется с эксперим. величиной 10,3 э.

Е. Иванов

X. 1962. 3.

Сродство
к электрону
NH₂.

134 - 1075 - (11)

1961

Determination of electron affinities. III. Amino radical.
F. M. Page (Coll. Advanced Technol., Birmingham, Engl.).
Trans. Faraday Soc. 57, 1254-8(1961); cf. *CA* 55, 20604h.—
The electron affinity of NH₂ was detd. exptl. by the magnetron method, the radicals being prepd. by the pyrolysis of N₂H₄. The value was 33.3 kcal./mole at 1900°K. or 27.6 kcal./mole at 0°K. The measured current of neg. ions from NH₂ corresponded almost to a thermo-neutral overall reaction. The apparent electron affinity of the neg. ions was only 3 kcal./mole. The magnetron technique not only gives electron affinities of radicals, but also provides a new method of general applicability for detg. bond energies.

Victor R. Deitz

C.A. 1962, 5610

10921i-10922f

A
(NH₂)

4Б41. Определение сродства к электрону. Часть III. Амино-радикал. Page F. M. Determination of electron affinities. Part 3. The amino radical. «Trans. Faraday Soc.», 1961, 57, № 8, 1254—1258 (англ.)

Предложенная автором (РЖХим, 1962, 12Б17) магнетронная техника измерения величин электронного сродства (E) использована для определения величины E радикала NH_2 . Радикалы генерировались пиролизом гидразина на проволоке в магнетроне. Полученная величина $E = 33,3 \pm 2$ ккал/моль (1900°K) хорошо согласуется с оценкой $E \approx 28 + 10$ ккал/моль, вытекающей из данных по энергиям решеток щел. амидов. Показано, что магнетронная техника пригодна не только для измерения электронного сродства радикалов, но и дает новый метод определения энергий связей. Для этого необходимо исследовать два случая радикального пиролиза: по слабой связи (гидразин); полная диссоциация) и по сильной связи (аммиак), (частичная диссоциация) и сопоставить их. Сообщение II см. РЖХим, 1963, 1Б31.

В. Быховский

NH_2

(3Б24. Электронные спектры небольших молекул. Walsh A. D. The electronic spectra of small molecules. «Photoelectr. Spectrom. Group Bull.», 1961, № 13, 348—358 (англ.).—Обсуждается интерпретация электронных спектров линейных и изогнутых трехатомных молекул гидридных НАН в рамках одноэлектронного метода МО ЛКАО. Порядок уровней МО и зависимость энергии связи от угла НАН устанавливается на основе двух принципов, первый из которых является определяющим: 1) если примесь АО в гибридной орбите центрального атома увеличивается при уменьшении угла НАН, то энергия связи соответствующей МО уменьшается, и наоборот; 2) энергия связи уменьшается при уменьшении угла НАН, если соответствующая МО является разрыхляющей по отношению к связи Н—Н (т. е. имеет узел между атомами Н), и наоборот. Построенные корреляционные диаграммы для энергий МО в зависимости от угла НАН позволяют удовлетворительно интерпретировать спектры H_2O и NH_2 , обусловленные переходом электронов внутри валентной оболочки этих молекул, изменение формы молекул при возбуждении и распределение интенсивности в колебательной структуре. Порядок изменений энергий МО

1961

х. 1962.3

вс. реб

при увеличении угла НАН от 90° до 180° следующий:
 $a_1 - \sigma_g$ (уменьшается), $b_2 - \sigma_u$ (уменьшается), $a_1 - \pi_u$
 (возрастает), $\underline{b_1} - \pi_u$ (не меняется), $\overline{a_1} - \sigma_g$ (умень-
 шается), $b_2 - \pi_u$ (уменьшается). Е. Никитин

2729-11

.....1962

NH₂ (D)

Clyne M.A.A., Thrush B.A.

Proc.Chem.Soc., 1962, June, 227

(*assumed*)

The dissociation energy of the
NH radical

PX., 1963, 96329

40 M

Eg 69

1962

NH₂

смерь

№ 2 Д368 Д. Кинетическая спектроскопия высокого разрешения свободных радикалов NH₂. Hanes Maurice Henry. High-resolution kinetic spectroscopy of the NH₂ free radical. Doct. diss. Indiana Univ., 1962, 112 pp. Ref. «Dissert. Abstrs», 1962, 23, № 6, 1943 (англ.)

ф. 164. 2А

NH₂

Herzberg G.

I962

1008

Internat. Sympos. Molec Struct. and
Spectrosc. Tokyo, 1962. S. I., s. a,
G3/I-G3/II

Последние работы по спектрам сво-
бодных радикалов.

см. SiC₂

NM_2

Jordan A.C.H., Longuet-Higgins¹⁹⁶²
H.C.

длина
растя

Adv. Phys., 1962, 5, n2, 121.

Физические электронные уровни
радикалов CH , CH_2 , CH_3 ,
 NH , NH_2 , NH , NH_2 и NH_3

X.1964.2

см III CH

1962

NH₂-Kaufman

~~HN-NO₂~~

~~N(NO₂)₂~~

1) Fundamental NH₂ stretching frequencies in amines and amides. P. J. Krueger (Univ. Alberta, Calgary, Can.). *Nature* 194, 107-78(1962). As the electron-withdrawing nature of a substituent increases (2,4,6-trimethylaniline, *o*-toluidine, and 2,6-dimethylaniline) the sp^3/sp^3 character of the amino-group in an aniline series decreases. This is in harmony with calcs. which show an HNH-angle of 109.4° in *p*-phenylenedianiline and a smooth rise to 111.1° in aniline and 113.6° in *p*-nitroaniline. Ortho substitution, in general, leads to angle opening or more extensive sp^2 contribution to the N-bonding orbitals. Where the substituents are 2-NO₂, 2,4-di-NO₂, and 2-CO₂Et, HNH angles of 121.7, 122.6, and 123.6° were calcd. from infrared measurements. Strongly electron-donating substituents drive the amino group fairly completely into a pyramidal NH₂-like structure, whereas strongly electron-withdrawing substituents tend to pull the amino H atoms towards the plane of the aromatic ring, thereby increasing the HNH angle. Ortho substituents involved in strong intramol. H bonding appear to lead to planar mols. in which the HNH angles may exceed 120°.

I. C. Kogon

C.A. 1962-578

9228 et

NH₂

A-86

1962

Ramsay D. A.

Proc. 10th Collog. Spectroscop.

(B₀, z.)

Internat. College Park, 1962,

Washington, 1963, 583-96.

Schiavello M., Volpi G.G., 1962

J. Chem. Phys.,

1962, 37, 1510

4

Esperimento



$\Delta H_f (NH_2r)$

1962

NH_2

Walsh S.D.

инфракрасный
спектр.
(схема)

Advances Mol. Spectrosc. V. 1,
1962, 148.

Электронные спектры
простых молекул.

(см. H_2O) III

1962

NH₂

Culley

Spectrum of the NH₂ radical; its application to cometary spectra. A. Woszczyk (Univ. Liege, Belg.). *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, Collection in-4°* 2(6), 113 pp. (1962). SFTT

C.A. 1963. 59.6
5933h

нежные

NH_2 туг
и-и.

гидролиз
время
где H_2O

и много
кака

^{А.Н}
Coulson C.A. Heilbr, 1962

Disc. Far. Soc 1963, 35,
41.

Угловые коррелиру
сильные взаимодействия
где AtH_2 - тина моча,
примечательное расч

не относит рожки
дурнели.

NH_2

8 Д235. Реакции с радикалом NH_2 . I. Рекомбинация NH_2 при разложении аммония. Hanes Maurice H., Bair Edward J. Reactions of nitrogen-hydrogen radicals. I. NH_2 recombination in the decomposition of ammonia. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 3, 672—676 (англ.)

Описаны фотоэлектрич. измерения поглощения NH_2 как ф-ции времени после окончания импульсного радиочастотного разряда, проходящего через аммоний. Определен верхний предел значения коэф. экстинкции для длины волны $\lambda = 16725,40 \text{ см}^{-1}$. Он оказался равным $(1,02 \pm \pm 0,10) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При соответствующих условиях скорость исчезновения NH_2 пропорциональна 2-й степени конц-ии этого радикала. Представлены аргументы в пользу того, что на 1-й стадии рекомбинация приводит к образованию гидразина. Константа скорости рекомбинации равняется $(2,33 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Найдено, что в пределах изменения давления аммония от 425 до 850 мм рт. ст. эта константа остается постоянной.

ф. 1963. 89

№ 2

1963

Глаухт С. Н.

У. Спир. Рур., 1963, 39, 3141 (VII)

Взаимодействия спин-орбита
в молекулярных радикалах.

NH_2^- ; NH_2

Вор - 5194-III

1963

Hampe F. W.,
Fitzell J. M.

сродство
к цитохому

Trans. Faraday Soc.
1963, 59, 1954-61, N 489

III-3076-1391-9/02-IV

Сродство к цитохому
несомненных морфов
первого периода,
вычисл. сродства!

одноуширого детер-
минанта.



1075-III

NH₂. (E - электрон.сродство) 1963

Page F.M.

Determination of electron
affinities. Part 3. The amino radical.
"Trans.Faraday Soc.", 1961, 57, N 8,
1254-1258 (англ.)

РХ., 1963, 4, Б41

fo M

всё
оно

CH_2 , NH_2 , CH_3 , HCO , HNO , BO_2 ,
 NCO , NaO^+ , NO_3 (energy - ν_i) | 1963

Ramsey D. A., + 104. 1007

Proc. Colloq. Spectros. Intern., 10th
Univ. Maryland, 1962, 583-96 (Pub. 1963)

Optical spectra of gaseous free
radicals.

(0830p) 10 +10 | CA, 1964, 61, 59, 10184 g

1963

NH₂
~~1000~~

А-87
оттиски

Рамзай Д.

Успехи спектроскопии,
Изд. ин. лит., 1963, 11-74.

Спектры свободных мо-
лекулярных радикалов.

Ф. 1963. 120 224.

NH₂

Reeves C. M.

B9P-XI-2237

B9P-2972-III

J. Chem. Phys., 1963, 39, 1, 1-10

Применение функций Гаусса
к расчету волновых ф-ций
небольших молекул. Т. Пред-
варительные исследования.

ф. 1964. 67

NH_2

A-121

1963

Stanton R.E.

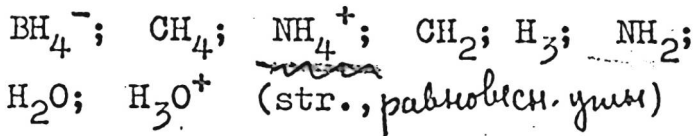
J. Chem Phys. , 1965,
39, N9, 2368-73.

$Do; J;$

4004:

XI-3132

1964



Krauss M.

J.Res.Natl.Bur.Std., 1964, 68A, (6),
635-44

Calculation of the geometrical ...

J

Y

CA, 1965 62, N 12,
B863h

1964

NH₂IV_i)

7 Д107. Соотношение между частотами валентных колебаний связанных N—H в первичных амидах. Ramiah K. Venkata, Chalapathi V. Venkata. A relation between the bonded N—H stretching frequencies of primary amides. «J. Molec. Spectrosc.», 1964, 12, № 3, 300—302 (англ.)

Установлено соотношение между частотами симметричных и антисимметричных валентных колебаний связанных групп NH₂ (ν в см⁻¹) $\nu_s = (0,80 \pm 0,06) (\nu_{as} - 3345) + 3185$. Аналогичное соотношение для свободных групп NH₂ в первичных амидах имеет вид: $\nu_s = (1,12 \pm 0,06) (\nu_{as} - 3530) + 3415$.

ф. 1965 72

1964

NH_2

Salzman J. R., Bair E. J.

J. Chem. Phys., 41, 3654.

Recombination and disproportionation of NH_2 radicals.

1961

Frequencies and intensities of infrared absorption bands of the stretching and deformation vibrations of the NH_2 group in primary amines. M. R. Yagudaev, E. M. Popov, I. P. Yakovlev, and Yu. N. Sheinker. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1964(7), 1189-96(Russ). The vibrational frequencies of methylamine (I) and its D-substituted derivs. were measured and the force consts. of I were calcd. The sym. and asym. stretching vibrations, ν_1 and ν_{10} , resp., are characteristic. The intensity ratio $A_{\nu_1}/A_{\nu_{10}}$ is ~ 0.6 . The frequencies and intensities mentioned served for evaluating the force and electrooptical parameters of the NH_2 group of aliphatic, aromatic, and heterocyclic amines. The electron-donor ring substituents of aniline have no appreciable effect on the NH_2 group; a slight increase of the parameters is observed in the order para- < meta- < ortho-substituted anilines. The substitution of electron acceptors, however, increases the parameters considerably and leads to the disturbance of the additivity of the NH bonds. The parameters are highly solvent sensitive. The values of $\partial\mu_{\text{NH}}/\partial\rho_{\text{NH}}$ and

C.A. 1966. 64. 13
18705h-18706ab

K_{NH} decrease linearly with increasing pK_a values of the anilines. The deformation vibration ν_4 of the NH_2 group in I is not localized in the NH_2 group because of coupling the vibrations in the Me and NH_2 groups. In CD_3NH_2 , however, the vibration is localized; it approaches that of the calcd. value of the fragment $C-NH_2$. It follows that in branched alkyl amines, as well as in aromatic and heterocyclic amines, ν_4 is characteristic of the angular coordinates of the NH_2 group. The intensities A_{ν_4} change in various compds. They are less solvent-sensitive than those of the stretching vibrations.

P. Adamek

1961
 $\text{O}_2, \text{CH}_2, \text{SiH}_2, \text{NH}_2, \text{PH}_2; \text{AsI}_6, \text{AsI}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2, \text{CS}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{ClO}_2, \text{NF}_2, \text{XeF}_2, \text{HCO}, \text{NHO}, \text{HSiCl}, \text{HSiBr}, \text{NH}_3, \text{PF}_3, \text{PCl}_3, \text{HCOH}, \text{CO}_2\text{Cl}, \text{COSCl}, \text{C}_2\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2$ (циркуляр и мон. нот.)

Walsh A. D.
Ann Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc.
London), 1964, 61, 8-26

40

CA66

65 лет
вспрест.

1965

ДН₂
РН₂использование
спин-орбит.
взаимод.

+ 146

ф. 1966.50

5 Д108. Постоянные спин-вращательного взаимодействия в изогнутых молекулах AH_2 , находящихся в дублетных электронных состояниях. Dixon R. N. Spin-rotation interaction constants for bent AH_2 molecules in doublet electronic states. «Molec. Phys.», 1965, 10, № 1, 1—6 (англ.)

Рассматривается зависимость спин-вращательной связи от электронной структуры дублетных состояний изогнутых молекул типа AH_2 , где А — элемент III или V группы периодич. системы. Рассмотрение основывается на теории Ван-Флека. Применение теории к молекуле NH_2 (для которой известны самосогласованные МО ЛКАО) дало очень хорошее согласие с эксперим. значениями спин-вращательного взаимодействия (и g-фак-



тора). Менее точные модели электронной структуры (модель направленных гибридных орбиталей и вытекающая из модели объединенного атома модель чистой прецессии) дают заметно худшие результаты (расхождение с опытом составляет 40—60%). В случае молекулы PH_2 (для которой не рассчитаны самосогласованные МО) эксперим. значения спин-вращательного взаимодействия лежат между значениями, получаемыми из модели направленных гибридных орбиталей и из модели чистой прецессии.

Т. Ребане

1965

XK2

3 Д85. Теория эффекта Реннера в почти линейной молекуле в приложении к NH_2 . Dixon R. N. The Renner effect in a nearly linear molecule, with application to NH_2 . «Molec. Phys.», 1965, 9, № 4, 357—366 (англ.)

Теория эффекта Реннера в линейной трехатомной молекуле уточнена с учетом наличия двух минимумов на потенц. кривых обоих электронных состояний, соответствующих в приближении Борна — Оппенгеймера изогнутой молекуле (и происходящих из двухкратно вырожденного электронного состояния линейной молекулы). Расчет электронно-колебательных состояний произведен путем диагонализации усеченной матрицы гамильтониана на электронно-вычислительной машине. Использовалась гибкая форма потенциалов с двумя ми-

ф. 1966. 3Д

минимумами в виде комбинации квадратичных и гауссовых функций. Приведена диаграмма электронно-колебательных уровней в зависимости от высоты барьера. Теория применена к анализу эксперим. данных о молекуле NH_2 . Сделан вывод о том, что первое возбужденное электронное состояние соответствует «сильному» эффекту Реннера, причем равновесное значение валентного угла составляет $(144 \pm 5)^\circ$, а высота барьера между двумя минимумами равна $(777 \pm 100) \text{ см}^{-1}$. При больших отклонениях от ранее предполагавшейся линейной равновесной конфигурации электронно-колебательные взаимодействия играют малую роль.

Т. Ребане

NH_2

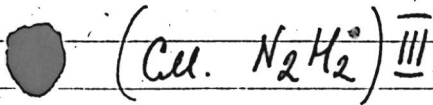
м.-с.

Komann K.H., и др.

1965

Naturwissenschaften,
52, N 1, 12

Трапезумное продукты,
образующиеся в мие-
ли сегмента



NH_2 ; ND_2 Kuchitsu K., - - - 1965
Morino Y.

исследование
ноя. Bull. Chem. Soc. Japan, 38/5,
805-13.

Estimation of anharmonic
potential constants. I. Line-
ar XY_2 molecules.

(con. CO_2)

ВФ-4190-И
И-0614-89

KKZ

1965

6 Д101. О кулоновском интеграле аминогруппы.
Kwiatkowski S. On the core integral for the amino group. «Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. math. astron. et phys.», 1965, 13, № 11—12, 817—822 (англ.; рез. русск.)

Вводится новое приближение для ионизационного потенциала азота в группе $-\text{NH}_2$ и кислорода в группе $-\text{OH}$, который определяется как сумма ионизационного потенциала заместителя и одноцентрового кулоновского интеграла. Новое приближение было применено для проведения вычислений (в рамках метода МО) электронного спектра, а также некоторых свойств основного состояния анилина.

ф. 1966. 67

Cohen-Solal G., Marfaing Y.

Préparation de structures à largeur de bande interdite variable par épitaxie du tellure de mercure sur le tellure de cadmium.

C. r. Acad. sci., 1965, 260, N 15, 4190—4193.

Изготовление полупроводниковых структур с переменной шириной запрещенной зоны методом эпитаксиального роста HgTe на CdTe.

NH₂

видим., УФ,
инф-к-метр

в матрице
см. к-ст.

т-ф.

Вар - 4250 - III

1965

170

7 Д248. ИК-спектр свободного радикала NH₂ в матрицах из Ar, N₂ и CO. Milligan Dolphus E., Jasco Marilyn E. Matrix-isolation infrared spectrum of the free radical NH₂. «J. Chem. Phys.», 1965, 43, № 12, 4487—4493 (англ.)

При 14° К исследованы ИК-спектры поглощения (900÷3600 см⁻¹) радикала NH₂ в матрицах из Ar, N₂ и CO, а также спектры в видимой и УФ-областях NH₂ и NH в матрицах из Ar и N₂. Радикал NH₂ и некоторые его изотопные модификации получены в достаточных для прямого определения количества фотолизом с помощью микроволн. разряда в H₂ или Хе молекул аммиака, изолированных в матрице. ИК-спектры продуктов фотолиза NH₃ в матрице из CO показали высокую концен-цию HCO, что подтверждает факт образования при

ф. 1966. 7Д

СА. 1966. 64. 4. 4449de



фотолизе атомов Н. Основные деформационная и валентная колебательные частоты найдены равными, соответственно: 1499 и 3220 см^{-1} для $^{14}\text{NH}_2$, 1495,5 и 3215 см^{-1} для $^{15}\text{NH}_2$, 1321 см^{-1} для NHD и 1110 см^{-1} для ND_2 . Сложность спектра NH_2 в Ag согласуется с возможностью свободного вращения радикала в инертной матрице. Вычислены силовые константы и значения термодинамич. величин для NH_2 . Делается вывод об относит. неэффективности фотолиза NH_3 , изолированного в матрице. Библ. 26 назв.

С. Бурейко

NH₂

1966

Self-consistent calculation of the proton affinity of the amide ion, NH₂⁻. M. N. Adamov, B. S. Aleksandrov, and I. F. Tupitsyn (Inst. Appl. Chem., Leningrad). *Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk Ukr. SSR* 2(2), 149-53(1966)(Russ). The self-consistent L.C.A.O. method was used to calc. the proton affinity of the NH₂⁻ ion assuming that the valence angle and the N-H bond length are the same as that for NH₃, 106°47' and 1.014 Å., resp. The calcd. value of the energy of the proton affinity is compared with empirical estimates. GLJR

properties
in solution

C.A. 1966-65-6

8024-d

NH_2

XIII-1608

1966

2 Д477. Излучение аммиака, возбужденного лазером на CO_2 . Bordé Christian, Henry Annie, Henry Lucien. Emission du gaz ammoniac excité par le rayonnement d'un laser à gaz carbonique. «C. r. Acad. sci.», 1966, AB262, № 21, B1389—B1390 (франц.)

NH_2

Получено излучение (И) аммиака в области 3800—6900 Å, а также вблизи 3 и 10 м при возбуждении излучением лазера на CO_2 мощностью 150 Вт. В видимой области в И разрешен ряд линий, отнесенных к прогрессии $(0, \nu_2', 0 \leftarrow 0, 0, 0)$ радикала NH_2 с $\nu_2' = 7, 8, 9, 10$. При наличии следов ртути в аммиаке в спектре И наблюдаются линии Hg 5460,74; 4358,34 и 4046,56 Å, обусловленные переходами из состояния 7^3S с энергией

ф. 1967. 20

7,8 эв. Видимое И в аммиаке появляется при давлении газа порядка 120 мм рт. ст.; его интенсивность усиливается при увеличении давления и мощности лазера. Пороговое значение мощности, при котором возникает свечение аммиака, ~ 40 вт на линии Р (20) в излучении лазера. При импульсном режиме работы лазера наблюдается запаздывание люминесценции аммиака, составляющее величину порядка 100 мсек. при давлении газа в 1 атм.

А. Макушенко.

1966

НН₂

1 Д196. Эмиссионные спектры при разложении аммиака в разряде. Carbaugh D. C., Marchello J. M. Emission spectra during glow-discharge decomposition of ammonia. «J. Opt. Soc. America», 1966, 56, № 6, 836—837 (англ.)

См. п. р.

Изучен спектр испускания ($300 \div 7000 \text{ \AA}$) продуктов разложения NH_3 в разряде перемен. тока при давлениях 1,7 и 3,4 мм рт. ст. Из рассмотрения интенсивностей эмиссионных линий атомарного водорода и радикала NH_2 , полученных в разряде, определены концентрации радикалов и картина возбужденных уровней. Представлена зависимость интенсивностей трех линий NH_2 и бальмеровских линий $\text{H}\beta$ и $\text{H}\gamma$ водорода (других бальмеровских линий не наблюдалось) от времени жизни; рассчитаны силы ли-

ср. 1966. 120

ний и заселенности для нескольких уровней водорода. Обнаружена инверсия заселенности между четвертым и пятым электронными уровнями атомарного водорода, полученного в разряде NH_3 , отсутствующая при пропускании разряда через чистый водород. Сделан вывод, что инверсия даже выше требуемой для действия лазера.

С. Бурейко

NH_2

(+)

Ghosh P. K., Bairi S. J., 1966.

J. Chem. Phys., 1966, 45(12), 4728-41

Reactions of nitrogen-hydrogen radicals. V. Decomposition of hydrazine by hydrogen atoms.

Иссл. по химии. совр. хим. реакция NH_2 с
это маркет Н.

Ионизация связана с NH_2 радикалом,
образующимся в рез. след. процессе
 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2 (^2\text{A}_1^*)$

Корреляция. предел соств. 50,7 ккал,
 30 ккал за NH_2 значение
 соств. с группой ΔH фактически.

NH_2

(сер. 4)

Кв. мех.
расчет

Pople J.A., Segal G.A. 1966

J. Chem. Phys., 1966, 44,
N 9, 3289-3296.

сер. ВМЗ; III

1966

NH₂

24121d Reactions of nitrogen-hydrogen radicals. II. Decomposition of hydrazine by hydrogen atoms. Pradip K. Ghosh and Edward J. Bair; (Indiana Univ., Bloomington). *J. Chem. Phys.* 45(12), 4738-41(1966)(Eng); cf. CA 58, 6203c. The luminescent reaction of hydrazine with at. H was studied in flowing gas systems. The emission is due to NH₂ radicals, apparently produced by the process $N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2(^2A_1)^*$. Estimates of the emission quantum yield show that this is a relatively minor process. Accepting the conclusion of Schiavello and Volpi (CA 57, 14474b) that the major decomposition process is $N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2$ with a rate $3.5 \times 10^8 \exp(-2000/RT)$ l./mole-sec., the temp. dependence of the emission intensity is interpreted in terms of these competing processes

C:A. 1967. 66.6

to give a rate $1.2 \times 10^5 \exp(-2600/RT)$ l./mole-sec. for the emission reaction. The emission spectrum has a short-wavelength limit corresponding to 50.7 kcal., yielding a value for the heat of formation of NH_2 consistent with other detns. The absorption spectrum shows an unexpectedly high concn. of NH_2 radicals in the reaction zone. This is consistent with the other known facts if the process, $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow 2\text{NH}_2$, becomes important when the $[\text{H}]/[\text{N}_2\text{H}_4]$ ratio is large.

RCJQ

NH_2

Trinajstić N. 1966

Croat. Chem. Acta, 38, 287.

Equivalent orbitals of NH ,
 NH_2 , and NH_3 .

(see NH)

BH_2 , CH_2 , NH_2 , PH_2 $\bar{v}$ 6135 1966
(электронные спектры)

Walsh A.D.,
Annu. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc.
London), 1966, 63, 44-61

в б-б-б-б-б-б
в б-б-б-б-б-б

lo. (сп) 613

ca 68

1967

НК₂импульс-
ный
фотолиз

1/9 Д662. Установка импульсного фотолиза для спектроскопических исследований. Dalal N. S., Krishnamachari S. L. N. G. Flash photolysis unit for spectroscopic studies. «Govt India Atomic Energy Commiss. (Rept)», 1967, N B. A. R. S.—296, 15pp., ill. (англ.)

Описывается установка импульсного фотолиза для исследования спектров поглощения промежуточных продуктов в газовой фазе. Принцип метода состоит в получении под действием мощных однократных световых импульсов короткоживущих лабильных состояний (радикалов) и регистрации их спектров поглощения. Приводится конструкция импульсных ламп: фотолизирующая лампа (разрядный промежуток 30 см, рабочий газ аргон, $p = 40$ мм рт. ст.); фотографирующая (зондирующая) лампа-капилляр (рабочий газ ксенон, $p = 10-15$ мм рт. ст.);

ф. 1968. 9А

лампы подсоединены к вакуумной системе. Длительность светового импульса для фотолизирующей лампы $\tau_{1/e} = 35-75$ мсек., для фотографич. лампы $\tau_{1/e} = 15-35$ мсек. В работе используется многоходовая кювета, допускающая восьмикратное прохождение измерительного света.

Спектры продуктов фотолиза фотографируют на спектрографе с задержкой от 10 мсек. до 50 мсек. к моменту фотолизирующей вспышки. В качестве иллюстрации работы установки приведены спектры поглощения радикала NH_2 , полученные фотолизом NH_3 .

А. К. Чибисов

NH₂

Dixon R. N.

1947

Molec. Phys., 12, 1, 83-90.

Приближенные расчеты по
методу возмущений орбит
с самосогласованием для
электронных состояний
валентных оболочек.
(см. СН)

NM_2

(A)

$[\text{cyc.}(\text{CH}_3)_2\text{N}]$
 T

1967

Fisher I.P., Henderson &

U.S. Clearinghouse Fed.
Sci. Tech. Inform., 1967,
AD - 667033, 16 pp.

Ionization potential and
heat of formation of
the $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ radical
by mass spectrometry

NH₂

C₂H₂

HCHO

(Chemical structure of HCHO in the excited state, showing a pyramidal geometry with a lone pair on the oxygen atom.)

(+ 2e⁻)

C.A. 1968.69.4

XIII - 302

1967

(14444j) High resolution electronic spectra of polyatomic molecules. Innes, X. (Vanderbilt Univ., Nashville, Tenn.). *Proc. Int. Conf. Spectrosc., 1st, Bombay 1967*, 1, 219-21 (Eng). The use of rotational structure and the Franck-Condon principle in the characterization of electronic states of nonlinear, polyat. mols., such as NH₂, C₂H₂, HCHO, was described. The low and high resolu. spectra of HCHO vapor were discussed. HCHO in the excited state, unlike the ground state, is pyramidal. The spectra of s-tetrazine and pyrazine were examd. at 5000 and 3000 A., resp. The simple Franck-Condon envelopes in each case showed that the mol. retains its symmetry (D_{2h}) in the excited state. By the use of isotopic substitution of N and H, it was possible to obtain enough rotational consts. to det. the coordinates of atoms in each electronic state. BWJN

ⓧ

[BSP - M 2569. IV]

1917

54

NH₂

Johns J. W. C.

Canad. J. Phys., 45, n 8, 2639.

Квазилинейные эффекты
в меморных и простых не-
линейных молекулах.



(См. МСН)

NH_2

Окаве Н., Ленки М. 1967
J. Chem. Phys.
47, N12, 5241

Ротационное NH_3
в вакуумной УФ-обла-
сти.

(см. NH_3) III

Chem. Soc. (X_2O , X_2S , X_2Se , SO_2 , NO_2
 ClO_2 , NX_2 , PX_3 , AsX_3 , SeX_3 , $2ye$ 1967
 $X = H, D, T$) SI 2364

Strey G., J. Molec. Spectrosc.,
1964, 24, N1, 87-99

Extremal properties of force
constants. Part I.

PERBIS. G. H. (P)

6 aug 1967

8 Д146. Асимметричный волчок в электронной спектроскопии. Эффекты центробежного искажения и взаимодействия электронных спинов в спектрах NH_2 и CH_2 . D u x b u r y G. The asymmetric rotor in electronic spectroscopy. Centrifugal distortion and electron spin coupling effects in the spectra of NH_2 and CH_2 . «J. Molec. Spectrosc.», 1968, 25, № 1, 1—11 (англ.)

Выполнен анализ эксперим. данных об электронно-колебательно-вращательных спектрах радикалов NH_2 и CH_2 с учетом поправок центробежного искажения и спин-вращательного взаимодействия. Методом наименьших квадратов определены значения вращательных постоянных $A(000) = 23,692 \pm 0,004 \text{ см}^{-1}$ ($20,114 \pm 0,008$), $B(000) = 12,939 \pm 0,004$ ($11,192 \pm 0,006$) и $C(000) = 8,181 \pm 0,004$ ($7,070 \pm 0,004$) основного колебательного состояния (000) электронного уровня $\tilde{X}^2B_1$ радикала NH_2

оп. 1968. 8Д

и уровня $\tilde{a}^1A_1$ радикала CH_2 (цифры в скобках), четырех независимых постоянных центробежного искажения $\tau_{aaaa} = -0,0744 \pm 0,0011$ ($-0,0466 \pm 0,0022$), $\tau_{bbbb} = -0,0060 \pm 0,0002$ ($-0,0060 \pm 0,0004$), $\tau_{aabb} = 0,0156 \pm 0,0011$ ($0,0150 \pm 0,0022$), $\tau_{abab} = -0,0035 \pm 0,0006 \times$
 $\times (-0,0021 \pm 0,0010)$ и значений диагональных компонент тензора спин-вращательного взаимодействия $\epsilon_{aa} = -0,292 \pm 0,007$, $\epsilon_{bb} = -0,054 \pm 0,007$ и $\epsilon_{cc} = -0,001 \pm 0,007 \text{ см}^{-1}$ для уровня $\tilde{X}^2B_1$ радикала NH_2 . Отмечено возмущение колебательно-вращательных состояний уровня $\tilde{a}^1A_1$ радикала CH_2 колебательно-вращательными состояниями уровня $\tilde{X}^3 \sum_g^-$.

М. Р. Алиев

1968

B-9-XII-1739

44378n Asymmetric rotor in electronic spectroscopy: centrifugal distortion and electron spin coupling effects in the spectra of NH_2 and CH_2 . G. Duxbury (Univ. Sheffield, Engl.). *J. Mol. Spectrosc.* 25(1), 1-11(1968)(Eng). Centrifugal distortion consts. and three spin-rotation interaction consts. of NH_2 , $\tilde{X}$, 2B_1 are derived from the data of Dressler and Ramsay. The values of the spin-rotation consts. are $\epsilon_{aa} = -0.292 \pm 0.007 \text{ cm.}^{-1}$, $\epsilon_{bb} = -0.054 \pm 0.007 \text{ cm.}^{-1}$, and $\epsilon_{cc} = -0.001 \pm 0.007 \text{ cm.}^{-1}$, showing an asymmetry effect in the spin splitting, and are in good agreement with those predicted by Dixon on the basis of a single electron configuration wave function. The energy levels of the $\tilde{a}$, 1A_1 state of CH_2 calcd. with revised parameters are used as evidence that the $\tilde{a}$, 1A_1 state is perturbed by the $\tilde{X}$, $^3\Sigma_g^-$ state and an est. of the sepn. is given. 18 references. RCKP

C.A. 1968. 66. 10



NH₂

Gordon M.S.
et al

1968

раств.
раств.
в. в. в.

"J. Chem. Phys."
1968, 49, N 10, 4643-50.

• (see CH₂, III)

1968

SH₂

vi

(15472z) Molecular dynamics study by the neutron inelastic scattering method. V. Thiourea. Comment. Trevino, Samuel F. (Picatinny Arsenal, Dover, N.J.). *Physica* 1968, 40(1), 160 (Eng). The work of A. Bajorek, *et al.* (1967) on inelastic neutron scattering by thiourea at -160° is discussed. The assignment of the 637-cm^{-1} vibration should be changed to an NH_2 wag. The assignment of the 5 neutron bands would thus be: 443.6 cm^{-1} , NH_2 torsion; 521 cm^{-1} , NH_2 torsion; 637 cm^{-1} , NH_2 wag; 790 cm^{-1} , NH_2 wag; and 1104 cm^{-1} , NH_2 wag.

JDJN

C.A. 1969.70.4

1969

NH₃

2

9 Б1036. Тепловые реакции ионов O_2^+ и O^- в газообразном аммиаке. Bohme D. K., Fehsenfeld F. C. Thermal reactions of O_2^+ and O^- ions in gaseous ammonia. «Canad. J. Chem.», 1969, 47, № 14, 2715—2717 (англ.)

По методике исследования послесвечения потока газа установлены типы р-ций и скорости р-ций ионов O_2^+ и O^- с NH_3 при 21,4°. Послесвечение наблюдалось в чистом кислороде и в смеси гелия с кислородом. Имеют место четыре типа реакции: $O_2^+ + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + O_2$; $NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$; $NH_4^+ + NH_3 + O_2 \rightarrow NH_4^+ \cdot NH_3 + O_2$; $O^- + NH_3 \rightarrow OH^- + NH_2$. Скорости р-ций (10^{-9} см³/сек) равны соответственно: 2,6; 1,6; 1,8; 1,2. Перенос заряда осуществляется в ходе первой р-ции. В третьей р-ции образуются кластерные ионы. Возникающие в ходе четвертой реакции ионы гидроксила не реагируют с молекулами аммиака, из чего следует, что сродство к электрону молекулы NH_2 может быть меньше 1,10 эв. С. Ф. Шушурин

Сродство к
электрону

X. 1970. 9

NH_2

ν_i

У. 1970. 7

1969

117 Б259. О характеристических колебаниях группы NH_2 . Cain B. R., Freeman J. M., Henshall T. On the characteristic vibrations of the NH_2 group. «Canad. J. Chem.», 1969, 47, № 16, 2947—2952 (англ.)

Методом групповых колебаний выполнен анализ норм. колебаний группы $\text{R}-\text{NH}_2$. Выведены ф-лы для кинематич. коэф. Использовано модифицированное валентное силовое поле. Путем разделения высоких и низких частот получены ф-лы, связывающие частоты колебаний группы NH_2 с силовыми постоянными $\text{R}-\text{NH}_2$. Результаты применены к расчету частот метиламина. Выполнен также точный расчет частот метиламина и показано, что частоты группы NH_2 , вычисленные точно и приближенно, отличаются незначительно.

М. Р. Алиев

+2



1969

 CH_3NH_2 ν

55124q Characteristic vibrations of the NH_2 group. Cain, B. R.; Freeman, Joan M.; Henshall, Thomas (Univ. Salford, Salford, Engl.). *Can. J. Chem.* 1969, 47(16), 2947-52 (Eng). The group frequency factorization procedure developed by King and Crawford for the redn. in size of a vibrational secular determinant, by factorizing from it those frequencies that are characteristic of a constituent group, and subsequently extended by the authors has now been successfully applied to NH_2 group vibrations. The method is exemplified by the skeletal vibrations of methylamine, for which satisfactory results are obtained on factorization from the secular determinant of frequencies that are characteristic of both NH_2 and Me groups. RCCM

+2

C.A. 1969. 71. 12



NH₂

NHD

ЭПР спектр
в магните

1969

118223u Reinterpretation of the ESR spectrum of NH₂, NHD, and ND₂ in argon at 4°K. Cochran, Edward L.; Adrian, Frank J.; Bowers, Vernon A. (Johns Hopkins Univ., Silver Spring, Md.). *J. Chem. Phys.* 1969, 51(6), 2759-61 (Eng). A more highly resolved ESR spectrum than previously reported (S. N. Foner, *et al.*, 1958) was recorded of the uv photolysis products of partially deuterated NH₃ in Ar at 4.2°K. Strong sharp lines assumed to be the center lines of N hyperfine splitting (hfs) multiplets ($M_n = 0$) for which the N hfs = 0 and broad weak lines assumed to be the outer lines of N hfs multiplets ($M_n = \pm 1$) were observed. The reassignment of signals in the spectrum is shown and removes the apparent isotope shift in the N hfs const.

FBJN

41

X

C.A. 1969. H. 24

1969

 NH_2

(A)

102233C Electron affinity and dipole moment of C_{2v} molecules (NH_2 , H_2S). Phillips, Alfred, Jr. (Howard Univ., Washington, D.C.). 1969, 105 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 70-2003. From *Diss. Abstr. Int. B* 1970, 30(8), 3814-15. SNDC

+1



C. II. 1970. 13.20

NH₂

Ehrenson S.

1969

JACS,

91, N14, 3693

об.-мех.
расчет

(Cu. Vett₂)III

nitramide (vi, u.n).

1969

Puranik P.G., Sizeteshmukh L.
Indian J. Pure and Appl. Phys.,
1969, 7, 712, 730-732 (corr.).

Potential constants and mean
amplitudes of vibration of nitrami-
de.

Pu Xue, 1970, 13589

1970

NH₂Кв.-мех.
расчет

1 Д191. Неэмпирические расчеты неограниченным методом Хартри—Фока. II. Радикал NH₂. Claxton T. A. Ab initio UHF calculations. Part 2. The NH₂ radical. «Trans. Faraday Soc.», 1970, 66, № 571, Part 7, 1537—1539 (англ.)

Неограниченным методом Хартри—Фока в миним. базисе АО ССП, выраженных в виде линейных комбинаций гауссовых ф-ций (9 типа *s* и 5 типа *p*), осуществлен расчет NH₂ с оптимизацией угла HNH (105°) и экспоненты атома Н (1,35). Вычисленные константы сверхтонкого взаимодействия $a_H = -22,33$, $a_N = 8,46$ гс, хорошо согласуются с эксперим. данными. Ч. I см. РЖФиз, 1970, 8Д147. А. П. Клягина

9. 1971. 12

NH₂

1970

M. N. =

ub. res.
purer

(80595f) Ab initio UHF [unrestricted Hartree-Fock] calculations. 2. NH₂ radical. Claxton, Thomas A. (Dep. Chem., Univ. Leicester, Leicester, Engl.). *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66(7), 1537-9 (Eng). Calcns. for NH₂ by using a minimal basis set of SCF AO, expressed as a linear combination of gaussian orbitals, are optimized by detg. the theoretical bond angle (105°) and H AO exponent (1.35). After this partial optimization the calcd. hyperfine coupling consts. are: $a_H = -22.33$; $a_N = 8.46$ G, in excellent agreement with expt. RCTD

C.A. 1970.73.16

NH₂

оттиск А. 1655 1970

обзор

Milligan W. E. et. al.

Phys Chem 1970, 4, 193-

231 (см.)

Спектры радикалов...

NH₂
cu no ob.

Boyd R. F.,
Whitehead U.S.

1971

J. Chem. Soc.,

1941, ~~22~~, A, 22, 3549

(C. B. H.) III

Сравнение орбит. Пертой и второй
потенциальных энергий (2V)
Система параметров.

М-но	Орбит.	I	II	III	IV	Энер.
NH ₂	b ₁	12.71	11.46	12.92	11.70	11.4
	a ₁	13.58	12.74	15.39	14.05	
	b ₂	14.35	13.32	13.69	13.20	
	a ₂	28.55	29.11	24.52	24.85	

NH₂

XIII - 1956

1971

4 Д141. Расщепление между электронными состояниями 2B_1 и 2A_1 радикала NH₂. Bender Charles F., Schaefer Henry F., III. Electronic splitting between the 2B_1 and 2A_1 states of the NH₂ radical. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 10, 4798—4803 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО с ограниченным учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) в расширенном базисе объединенных гауссовых ф-ций рассчитано основное 2B_1 - и первое возбужденное 2A_1 -состояния радикала NH₂. Расчет КВ выполнен в рамках предложенной ранее процедуры итерационных натуральных орбиталей (РЖФиз, 1970, 2Д135). В КВ учтены только конфигурации, содержащие не более 1 МО, лежащей выше валентных МО, а из вырожденных по спину состояний одной и той же конфигурации отбирались те, которые

Угол.
Сир.

ор. 1972. 42

взаимодействуют с основной конфигурацией ССП. Рассчитанные геометрич. параметры $\theta=105,4^\circ$, $r=1,019$ Å (ССП), $\theta=102,7^\circ$, $r=1,055$ Å (ССП+КВ) для состояния 2B_1 и $\theta=141,9^\circ$, $r=0,997$ Å (ССП), $\theta=144,7^\circ$, $r=1,010$ Å (ССП+КВ) для состояния 2A_1 согласуются с эксперим. значениями, $\theta=103,3 \pm 0,5^\circ$, $r=1,024 \pm 0,005$ Å; $\theta=144 \pm \pm 5^\circ$, $r=0,97 \div 1,00$ Å. Разница между энергией линейной структуры и энергией равновесной конформации в возбужденном состоянии 2A_1 найдена равной 1370 см^{-1} .

(ССП), 1030 см^{-1} (ССП+КВ), эксперим. значение — $770 \pm 100 \text{ см}^{-1}$. Расщепление уровней составило 12800 см^{-1} (ССП), 14500 см^{-1} (ССП+КВ), эксперимент — 11000 см^{-1} .

NH_2

XIII - 1956

1971

расчет!

М. И. Б. И.
Мол.

стр-ра
сим. мол

9 Б18. Электронное расщепление между состояниями 2B_1 и 2A_1 радикала NH_2 . Bender Charles F., Schaefer Henry F., III. Electronic splitting between the 2B_1 and 2A_1 states of the NH_2 radical. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 10, 4798—4803 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО без учета и с учетом конфигурац. взаимодействия (с включением конфигураций, содержащих не более одной спин-орбитали сверх валентной оболочки и в рамках процедуры итерационных натуральных орбиталей, ИНО) рассчитано основное (2B_1) и первое возбужденное (2A_1) состояния радикала NH_2

РЖХ, 1972, 29

в базисе объединенных гауссовских функций с добавлением функций поляризации d -АО на N и p -АО на H. Получены след. оптим. геометрич. параметры в методе ССП и ИНО: 2B_1 , $\angle HNH(\theta)$: $105,4^\circ$ и $102,7^\circ$, r_{NH} : 1,019 и 1,055 Å; 2A_1 , θ : $141,9^\circ$ и $144,7^\circ$, r : 0,997, 1,010 Å, с расщеплением ${}^2B_1 - {}^2A_1$ 12 800 и 14 500 см^{-1} и барьером перехода из угловой формы в линейную для состояния 2A_1 1370 и 1030 см^{-1} . Вычисленные значения силовых констант соответствуют эксперим. оценкам.

А. П. Клягина

(N-H) ракурса
NH₂

сфукт
нарам.

раарен

C.A. 144125.2V

XIII-1956

1971

(145735b) Electronic splitting between the 2B_1 and 2A_1 states of the amino radical. Bender, Charles F.; Schaefer, Henry F., III (Lawrence Radiat. Lab., Univ. California, Livermore, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1971, 55(10), 4798-803 (Eng). Theoretical calcs. are reported for the ground and 1st excited states

of NH₂. A contracted Gaussian basis of 4s, 2p, and 1d functions is centered on the N atom, while for H 2s and 1p functions are used. Both self-consistent-field (SCF) and multiconfiguration 1st-order wave-functions have been computed, the latter using the iterative natural-orbital method. The new theoretical ideas were tested and found useful: (a) Bunge's partitioning of degenerate spaces and (b) a procedure for generating uniform sets of starting orbitals for multiconfiguration calcs. For the 2B_1 state the SCF, configuration interaction (CI), and exptl. geometries are $\theta = 105.4^\circ$, $r = 1.019$ Å; $\theta = 102.7^\circ$, $r = 1.055$ Å; $\theta = 103.3 \pm 0.5$, $r = 1.024 \pm 0.005$ Å. The analogous results for the 2A_1 state are $\theta = 141.9^\circ$, $r = 0.997$ Å; $\theta = 144.7^\circ$, $r = 1.010$ Å; $\theta = 144 \pm 5$, $r = 0.97-1.00$ Å. For the upper 2A_1 state the barrier to linearity is 1370 cm⁻¹ in the SCF approxn., 1030 cm⁻¹ from the correlated wavefunctions, and 770 ± 100 cm⁻¹ exptl. The 2B_1 - 2A_1 splitting T_e is predicted to be 12,800 cm⁻¹ (SCF) and 14,500 cm⁻¹ (CI), whereas the exptl. value is thought to be $\sim 11,000$ cm⁻¹. Potential curves are shown and electronic structure considerations discussed.

NH₂

XIII - Feb

1971

130571a, Molecular orbital study of NH₂, NO₂, and NF₂.
DelBene, Janet (Dep. Chem., Youngstown State Univ., Youngs-
town, Ohio). *J. Chem. Phys.* 1971, 54(8), 3487-90 (Eng). The
orthogonality constrained basis set expansion method was used to
det. SCF wavefunctions for ground and lower excited doublet
states of NH₂, NO₂, and NF₂. The calcs. on NO₂ and NF₂ were
performed by using a minimal basis set, and both minimal and
extended bases were used in the study of NH₂. Geometries and
dipole moments of the various states were obtained and found to
be in good agreement with available exptl. data. Calcd. vertical
and 0-0 transition energies in these systems were also found to
approximate the exptl. detd. excitation energies. RCJQ

+2

C.A. 1971 24.24



NH₂

XIII-764

1977

во в.
сгр-ра

21 Б28. Исследование молекулярных орбит NH₂, NO₂ и NF₂. Del Bene Janet E. Molecular orbital study of NH₂, NO₂, and NF₂. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, № 8, 3487—3490 (англ.)

С помощью предложенного варианта метода МО ЛКАО ССП с однопредетерминантной функцией, включающей N МО, занятых двумя электронами и одну МО с одним электроном с разложением базисного набора, ограниченным ортогональностью (см. РЖХим, 1970, 9Б16) проведен расчет систем с дублетным основным состоянием: NH₂, NO₂ и NF₂ для основного и нек-рых возбужденных состояний с варьированием по длинам связей и валентному углу. Для NO₂ и NF₂ использовался миним. базисный набор в виде 3 ГФ на АО с одинаковыми экспонентами для 2s- и 2p-АО, для NH₂, кроме того, расши-



X. 1977. 21

ренный набор по 4 ГФ, разделенных для валентных АО на две группы — внешнюю и внутреннюю ($3+1$ ГФ) с оптимизацией по энергиям атомов. Для NH_2 основной конфигурацией является $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1 3a_1^2 {}^2B_1$, а в состоянии 2A_1 электрон с $3a_1$ перешел на $1b_1$; вычисленные расстояния в миним. базисе 1,06 и 1,02 А, углы 100° и 131° , разность энергий ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_1$ 2,09 эв; в расширенном базисе, соотв., 1,01 и 0,98 А, 108° и 144° и 1,13 эв, дипольный момент меняется при расширении базиса от 1,77 до 2,40 D в основном и от 0,84 до 0,97 D в возбужденном состоянии, причем показано, что отличия связаны не просто с увеличением числа ГФ, а с их делением на группы. Для NO_2 основной конфигурацией является $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 2b_2^2 3b_2^2 1a_2^2 4a_1 {}^2A_1$, затем идет терм 2A_2 с верхними МО $3b_2^2 1a_2^2 4a_1^2$ и ${}^2B_2 \dots 3b_2 1a_2^2 4a_1^2$. В перечисленных термах найдены расстояния 1,24; 1,30 и 1,30 А, углы 132° , 116° и 95° , дипольные моменты 0,19; 0,56 и 0,37 D, энергии возбуждения в 2A_2 0,37 и в 2B_2 0,86 эв. В NF_2 основной конфигурацией является $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 2b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 1a_2^2 3b_2^2 4a_1^2 2b_1 {}^2B_1$ с валентным углом 102° и расстоянием 1,35 А, в возбужденном состоянии 2A_1 электрон с $4a_1$ переходит на $2b_1$, угол 120° , расстояние N—F 1,37 А, дипольные моменты 0,49 и 0,39 D, энергия возбуждения 3,81 эв.

М. Дяткина

NH₂

[A-2546]

1971

Gimarc

B. M.

обзор

J. Amer. Chem. Soc.
1971, 93, 13, 593-9

мол.

структур.

(см. NH₃, III)

NH₂

Hansen K-H.

1941

Frenkel E.

paciem
bp-3056-IX

Theor. chim. acta 1941,
22, no. 2, 105-112



(Cer. BeH₂)III

NH₂

Om. 18105

1971

Мерцберг Г.,
Spectroscopic Studies of
molecular structure,
Нобел Лектура, December
11, 1971. ●

смыкнута

100, 1000. $\text{CH}, \text{CH}^+, \text{CH}_2, \text{CH}_2^+, \text{CH}_3, \text{CH}_3^+$
 1000. $\text{CH}_4; \text{CH}_4^+, \text{CH}_5; \text{CH}_5^+, \text{NH}, \text{NH}^+$
 1000. $\text{NH}_2; \text{NH}_2^+; \text{NH}_3; \text{NH}_3^+;$
 $\text{NH}_4; \text{NH}_4^+; \text{OH}, \text{OH}^+, \text{OH}_2; \text{OH}_2^+;$
 $\text{OH}_3; \text{OH}_3^+; \text{FH}, \text{FH}^+, \text{FH}_2$
 Lathan W.A., Mehre W.J., Curtiss L.A.
 Pople J.A.
 J. Amer. Chem. Soc.; 1971, 93, N24,
 6377-87.

60

PX72

NH₂ пагукал

1971

19984q Formation of NH₂ radical in a γ -irradiated frozen aqueous azide system. Moorthy, P. N.; Rao, K. N.; Shankar, J. (Chem. Div., Bhabha At. Res. Cent., Trombay, India). *Nature (London), Phys. Sci.* 1971, 234(44), 17-18 (Eng). The NH₂ radical was obsd. in the ESR spectrum of γ -irradiated 0.5M aq. NaN₃ at $\geq -196^\circ$.

γ -пагукас.

C. A. 1972. 46. 4

XIII - 2211

1972

CH_2 , NH_2 , BH_2 (кв. мех. пары)

Brus L. E.,

J. Chem. Phys., 1972, 57, 148,
3167-74

NH₂
OH
SH

расчет

X. 1982

1872

17 Б42. Константы изотропного сверхтонкого расщепления в радикалах NH₂, OH и SH. Bendazzoli G. L., Bernardi F., Palmieri P. Isotropic hyperfine coupling constants for NH₂, OH and SH radicals. «Mol. Phys.», 1972, 23, № 1, 193—196 (англ.)

На примере расчета констант изотропной СТС в NH₂, OH и SH обсуждена адекватность методов расчета и выбора базисных АО в расчетах констант СТС в радикалах. Исследованы неограниченный метод Хартри — Фока (НХФ) с аннигиляцией квартетной компоненты и ограниченный метод Хартри — Фока с конфигурац. взаимодействием (ХФ — КВ). В рамках этих методов сопоставлены три способа выбора базисных АО: 1) имитация миним. базиса АО слейтеровского типа Клемента и Раймонди с представлением каждой АО в виде линейной комбинации 4-х гауссовских функций, 2) имп-

(+2) A

17

тация двухэкспонентного базиса Клементи с аналогичным представлением АО, 3) стандартный базис сгруппированных гауссовских функций, предложенный Вейром (см. РЖХим, 1969, 11Б15). В расчётах методом НХФ радикалов ОН и SH, в к-рых орбитальное состояние неспаренного электрона дважды вырождено, применен метод средней энергии конфигурации, обобщенный авторами на случай метода НХФ. Найдено, что базисный набор (1) приводит к правильному знаку и порядку величины констант СТС от протонов a_H и к неудовлетворительным результатам для констант СТС от ядер тяжелых атомов, базисный набор (2) приводит к хорошему согласию с эксперим. значениями a_H и a_N , однако, в случае радикала ОН метод НХФ дает слишком малое значение a_O , а метод ХФ — КВ даже неправильное значение знака a_O ; базисный набор (3) в методе НХФ приводит к значениям констант, значительно превышающим эксперим. величины, но та же система в методе ХФ — КВ приводит к значительно лучшему согласию с экспериментом. Авторы приходят к след. выводам: для достаточно точных расчетов величины констант СТС от ядер тяжелых атомов необходим очень большой базис АО; слейтеровские АО существенно предпочтительнее в таких расчетах по сравнению с гауссовыми АО; при использовании базиса гауссовых АО метод ХФ — КВ предпочтительнее метода НХФ.

Г. М. Жидомиров

NH_2

1972.

9 Д154. Изотропные константы сверхтонкого взаимодействия радикалов NH_2 , OH и SH . Bendazzo G. L., Bernardi F., Palmieri P. Isotropic hyperfine coupling constants for NH_2 , OH and SH radicals. «Mol. Phys.», 1972, 23, № 1, 193—196 (англ.)

В рамках неограниченного и ограниченного метода Хартри — Фока (в последнем случае учитывалось конфигурац. взаимодействие) выполнены расчеты констант сверхтонкого взаимодействия для радикалов NH_2 , OH и SH . Результаты расчетов привели к следующим заключениям. Для получения точных значений констант взаимодействия необходимо использовать большие орбитальные базисы, причем выбор формы волн. ф-ции зависит от природы используемых АО. С орбитами слэтеровского типа неограниченный метод Хартри — Фока дает, по-видимому, лучшее описание спин-поляризационных эффектов. С орбитами гауссова типа ограниченный метод Хартри — Фока с учетом конфигурац. взаимодействия обладает некоторыми преимуществами при корректировке неправильного поведения гауссовых орбиталей вблизи ядер атомов.

+2



ф1972.

9D.

Ю. Удачин

$\text{NH}_2\text{-COH}$ (номенклатура, расчёт) 1972
N, O (сродство к протону) 11 13 14
Bonaccorsi R., Pullman A., 2805
Scrocco E., Tomasi J.,
Chem. Phys. Lett., 1972, 12, N4, 622-
624 (ann.)
N-versus O-proton affinities of
the amide group: ab initio
electrostatic  molecular poten-
tials. 10 2
RusChem, 1972, 13559

NH_2

Brus, L.E.

1972

кв. мет.
расч.

"J. Chem. Phys."

1972, 57(8), 3167-74.

(ср. CH_2 ; III)

NH_2

1972

Carsky P., Zahradnik R.

спектр
структ.

"Theor. chim. acta", 1972, 26,
171-78.

(сер. BH_2 , III)

NH₂

Kileast &
at el

1872

pacet
acc. corr.

J. Chem. Soc. Faraday,
Trans. 1872, Part 2,
68, N3, 435-43

X 1872 15

III, cu PH₂

$C_2; N_2; O_2; H_2; CH; NH; OH; CN; NO;$
 $H_3; H_4; CH_2; CH_3; CH_4; \underline{NH_2}; \underline{NH_3}; H_2O$
 $H_3O^+ (\delta; \text{para}) \quad \underline{XI} \quad 3315$

Mathew F. M., - Ellison F. O.;
J. Chem. Phys.; 1972, 57,
N12, 5183-202

W . PX 73 12

XIII 2070

1972

NH₂, AsH₂ (Ac⁻)

Smyth K.C., Braerman J.I.,
J. Chem. Phys., 1972, 56, N9,
4620-4625 (aur.)

10

NH_2

XIII - 2122

1972

5 Д343. О структуре полосы Шустера. Weisbeck Roland. Zur Struktur der Schuster-Bande. «Z. Naturforsch.», 1972, 27a, № 11, 1687—1688 (нем., рез. англ.)

Полоса Шустера наблюдалась в спектре излучения СВЧ-разряда в протоке аммиака при давл. 10 мм рт. ст. В отличие от спектров излучения тлеющего и барьерного разрядов на фоне диффузной полосы с двумя максимумами при 5643 и 5681 Å обнаружено большое число узких интенсивных линий, часть из которых принадлежит радикалу NH_2 . Остальные линии, по-видимому, принадлежат многоатомным молекулам, образованным атомами N и H. Библ. 11. В. Александров

Синтез.

Ф. 1973 N 5

(см. Такелс NH_3)
III

NH_2

XIII-2122

1972

9 Б168. О структуре полосы Шустера. Weisbeck Roland. Zur Struktur der Schuster-Bande. «Z. Naturforsch.», 1972, 27a, № 11, 1687—1688 (нем., рез. англ.)

В спектре испускания МВ-разряда в аммиаке ($p \approx 10$ мм) в области 5600—5700 А наблюдали полосу Шустера, перекрытую рядом резких интенсивных линий. Примерно половина из этих линий отнесена α -полосе радикала NH_2 . Остальные линии не идентифицированы; они, по-видимому, принадлежат нек-рой многоатомной молекуле, состоящей из атомов N и H. Резюме

спектр
мелюк.

X. 1973. № 9

NH₂

(геом., ч.п)
(5)

Х. 1973.
N 7

7 Б27. Расчеты небольших и алифатических радикалов в приближении ППДП для открытых оболочек. Электронные спектры и некоторые свойства основного состояния. Zahradnik R., Čársky P. Open shell CNDO treatments on small and aliphatic radicals. Electronic spectra and some ground state properties. «Theor. chim. acta», 1972, 27, № 2, 121—134 (англ.; рез. нем., франц.)

По схеме ограниченного метода ССП МО ЛКАО для открытых оболочек в вариантах Рутана (Р) и Лонге-Хиггинса и Попла (ЛХП) с ограниченным учетом взаимодействия однократно возбужденных конфигураций рассчитаны электронные спектры и Пот ионизации радикалов BH_2 (I), NH_2 (II), HCO (III), NO_2 (IV), NF_2 (V), HNCN (VI), BOF_2 (VII), H_2NO (VIII), H_2CN (IX). В расчетах использовано валентное приближение ППДП/2 и вариант ППДП Дель-Бене и Джаффе (ДБД) (РЖХим, 1968, 22Б74). Для I—V по схеме ППДП/2-ЛХП рассчитана равновесная геометрия в основном состоянии, разница между вычисленными и наблюдаемыми длинами связей и валентными углами ле-

1972.

1972-2061

XIII

(78)

✱

жит в пределах 0,02 Å и 5°. Для радикалов I, VI, VIII, IX обсуждены результаты расчета дипольных моментов. Сделан вывод, что схемы ППДП/2-Р и ППДП/2-ЛХП дают близкие результаты и удовлетворительно передают равновесную геометрию и дипольные моменты в основном состоянии, тогда как для расчета Π т ионизации и электронных спектров предпочтительнее вариант ДБД, дающий удовлетворительное соответствие с экспериментом.

Г. М. Жидомиров

NH_2

1973

18 Б15. Применение неэмпирического неограниченного метода Хартри—Фока для расчета поверхностей потенциальной энергии малых свободных радикалов. Brown R. D., Williams G. R. Application of the ab-initio UHF method to the calculation of potential energy surfaces of small free radicals. «Mol. Phys.», 1973, 25, № 3, 673—694 (англ.)

М.И. Э.
Сил. физ.
У. До:

В рамках неограниченного метода Хартри—Фока (НХФ) проведен расчет трех состояний $\text{NH}_2(^2B_1, ^2A_1, ^2B_2)$, а также основного (2A_1) и 1-го возбужденного (2B_1) состояний BH_2 и CH_2^+ . При расчете использованы функции НХФ и функции, в к-рых из функции НХФ исключена кватерная спиновая компонента. Расчеты выполнены в миним. базисе слейтеровских функций, к-рые при вычислении ряда двухэлектронных интегралов (обменных, гибридных и многоцентровых) аппроксимировались 3 гауссовыми АО каждая. Для всех состояний полу-

609-57*

Х. 1973 № 18



(42)

(+1) обш.

Сил. физ. BH_2

чены межъядерные расстояния R (АН) и валентные углы θ (НАН) равновесных конфигураций (тип симметрии C_{2v}), дипольные моменты, силовые постоянные, основные частоты колебаний, константы изотропного СТВ и электронные термы. Рассчитаны спиновые и полные заселенности. Результаты расчетов согласуются с имеющимися эксперим. данными. Определены вероятные продукты диссоциации для всех состояний. Отмечено, что при диссоциации CH_2^+ оба состояния 2A_1 и 2B_1 дают атом С в основном состоянии, а при диссоциации BH_2 (2B_1) получается атом В в возбужденном состоянии (4P). Дана оценка энергий диссоциации всех трех соединений в указанных состояниях. Проведен анализ локализованных МО, причем особое внимание уделено распределению несвязывающих электронов, где различия МО для разных спинов наиболее существенны. С помощью теоремы Кулмэнса определены Пт ионизации, согласующиеся для NH_2 и BH_2 с экспериментальными в пределах 1—5%.

М. Е. Ерлыкина

CH_3 ; C_2H_3 ; CN ; HCN^- ; H_2CN ; HCO ; CH_3O ; CO_2^- ; NH_2 ; NH_3^+ ; H_2NO ; NO_2 ; HBO ; BH_3 ; O_3^-

Chuvylkin N.D., Zhidomirov G.M., VIII 2247

Mol. Phys., 1973, 25, N5, 1233-5 (13, 14, 15)

CNDO/SP [complete neglect of differential overlap / spin polarization] calculation of g-tensors of free radicals.

(P) (see. original) EA, 1973, 79, N10, 59419C

NH₂

Egger Kurt W.

1973

Cocks Alan P

4-1600

(Ar⁻)

"Helv. Chim. Acta"

1973, 56, N5, 1516-36.

NH-H (Do)

XIII 2479

1973

Masaret J., Fournier J., Vermeil C.,

Can. J. Chem., 1973, 51, N17, 2946-51
(anal.)

Photolysis of ammonia and
perdeuterated ammonia
at 185, 147, and 123.6 nm.

to

(Φ)

CA, 1973, 79, N24, 1414584

30925.6646

TE, Ph, Ch

MH₂

49587

См. м. 11

1157 1977

Stenkamp Larilyn Zeller, Davidson
Ernest R. An ICSCF investigation of
Walsh's rules. "Theor. chim. acta",
1973, 30, N 4, 283-314

(англ.)

0969 ВИНИ

952 954

962

ВИНИТИ

31121.7233

Ch, TE

NH₂

29857

1973

1385

Tan Leok Peck, Linnett John W.

The lone-pair orbital in NH₃ and the
calculation of the HNH angle.

"J.Chem.Soc.Chem.Communs" 1973, N 19,
736-737

(англ.)

1002 ББК

986 989

1002

ВИНИТИ

BeH₂, BH₂, CH₂, NH₂, OH₂; FH₂ 1973
(геом. стр-ра, потенц. кривые,
расчет) IX 4193

Tully J.C.,
J. Chem. Phys., 1973, 58, 14,
1396-410

pp 73

10

(9)

31207.8421

Ch, Ph, TE

NH₂

35223

1973

1403

Wasylshen Roderick E., Schaefer T.

The geometrical dependence of experimental
and theoretical nuclear spin-spin coupling
constants in the ¹⁵NH₂ fragment.

"Can. J. Chem." 1973, 51, N¹⁸, 3087-3096
(англ., рез. франц.)

994 997

10

13

1020

МК

ВИНИТИ

NH₂

Zhidomirov G. M.

1973

13.52

"J. Magn. Reson."

1973, 11, N3, 367-72.

Calculations of the anisotrop.
hyperfine coupling const. in
free radicals" ●

NH₂

Arvis M., 1974
Devillers C., Gillois M.,
Curtat M.

(Cneip) J. Phys. Chem., 1974,
78 n 14, 1356-60.

Isothermal flash photolysis
of hydrazine

C. A. 1974. 81 n 14. 84346a

NH₂

оммек 2937 1974.

N. G. Baird, R. P. Barr.

теметр,
кв. мех.
ракет

Theor. chim. Acta, 1974

36, 125-34

40418.3698

Ch, Ph, TE

NH₂

X1-4054

96200 02

1974

5-4647

Brown R.D., Williams G.R. Ab initio calculations on some small radicals by the unrestricted Hartree-Fock method. "Chem. Phys.", 1974, 3, N 1, 19-34

(англ.)

0008 экз.

074 074

080

ВИНИТИ

4 0515.8708
TE, Ch, Ph, MGU

NH_2

40892
(He)

11-4046
1974
2070

Celotta R.J., Bennett R.A., Hall J.L.

Laser photodetachment determination of
the electron affinities of OH, NH_2 , NH,
 SO_2 , and S_2

(rev. OH; III)
"J. Chem. Phys.", 1974, 60, N 5, 1740-1745
(англ.)

088 091 - 093

0101 ВИНТИ

4 03 04 . 8874
TE, Ch, Ph

NH₂

30526

1974
1876

Hariharan P.C., Pople J.A.

Accuracy of AH_n equilibrium geometries by
single determinant molecular orbital
theory.

"Mol. Phys.", 1974, 27, N 1, 209-214

(англ.)

0057 ENN

036 039

050

ВИНИТИ

Зак 6020

$\text{NH}_2^{\cdot}$

1974

образов.
радикала

16 Б170. Изучение методами электронного парамагнитного резонанса и спектров флуоресценции процесса образования радикалов $\text{NH}_2^{\cdot}$ при электронном ударе в NH_3 . Marx R., Deroulede A., Maucclair G., Wallart M. ESR and fluorescence spectroscopy investigation of electron impact formation of NH_2 radicals in NH_3 . «Ber. Bunsen ges. phys. Chem.», 1974, 78, № 2, 205 (англ.)

Методами ЭПР, ионного циклотронного резонанса и спектров флуоресценции изучен распад молекул NH_3 при электронном ударе с энергиями выше и ниже потенциала ионизации NH_3 . При энергиях выше 12 эв ~50% наблюдаемых радикалов NH_2 образуется через возбужденные и сверхвозбужденные состояния, а остальная часть — путем ионно-молек. р-ций. Показано, что образованию радикалов NH_2 в основном и возбужденном состояниях соответствуют два максимума в электронном и фотонном возбуждении. Р. Г. М.

Х. 1974

№ 16

④ NH_3 распад (ЭПР и фтос)

1974

NH₂вмест по научно-исслед.
работе ЦВТАН, отдел №8

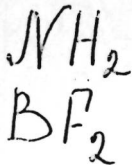
"Термодинамические св-ва

и.п.

азота водорода и их соедине
ний"

оттиски 4349

1974



расчет ϵ_i

1 Б1111. Теоретическое обсуждение некоторых новых возбужденных состояний NH_2 и BF_2 . Thomson Colin, Brochie Douglas. A theoretical discussion of some novel excited states of NH_2 and BF_2 . «Mol. Phys.», 1974, 28, № 1, 301—303 (англ.)

На основании расчетов различными неэмпирич. методами МО обсуждается возможность существования для NH_2 и BF_2 возбужденных состояний с симметрией 2B_2 . Согласно известным из лит-ры расчетам, оптим. геометрия $\text{NH}_2(^2B_2)$ соответствует атому N в возбужденном состоянии, слабо связанному с молекулой H_2 . Показано, что этот вывод ошибочен и обусловлен неточностью одноконфигурац. приближения. В действительности $\text{NH}_2(^2B_2)$ должно быть нестабильным. Расчет BF_2 показывает, что для него возможны 2 стабильных состояния 2B_2 с углами между связями B—F 46 и 60° и расстояниями F—F 2,5 и 3,10 ат. ед. соотв. (у F_2 это расстояние равно 2,68 ат. ед.).

В. Е. Скурат

х. 1975. N1

(+1) ☒

если оттиск у

Рамбур

Витмиса 4349 1974

NH_2

BF_2

(ϵ_i)

СД131? Теоретическое обсуждение некоторых новых возбужденных состояний молекул NH_2 , BF_2 . Thomson Colin, Brothie Douglas. A theoretical discussion of some novel excited states of NH_2 and BF_2 . «Mol. Phys.», 1974, 28, № 1, 301—303 (англ.)

Обсуждается полученное (РЖФиз, 1973, 9Д85) возбужденное состояние симметрии 2B_2 аминорадикала NH_2 и радикала BF_2 . Указанные состояния обнаружены в результате неэмпирич. расчетов на слэтеровском базисе; в работе исследуется влияние на результаты включения поляризационных ф-ций. Согласно с результатами (см. цит. выше) удовлетворительное. Делается вывод, что состояния симметрии 2B_2 нестабильны в радикале NH_2 и стабильны в радикале BF_2 .

Э. Р. А.

ф. 1975 № 1.

(+1)



(+1) Сиву

Ammonia 4349

1974

NH_2

BF_2

Hanrahan

✓ 35187m Theoretical discussion of novel excited states of amidogen and difluoroboryl. Thomson, Colin; Brothie, Douglas (Dep. Chem., Univ. St. Andrews, St. Andrews, Scot.). *Mol. Phys.* 1974, 28(1), 301-3 (Eng). The restricted Hartree-Fock method with a near-Hartree-Fock basis set was used to det. the optimal geometry of NH_2 with 2B_2 symmetry. This state of the radical was bound in the single-configuration approxn. Ab initio restricted Hartree-Fock calcs. on 2B_2 states of BF_2 were performed using small Gaussian basis sets.

кб. мех.
расчет

(+1) 18

Beery!

C.H. 1975, 22, N6

41101.6620

96615

OK

1974

TC Ch

NH₂

*4-7096

Tilov E. V. The structure of the NH₂
group and its basicity. " J. Mol.
Struct.", 1973, 19, N 1, 301-307

(англ.)

1977 7-18

198 1990 2 1 7

0225 ПМК
ВИНИТИ

$BH_2, CH_2, \underline{NH_2}, H_2O$ $\bar{x} 4185$ 1974.
(связанная)

Wasserman E.,

Chem. Phys. Lett., 1974, 24 (1),
18-19.

Walsh's rules and the geometries of hydrides of boron, carbon, nitrogen, an oxygen.

C.A. 1974. 81 N 6. 29837 m. 10 (D) 11

paper. μn , $\mathcal{D}$ ($BH, BH_2, BH_3, CH, CH_2,$ ¹⁷⁹⁷
 $CH_3, NH, NH_2, NH_3, NO, NO_2, NO_3,$
 NF, NF_2, NF_3) XIII-3547; acc. 3489
5

Accioly C.S.R., Vyanna. J.D.M.,
J. Phys. B: Atom. and mol. Phys, 1975,
8, 118, 2987-2994 (acc.)

New basis set for molecular calculations.
A study of $\mathcal{A}H_n$ molecules using
the complete neglect of different overlap
Proc Phys, 1976, 52167. 10 (9)

50721.4245

TC, Ch, Ph.

29864

NH₂

1975

#49475

Blustin Peter H.

Linnett John W.

Applications of a simple molecular wave-
function. Part 7. FSGO open-shell calcu-
lations on first-row polyatomic hyd-
rides and hydride ions. "J.Chem.Soc.
Faraday Trans.", 1975, 71, N 5, Part 2,
1058-1070 (англ.)

379 382

см. BeH₂ / III) 5

0413 мм

ВИНИТИ

NH₂ (D₀, τ , & сущ. постр. кв. мех. 1975
расчет)

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

2987-94

с. А. 1976. 84 N 12



80007 e (нет emp)

* 4- 8263

1975

H₂N

Derwar M. J. S. et al.

Thior chim acta "

1975, 36, N3, 237-39

Vertical ionization potentials.

(cur. CH₃; III)

4-к - 9255

1975

NH_2

10 Д462. Обнаружение радикала NH_2 методом лазерной магнитно-резонансной спектроскопии. Davies P. B., Russell D. K., Thrush B. A., Wayne F. D. Detection of the amino radical NH_2 by laser magnetic resonance spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, № 9, 3739—3742 (англ.)

спектр
показ.

Исследовано поглощение излучения лазера на парах воды в реакционных газовых смесях в присутствии СВЧ-разряда как ф-ция напряженности магн. поля. Исследуемая смесь помещалась в резонатор лазера. Обнаружены линии поглощения радикала NH_2 , соответствующие нижнему колебательному уровню основного электронного состояния $2B_1$ и отнесенные к отдельным зеемановским компонентам вращательных переходов $2_{20}-3_{31}$ (78 мк, H_2O -лазер), $1_{11}-2_{20}$ (118,7 мк, H_2O -лазер) и $7_{35}-7_{44}$ (108 мк, D_2O лазер). Библ. 18.
Е. Александров

ф. 1975 № 10

*43-9255

1975

NH₂магнит.
резон. спектр

18552e Detection of the amino radical NH₂ by laser magnetic resonance spectroscopy. Davies, P. B.; Russell, D. K.; Thrush, B. A.; Wayne, F. D. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, Engl.). *J. Chem. Phys.* 1975, 62(9), 3739-42 (Eng). Laser magnetic resonance spectra of the NH₂ radical in the lowest vibrational level of its ²B₁ ground electronic state were detected, using far ir H₂O and D₂O lasers. The spectra were assigned to individual Zeeman components of the rotational transitions 2₂₀ - 3₃₁ (78 μm H₂O laser), 1₁₁ - 2₂₀ (118.6 μm H₂O laser) and 7₃₅ - 7₄₄ (108 μm D₂O laser).

С.А. 1975. 83 №2

NH_2

1975

Gerich A. P. et al.

спектр
в 4g-волн.

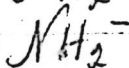
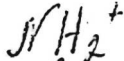
Kiput. Katal. 1975, 16(4)
841-5 (Russ)

(см NH_2 ; III)

ХС-9-199

1975

XIII-2990-BP



изменение
э. структ.
при ионизац

10 Д173. Молекулярная реорганизация при ионизации и возбуждении: NH_2 , NH_2^+ , NH_2^- . Heaton M. M., Cowdry R. Molecular reorganization upon ionization and excitation: NH_2 , NH_2^+ , and NH_2^- systems. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, № 8, 3002—3009 (англ.)

На примере молекулы NH_2 и ионов NH_2^+ и NH_2^- исследовано изменение электронной структуры молекулы при ионизации или добавлении электрона и возбуждении. Расчеты проводились неэмпирически в гауссовом базисе. Подробный анализ заселенностей по Малликену как для отдельных МО, так и для атомов показал, что перестройка при ионизации затрагивает главным образом связывающие, а при возбуждении — валентные орбитали.

В. И. Барановский

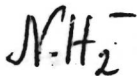
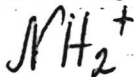
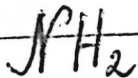
Ф. 1975 № 10

(+2) - []

XLS-9199

1975

XIII-2990-13P

расчет
(ϵ_i)x 1975
N 19

19 Б42. Перестройка молекул при ионизации и возбуждении. Системы NH_2 , NH_2^+ и NH_2^- . Heaton M. M., Cowdry R. Molecular reorganization upon ionization and excitation: NH_2 , NH_2^+ , and NH_2^- systems. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, № 8, 3002—3009 (англ.)

Методом ССП с учетом конфигурац. взаимодействия в базисе гауссовых функций рассчитаны основные и низколежащие возбужденные состояния NH_2 , NH_2^+ и NH_2^- с целью изучения изменений структуры и электронной плотности (ЭП) при ионизации и возбуждении. Для всех состояний проводилась оптимизация геометрии. Обнаружено, что расстояние N—H почти постоянно, тогда как валентный угол меняется от 103 до 144° в зависимости от числа электронов и рассматриваемого состояния. Выполнен анализ заселенностей по

X

42

Малликену. Показано, что при возбуждении и ионизации происходит значительное перераспределение ЭП. В частности, возбуждение NH_2 приводит к увеличению ЭП в области ядра N и уменьшению ЭП на ядрах H, тогда как возбуждение NH_2^+ вызывает сдвиг ЭП в противоположном направлении. Обсуждено влияние возбуждения и ионизации на отдельные МО. Отмечена важность учета корреляции при сопоставлении электронной структуры и расчете энергетич. разностей (особенно величины сродства к электрону).

А. В. Абраменков

NH₂

1975

68551z Laser fluorescence of the amidogen radical and the rate constant measurement of the amidogen radical + nitrogen monoxide. Hancock, G.; Lange, W.; Lenzi, M.; Welge, K. H. (Fak. Phys., Univ. Bielefeld, Bielefeld, Ger.). Chem. Phys. Lett: 1975, 33(1), 168-72 (Eng). Laser induced fluorescence from the $\tilde{A}^2A_1$ state of the NH₂ radical, obtained by different methods, was obsd. with a tunable dye laser as excitation source. By using pulsed photolysis of NH₃ to produce NH₂, the fluorescence technique was employed in a 1st gas kinetic application to measure the rate const. of the aeronomically interesting NH₂ + NO reaction at 298°K. A value of $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ was obtained.

сверх
лазер возб.
г. и спект.

Ⓜ. лазер. спект.

C. H. 1975. 83. N8



1975

NH₂

5 Д869. Индуцированная лазером флуоресценция NH₂(²A₁). Излучательные времена жизни и скорости тушения столкновением для отдельных состояний. Halpern J. B., Hancock G., Lenzi M., Welge K. H. Laser induced fluorescence from NH₂(²A₁). State selected radiative lifetimes and collisional de-excitation rates. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 11, 4808—4816 (англ.)

Радикалы NH₂ в основном электронном состоянии получались при импульсном фотолизе аммиака. Отдельные вращательные уровни состояния NH₂(²A₁) импульсно возбуждались перестраиваемым лазером на красителе. Измерены времена затухания флуоресценции NH₂(²A₁) в зависимости от полного давления смесей NH₃ с различными тушащими газами. Определены константы скорости тушения и времена жизни вращательных уровней вибронных состояний при нулевом давлении.

Вращательные
уровни
(²A₁)

Ф. 1976, № 5

нии, близкие к излучательным временам жизни колебательных состояний. Типичным является значение 10 мксек для состояния $(0, 9, 0)$. Константы скорости тушения состояния $(0, 9, 0)$ различными газами относятся как $\text{NH}_3 : \text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{CH}_4 : \text{Ar} : \text{He} = 1,0 : 0,47 : 0,46 : 0,40 : 0,30 : 0,152 : 0,145$. Константа скорости тушения флуоресценции молекулами NH_3 ($k = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{молекул}^{-1} \text{сек}^{-1}$) одинакова для всех вибронных уровней состояния $\text{NH}_2(^2A_1)$. С помощью перестраиваемого лазера непрерывного действия получены спектры стационарной флуоресценции NH_2 . Исследована передача энергии в состоянии $\text{NH}_2(^2A_1)$ при столкновениях. Показано, что симметричный или антисимметричный характер вращательного уровня не изменяется при столкновении. Библ. 15. В. С. И.

NH_2

1975

10 Б1284. Возбужденная лазером флуоресценция $\text{NH}_2(^2A_1)$. Излучательные времена жизни и скорости дезактивации соударениями селективированных состояний. Halpern J. B., Hancock G., Lenzi M., Welge K. H. Laser induced fluorescence from $\text{NH}_2(^2A_1)$. State selected radiative lifetimes and collisional de-excitation rates. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 11, 4808—4816 (англ.)

флуоресценция

Изучена флуоресценция (Фл) свободных радикалов NH_2 в переходе $^2A_1 \rightarrow ^2B_1$ при возбуждении лазером различных вращательно-колебательных состояний. Проводили опыты 2 типов: 1) изучали кинетику затухания Фл при образовании основного состояния $\text{NH}_2(^2B_1)$ импульсным фотолизом NH_3 при давл. 1—40 мкм и его последующем возбуждении импульсным перестраиваемым лазером на красителе (длительность импульса 5 нсек, спектральная ширина $\sim 0,4 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне 510—670 нм); 2) изучали спектр стационарной Фл NH_2 , образуемого при пропускании смеси $\text{NH}_3 + \text{Ag}$ при полном давл. $\sim 1 \text{ мм}$ через зону СВЧ-разряда, при воз-



④ флуоресценция

X 1976 N 10

буждении Фл непрерывным перестраиваемым лазером на красителе со спектральной шириной $0,02 \text{ см}^{-1}$. В опытах 1-го типа производили заселение отдельных вращательных уровней в различных вибронных состояниях и измеряли скорости затухания Фл с этих уровней в зависимости от давл. газа. По этим данным определяли времена жизни τ_0 возбужденных состояний при нулевом давл. и константы скорости k_q их тушения различными газами М. Найденные значения τ_0 соответствуют излучательным временам жизни колебательных состояний. Для вибронного состояния $(0,9,0)$ $\tau_0 = 10$ мксек. Для $M = \text{NH}_3$ $k_q = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{сек}$, независимо от вибронного состояния. Для тушения уровней $\Sigma(0,9,0)$ соотношения k_q для различных М таковы: $\text{NH}_3 : \text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{CH}_4 : \text{Ar} : \text{He} = 1,0 : 0,47 : 0,46 : 0,40 : 0,30 : 0,152 : 0,145$. В опытах 2-го типа наблюдали столкновительный перенос энергии с возбуждаемого лазером вращательного уровня на другие уровни того же вибронного состояния. При таком переносе симметричный или антисимметричный характер вращательного уровня не изменяется, т. е. при соударениях происходит только перенос $a \leftrightarrow a$ и $S \leftrightarrow S$ -типов.

В. Е. Скурат

NH₂

(M.N)

лазерная
флуорес.

84: 51726h Laser induced fluorescence from amino(²A₁). State selected radiative lifetimes and collisional deexcitation rates. Halpern, J. B.; Hancock, G.; Lenzi, M.; Welge, K. H. (Fak. Phys., Univ. Bielefeld, Bielefeld, Ger.). *J. Chem. Phys.* 1975, 63(11), 4808-16 (Eng). Time resolved fluorescence from the 1st excited (²A₁) state of NH₂ was obsd. following excitation of the radical in its ground state by means of a pulsed tunable dye laser. Specific rotational levels within a no. of vibronic states were populated, decay rates measured as a function of total pressure for a variety of added gases, and zero pressure lifetimes and collisional deexcitation rates evaluated. Measured zero pressure lifetimes are good approxns. to the vibrational state radiative lifetimes, typically 10 μsec for the (0, 9, 0) state. Collisional deexcitation rate consts. were measured as 1.0×10^{-9} cm³ mol.⁻¹ sec⁻¹ for NH₃, independent of vibronic state, and for the Σ(0, 9, 0) level were found for other gases in the ratio NH₃:CO:H₂:N₂:CH₄:Ar:He = 1.0:0.47:0.46:0.40:0.30:0.152:0.145. By using excitation by a tunable cw dye laser, steady state spectra of NH₂ were obtained and collisional energy transfer obsd. within the (²A₁) excited electronic state of NH₂. Transfer was obsd. both within the initially populated vibronic state and to other such states within the same overall vibrational level. The symmetric or antisymmetric character of the rotational level remained unchanged in collision, i.e., only a ⇌ a and s ⇌ s transfer occurred.

C.A. 1976 84N8

NH₂

(азер-бозб. спектроскопия.) 1975

сумма 3253

(M.H.)

87927t Fluorescence spectrum of the amino radical excited by a cw [continuous wave] dye laser. Kroll, M. (Div. Phys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). J. Chem. Phys. 1975, 63(1), 319-25 (Eng). The fluorescence of the free radical NH₂, produced in the gas phase in a flow system at a total pressure of ~1 torr, was excited by a cw dye laser operating at 5600-6300 Å. Values were obtained for the vibrational energies G₀ of the (0,1,0), (0,2,0), (1,0,0) (1,1,0), and (0,4,0) levels in the ground electronic state from an anal. of the emission, which extends from 6300 to 8700 Å; approx. rotational consts. (A, B, and C) were also derived for these levels. The effects of collision-induced rotational transitions were obsd. exptl., and the selection rules that govern these transitions are discussed.

BP-XIII-2093

C.A. 1975. 83 ~ 10

* 4-9537

1975

NH₂

№ 12 Д766. Спектр флуоресценции NH₂, возбуждаемый лазером непрерывного действия на красителе. Kroll M. The fluorescence spectrum of NH₂ excited by a cw dye laser. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 1, 319—325 (англ.)

Измерен линейчатый спектр флуоресценции свободного радикала NH₂ (газовая фаза) в области $\Delta\lambda = 630-770$ нм. Возбуждение осуществлялось излучением узкополосного ($\Delta\nu_p = 0,062 \pm 0,004$ см⁻¹) перестраиваемого по частоте ($\Delta\lambda_p = 560-630$ нм) лазера непрерывного действия на растворе красителя. По полученным данным определены величины колебательной энергии уровней (0,1,0), (0,2,0), (1,0,0), (1,1,0) и (0,4,0) в основном состоянии NH₂. Для этих уровней вычислены приближенные значения констант вращения. Исследовано влияние на характеристики флуоресценции NH₂ переходов, обусловленных столкновениями; рассмотрены правила отбора, которые управляют этими переходами. Библ. 16.

В. Б. Ш.

спектр
флуоресц.

ф. 1975 № 12

3253
в. Б. Ш.

1975

 NH_2

(м.п.)

24 Б167. Спектр флуоресценции NH_2 , возбужденной лазером непрерывного действия на красителе. Кroll M. The fluorescence spectrum of NH_2 excited by a cw dye laser. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 1, 319—325 (англ.)

Измерен спектр флуоресценции свободного радикала NH_2 в газ. фазе в области длин волн от 6300 до 8700 А и в области от 5650 до 5800 А при возбуждении флуоресценции с помощью лазера непрерывного действия на красителе с рабочей областью длин волн от 5600 до 6300 А. В спектре флуоресценции проанализированы полосы (0, 10, 0) $\Pi \rightarrow$ (0, 1, 0), (0, 2, 0), (1, 0, 0), (1, 1, 0), (0, 4, 0) и (0, 0, 0). Для всех колебательных термов определены колебательные энергии и вращательные постоянные. В спектре наблюдались также переходы, наведенные соударениями молекул. Обсуждаются возможные правила отбора для этих переходов. С. Н. Мурзин

21975 N24

У-10046; общ. 3578

1975

NH_2

2 Д807. Поляризованная флуоресценция и эффект Ханле в NH_2 . Kroll M. Polarized fluorescence and the Hanle effect in NH_2 . «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 5, 1803—1809 (англ.)

В проточной системе при возбуждении перестраиваемым непрерывным лазером на красителе измерена поляризованная флуоресценция газообразного NH_2 . Показано, что измеренная степень поляризации флуоресценции качественно согласуется с предсказываемой простой моделью. Измерен эффект Ханле для нескольких вращательных уровней 2A_1 электронного состояния NH_2 и вычислено излучательное время жизни этих уровней, равное 350 нсек. Библ. 22.

Резюме

Электр.
Состояние
(T)

61025-1111

Ф 1946 N2

(+2)

флуоресц.
T.



60113.12

Ch, Ph, TC

9620 (ЗЕР-список)

 NH_2

1975

ХС-11142

Michaut J.P., Roncin J., Marx R.

NH_2 radicals trapped in NH_3 single crystals and various polycrystalline ammonia matrices. "Chem. Phys. Lett.", 1975, 36, N 5, 599-605 (англ.)

509 510

0539 ЛМК ВИНТИ

50204.7370
Ph, Ch, TC

NH₂

30526GR 02

1975

*4-8047

Maestro M., Moccia R.

Localized molecular second-order
properties.

"Mol. Phys.", 1975, 29, N 1, 81-96

(англ.) 0295 пик

273 276

ВИНИТИ

NH_2

1975

NH_2^+

Pople J. A.

энергия
корреляции

"Mol. Phys." 1975, 29,
n2, 599-611 (англ.)

(см H_2 ; III)

AH+ (CO, N₂O, CH₄, CO₂, N₂, H₂, O₂) 1975

OH⁺, (NH₂, CH₃NH, C₂H₅⁻NH, (CH₃)₂N)
Ac- ^{XI 4495} 11, 13, 148.

Schiff H. I., Bohme D. K.,
Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.,
1975, 16, 11-2, 167-189 (auri).
Flowing afterglow studies at
Yale University.

Pu Xue, 1975, 1651017

10, 11 (93) 20

NH_2

Vermeil C., et al. 1975

"Int. J. Radiat Phys and
Chem" 1975, I, N 2-3

275-280 (фрэнс. риз. амер)

(см NH ; III)



NH₂

X-13-17/34

1976

186:86330g A calculation of the photodetachment energy of amidogen ion (NH₂⁻). Andersen, Earl; Simons, Jack (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, Utah). *J. Chem. Phys.* 1976. 65(12), 5393-7 (Eng). The equation-of-motion (EOM) method was used to calc. the photodetachment energy of NH₂⁻. An SCF-level potential-energy surface was calcd. for NH₂⁻ along the sym. A₁ vibrational coordinates. Several points were also calcd. on the asym.-stretch surface to provide a comparison with the sym.-stretch surface. From these data, corresponding surfaces for NH₂ were obtained by adding the computed vertical detachment energy at each geometry. The calcd. vertical photodetachment energy at the equil. geometry of NH₂ was 0.43 eV. By using the available exptl. values for the vibrational energy difference between NH₂ and NH₂⁻, the thermodyn. electron affinity of NH₂ was calcd. to be 0.42 eV. From the computed potential-energy surfaces, spectroscopic consts. were calcd. and compared to the available exptl. results. The use of *d* functions on the *n* center gave little change in calcd. ionization energies.

(A₁, a₁, n)

C.A. 1977.

86. 14

NH₂

* is 15578

1976

Bischof P.

(J)

J. Amer Chem Soc
1976, 98, n22, 6844-
49

61007.1323

A, Ph, TC

сверхтщ. провер.
по 382267. перек.

1976

NH₂ (Ei)

* 45-14723

Cook J.M., Hills G.W., Curl R.F.,
Jr. Microwave optical double resonance
observations of a rotational transition
of NH₂. "Astrophys. J.", 1976, 207, N2, Part 2,
L139-L140 (англ.)

0720 лнк

675 691

ВИНИТИ

NH_2

фрагмент
2-х. сост.

2-х. к. диссоц.

2. 1978, N 15

1976

15 Б172. Инфракрасная многофотонная диссоциация на фрагменты в основном электронном состоянии. Campbell J., Hancock H., Halpern J., Welge K. H. Infrared multiple-photon dissociation into ground electronic-state fragments. «IXth Int. Conf. Quantum Electron., Amsterdam, 1976. Conf. dig. Amsterdam, 1976, 34—35 (англ.)

Изучена многофотонная диссоциация под действием излучения импульсного CO_2 -лазера [$P(32)$, $P(22)$, $R(28)$] молекул аммиака на фрагменты в основном электронном состоянии $[\text{NH}_2(^2B_1) + \text{H}]$. Кол-во $\text{NH}_2(^2B_1)$ определялось по интенсивности флуоресценции в видимой области [возбуждаемый переход $X^2B_1(006) \rightarrow \tilde{A}^2A_1(090)$]. Исследована зависимость содержания $\text{NH}_2(^2B_1)$ от давления аммиака (0,05—6 мм) и его изменения во времени с момента лазерного импульса (временное разрешение $\sim 0,2$ мксек). При наиболее низких давлениях конц-ия $\text{NH}_2(\tilde{X})$ достигает максимума менее, чем через 0,2 мксек, что соответствует прямой диссоциации аммиака в отсутствие столкновений. Вплоть до 0,3 мм NH_3 начальная конц-ия $\text{NH}_2(\tilde{X})$ линейно возрастает с давлением. При $P_{\text{NH}_3} \geq 0,3$ мм.

концентрация $(\text{NH}_2(\bar{X}))$ растет быстрее за счет вклада различных процессов образования $(\text{NH}_2(\bar{X}))$ протекающих при соударениях. Кроме трех указанных линий CO_2 -лазера проведены предв. измерения для 60 других линий при давлении аммиака 1 мм и временном разрешении 10 мксек.

В. М. Ковба



NH_2

* 18-147/8

1976

2 Д419. Определение вращательных и сверхтонких характеристик $\text{NH}_2(\text{X}^2\text{B}_1)$ из спектров лазерного магнитного резонанса: Davies P. B., Russell D. K., Thrush B. A., Radford H. E. Rotational and hyperfine parameters of $\text{NH}_2(\text{X}^2\text{B}_1)$ from LMR spectra. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 42, № 1, 35—38 (англ.)

Исследованы 17 вращательных переходов радикала NH_2 в основном электронно-колебательном состоянии методом ИК-спектроскопии лазерного магн. резонанса. На основании анализа зеемановского расщепления и сверхтонкой структуры определены вращательные и спин-вращательные параметры радикала, а также параметры изотропного и анизотропного сверхтонкого взаимодействия для ядер ^{14}N и ^1H . Библ. 15.

м.п.

р. 1977. №2

NH₂

#4-14718

1976

85: 151478t Rotational and hyperfine parameters of amidogen(X²B₁) from LMR spectra. Davies, P. B.; Russell, D. K.; Thrush, B. A.; Radford, H. E. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, Engl.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 42(1), 35-8 (Eng). Seventeen rotational transitions up to N = 7 of the NH₂ radical in its ground vibronic state were measured by far infrared magnetic resonance spectroscopy. Anal. of the Zeeman patterns and hyperfine structure yields precise rotational, spin-rotational and distortion parameters, and isotropic and anisotropic hyperfine interaction parameters for both ¹⁴N and ¹H nuclei.

u, n.

C.A. 1976. 25-N20

60203.6675

96200

1976

Ch, Ph, TC, MGU

NH₂ (layer by layer) 8795

Hills Graham W., Philen Dan L., Curl
R.F., Jr, Tittel F.K. Saturation
spectroscopy of NH₂ using a CW dye laser.
"Chem. Phys.", 1976, 12, N 1, 107-111

(англ.)

0552 мик

527 528 514

ВИНИТИ

NH₂

Chemical 3795

1976

2 секр. секрет
лазер. боз.

84: 67372a Saturation spectroscopy of amino using a CW dye laser. Hills, Graham, W.; Philen, Dan L.; Curl, R. F., Jr.; Tittel, F. K. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *Chem. Phys.* 1976, 12(1), 107-11 (Eng). Hyperfine structure in the electronic spectrum of NH₂ was resolved by using the technique of intermodulated fluorescence with CW dye laser excitation. From the obsd. spacings values for the ¹⁴N Fermi contact and dipole-dipole coupling terms were estd. for both the ground state and the II(0,10,0) vibrational level of the A²A₁ excited electronic state.

C.A. 1976. 84 N10

Оттиски 3795

1976

NH_2

11 Б185. Спектроскопия насыщения NH_2 с использованием лазера на красителе в непрерывном режиме. Hills Graham W., Philen Dan L., Curl R. F., Jr, Tittel F. K. Saturation spectroscopy of NH_2 using a CW dye laser. «Chem. Phys.», 1976, 12, № 1, 107—111. (англ.)

(м.н.)

По спектру насыщения флуоресценции NH_2 , зарегистрированному методом взаимной модуляции двух встречных лазерных пучков, исследована СТС линий $\Pi(0,10,0) \rightarrow \Sigma(0,0,0)$ полосы электронного перехода $A^2A_1 - X^2B_1$. Для возбуждения спектра флуоресценции использовали перестраиваемый в области 560—620 нм лазер на красителе непрерывного действия. Наблюдаемая ширина линии одиночной сверхтонкой компоненты составляет ~ 32 МГц. Определены постоянные сверхтонкого расщепления в основном состоянии и возбужденном $\Pi(0,10,0) A^2A_1$ состоянии, а также постоянные диполь-дипольного взаимодействия (МГц) соответственно: $(aa)_I = -31,1$ и $-16,6$; $(bb)_I = -31,1$ и $+33,2$; $(cc)_I = +62,2$ и $-16,6$.

С. Н. Мурзин

Х. 1976 № 11

60812.1872

TC, MGU, Ph

NH₂ (лазерн. spectroscopy)

1976
4426

k p.N 60812.1801

Hills G.W., Cook J.M., Curl R.F., Tit-
tel F.K. Laser excited fluorescence studi-
es of triatomic radicals.

"Opt. Commun", 1976, 18, N 1, 62
(англ.)

067.7 пнк

655 665 669

ВИНИТИ

1976

NH₂

XIII-3685

M. N.

1 Б269. Спектр микроволново-оптического двойного резонанса радикала NH₂. Постоянные сверхтонкой связи ядра ¹⁴N и спин-вращательного взаимодействия в основном состоянии. Hills G. W., Cook J. M., Curl R. F., Jr., Tittel F. K. Microwave optical double resonance spectrum of NH₂. I. Ground state, ¹⁴N hyperfine coupling constants, and spin rotation constants. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 2, 823—828 (англ.)

Методом оптически-микроволнового двойного резонанса с использованием лазера на красителе для накачки идентифицирована СТС магнитно-дипольных переходов 1/2—3/2, 7/2—9/2, 9/2—11/2, 11/2—13/2 и 13/2—15/2 радикала NH₂ в основном электронно-колебательном состоянии. Определены значения постоянных квадрупольной связи ядра ¹⁴N и спин-вращательного взаимодействия.

М. Р. Алиев

X. 1977 N-1

NH₂

1976
85: 101469v Microwave optical double resonance spectrum of amidogen radical. I. Ground state, atomic nitrogen-14 hyperfine coupling constants, and spin rotation constants. Hills, G. W.; Cook, J. M.; Curl, R. F., Jr.; Tittel, F. K. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1976, 64(2), 823-8 (Eng). Magnetic dipole allowed transitions between the $2J$ components of the same rotational state in the ground vibronic state of NH₂ were detected by using microwave optical double resonance. The hyperfine structure of some of these transitions were analyzed to yield values for the ¹⁴N magnetic coupling consts. (in MHz) of $(O)_i = 27.9$ (0.6), $(aa)_i = -43.3$ (1.5), and $(cc)_i = 87.4$ (0.9), where the quoted error in parentheses is 3 std. deviations. In addn., a preliminary anal. of the fine structure splittings det. the spin rotation consts. (in MHz) to be $A_i = -9290.0$ (160), $B_i = -1331.9$ (38), and $C_i = 3.9$ (57). A poor fit of the fine structure arises from an inadequate Hamiltonian, and the statistical uncertainty quoted for these parameters is probably meaningless. The derived consts. for the gas phase were compared with the available solid state ESR data as well as some theor. studies.

(min)
XIII-3685
C.A. 1976 85: N14

1976

NH_2
XIII-3085
(4.12)

1 Д598. Спектр микроволново-оптического двойного резонанса NH_2 . I. Основное состояние, константы сверхтонкой связи с ^{14}N и константы спин-вращательной [связи]. Hills G. W., Cook J. M., Curl R. F., Jr., Tittel F. K. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . I. Ground state, ^{14}N hyperfine coupling constants, and spin rotation constants. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, № 2, 823—828 (англ.)

Изучен спектр микроволново-оптич. двойного резонанса (МОДР) радикала NH_2 в газовой фазе. Для оптич. накачки использован лазер на красителе родамин-6G. Проводилось детектирование возбужденной лазерным излучением флуоресценции. Анализ сверхтонкой структуры магнитных дипольных разрешенных переходов между двумя компонентами J одного и того же вращательного состояния в основном вибронном состоянии молекулы NH_2 позволил получить значения

НО-Я

P 1977 №1

констант магнитной сверхтонкой связи с ядром ^{14}N : константы ферми-контактного взаимодействия $(O)_J = 27,9 \pm 0,6$ Мгц; константы диполь-дипольного взаимодействия $(aa)_J = -43,3 \pm 1,5$ Мгц и $(cc)_J = 87,4 \pm 0,9$ Мгц; константы квадрупольного взаимодействия $(aa)_Q = 0,3 \pm 1,5$ Мгц и $(cc)_Q = 1,6 \pm 0,8$ Мгц. Из предварительного анализа расщеплений тонкой структуры определены константы спин-вращательной связи: $A_s = -9290,0 \pm 160$; $B_s = -1331,9 \pm 38$ и $C_s = 3,9 \pm 57,3$ Мгц. Полученные значения констант сверхтонкой связи сопоставлены с данными измерений ЭПР в твердом NH_3 и в матрице Ag при $4,2^\circ\text{K}$, а также в кристалле KNH_2SO_3 . Лучшее согласие констант $(O)_J$ получено для NH_2 в газовой фазе в матрице Ag , в которой NH_2 свободно вращается. Эксперим. данные обнаруживают довольно хорошее согласие с известными расчетными данными неэмпирич. методов ЧПДП и ППДП. Библ. 30. Т. П.

* 18-15235

1976

NH₂

2 Д323. Система $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ в спектре поглощения NH₂ в области 6250—9500 Å. Johns J. W., Ramsay D. A., Ross S. C. The $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ absorption spectrum of NH₂ between 6250 and 9500 Å. «Can. J. Phys.», 1976, 54, № 17, 1804—1814 (англ.; рез. франц.)

Спектр поглощения радикалов NH₂, получаемых импульсным фотолизом аммиака при давлении ~3 мм рт. ст., сфотографирован в области 7000—100 000 Å с помощью 6,4-м спектрографа Игля с обратной дисперсией 2,5 Å/мм. Ранее выполненный анализ системы $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ распространен в область больших длин волн. Идентифицированы все низлежащие колебательные уровни (до $v_2''=8$) возбужденного состояния. Обнаружены сильные возмущения (~200 см) некоторых из этих уровней высоколежащими колебательными уровнями основного состояния. Для основного и первого возбужденного в деф. кол. ($v_2''=1$) состояний радикала NH₂($\tilde{X}^2B_1$) определены молекулярные постоянные. Библ. 23.

В. С. Иванов

3545
69-XIII-691.634
ст.м.м.

Р. 1977. л 2

NH₂

44-15235

1975

85: 151390h The $\bar{A}^2A_1 - \bar{X}^2B_1$ absorption spectrum of amidogen between 6250 and 9500 Å. Johns, J. W. C.; Ramsay, D. A.; Ross, S. C. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *Can. J. Phys.* 1976, 54(17), 1804-14 (Eng). The earlier anal. by K. Dressler and D. A. Ramsay (1957) of the $\bar{A}^2A_1 - \bar{X}^2B_1$ adsorption system of NH₂ was considerably extended at the long wavelength end of the spectrum. All the low-lying vibronic levels of the excited state was identified up to $v_2' = 8$. These levels are 010 ($K = 0$), 020 ($K = 1$), 030 ($K = 0, 2$), 040 ($K = 1, 3$), 050 ($K = 0, 2, 4$), 060 ($K = 1, 3, 5$) 070 ($K = 0, 2, 4, 6$), and 080 ($K = 1, 3, 5, 7$). Large perturbations (~ 200 cm⁻¹) were obsd. between some of these levels and high vibrational levels of the ground state. Accurate mol. consts. were obtained for the ground state and for the 1st level involving the bending vibration ($v_2'' = 1$).

M.N.

B9-XIII-3575

C.A. 1976. 25 N20

463-1
ammonia

4 Б144. Переход $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ в спектре поглощения NH_2 в области 6250—9500 Å. Johns J. W. C., Ramsay D. A., Ross S. C. The $A^2A_1 - X^2B_1$ absorption spectrum of NH_2 between 6250 and 9500 Å. «Can. J. Phys.», 1976, 54, № 17, 1804—1814 (англ.; рез. франц.)

В области 6250—10 000 Å измерен спектр поглощения NH_2 (источник — импульсный фотолиз аммиака), связанный с переходом $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ (прогрессия по ν_2'). Измерения проводили при большой длине поглощающего слоя (до 80 м), $\rho_{\text{NH}_2} = 3$ мм. Идентифицированы электронно-колебательные уровни от 010 ($K=0$) до 080 ($K=1, 3, 5, 7$), уровень с $\nu_2'=0$ отсутствует. Проведен анализ вращательной структуры полос и табулированы значения вращательных термов колебательных уровней возбужденного электронного состояния и возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния. Определены вращательные молек. постоянные $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}$ NH_2 в $\tilde{X}^2B_1$ (000, 010) состоянии равные соотв. (см^{-1}) 23,69324; 12,95283; 8,17423; 25,9791; 13,1093; 8,0352, а также значения $\Delta_K, \Delta_{NK}, \Delta_N, \delta_K, \delta_N, H_K, e_{aa}, e_{bb}, e_{cc}, \eta_{aaaa}$. Наблюдаются большие возмущения ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) между уровнями $0\nu_2'0$ ($K \neq 0$) и высолежащими колебательными уровнями основного состояния.

В. М. Ковба

NH_2

спектр
поглощения
 ν_2' , мм.

Х. 1977
N4

1976

4631

аммиак

X4-15235
B9-X111-3545

1976

NH_2

SH

NH

CS_2

импульсный
фотолиз

Ф 1977 м/

1 Д869. Исследование фотохимических реакций CS_2 и NH_3 методом импульсного фотолиза. Krishnamachari S. L. N. G., Venkitachalam T. V. Flash photolysis studies of the photochemical reactions of CS_2 and NH_3 . «Chem. Phys. Lett.», 1976, 41, № 1, 183—184 (англ.)

Методом импульсного фотолиза исследованы промежуточные продукты фотохимич. реакций в смеси ($\text{CS}_2 + \text{NH}_3$) в буферном газе (Ar). Измерения спектров поглощения проведены в многоходовой кювете с длиной оптич. пути 12 м при давлениях компонент газовой смеси: CS_2 (10^{-2} — 10^{-1}), NH_3 (10^{-1} —5) и Ar 600 мм рт. ст. При больших давлениях CS_2 и NH_3 облучение смеси приводило к образованию в кювете плотного тумана, рассеивающего свет в видимой и УФ-областях спектра. При меньших давлениях реакционных компонент в спектрах поглощения зарегистрированы полосы радикалов NH_2 (400—600 нм), SH (~323 нм) и NH (~336 нм). Предполагается, что радикальные реакции в смеси протекают с участием возбужденных атомов $\text{S}(^1D)$, образующихся при фотодиссоциации CS_2 . Библи. 5. С. Л.

(+3)

☒

NH₂

1976

McCulloh K. E.

(J)

Int. J. Mass. Spectrom.
Ion. Phys. 1976, 21(3-4),
333-42.

(Cell. NH₂⁺; III)

NH₂

*4-16322

1976

Pople J. A. et al.

Int. J. Quantum
Chem. Sympos.

1976, v10, 1-19.

factor
recomputation,
to

NH₂

ammuck 4743

1976

Pope John A.

" Bull Soc ekim belg "

1976, 85, N 6, 347-361 (a.u.w.)

empykr.
napaw.

NH_2

спектр
иониз.
потенц.

Paur Richard J.

1976

Bair Edward J.

Int. J. Chem Kinet 1976,

8(1) 139-52 (eng)

(see NH ; III)

1976

NH₂(excited
molecules)

85:26921f Nature of the radiation arising during the nonexplosive thermal decomposition of hydrazoic acid. Pavlov, A. A.; Rozenberg, A. S. (Mosk. Gos. Univ. im. Lomonosova, Moscow, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1976, 227(2), 394-6 [Phys. Chem.] (Russ). The luminescence, occurring during the nonexplosive decompn. of HN₃ in a quartz vessel at 350°, was studied; the lines of a lamp filled with Ne were used for the evaluation. The electronically excited NH₂ radical ($^2A_1 \rightarrow ^2B_1$ transition, known as the α -band of NH₃) was the most probable emission source. To identify the emitting particle, the spectrogram of a NH₃-O₂ torch at atm. pressure was obtained. The formation of an excited NH₂ radical was possible: (a) during an equil. excitation of NH₂, (b) by collisions of NH₂ with nonequil. excited particles occurring by the HN₃ decompn. or (c) in exothermic processes of a chem. interaction with the participation of changeable decompn. products, resulting in the occurrence of NH₂. The most probable ways for the occurrence of NH₂ (2A_1) are: $N_2H_2 + ^3NH(^1NH) \rightarrow NH_2 + N_2 + H$, $N_2H_2 + N_3 \rightarrow NH_2 + 2N_2$, $^1NH + ^1NH \rightarrow NH_2 + N$, and $^3NH + ^1NH \rightarrow NH_2 + N$. Also other mechanisms are discussed. V. L. Sarova

P.A. 1976. 85 NH₂

NH₂

1976

Schwartz M.E.

(ϵ_i , J)

40, N1, 1-4.
Chem. Phys. Lett. 1976,

(cell H₂O) III

NH₂

Syaduk V. L. 1976

Vestr. Mosk. Univ.,

Khim. 1976, 17(5)

529-31 (Russ)

● (cu NH; III)

снхмп

NH_2
радикал

Кв. мет.
расчет
геометрич.
парам.

9.1978/17

Оттиски 5994 1977
7 Д191. Неэмпирический расчет трех состояний NH_2 методами ССП и КВ. Bell Stephen, Schaefer Henry F., III: Ab initio SCF and CI studies of three states of NH_2 . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 11, 5173—5177 (англ.)

Неэмпирическими методами ССП и КВ с учетом всех (исключая $1a_1$ -орбиталь) одно- и двукратных возбуждений рассчитаны основное X^2B_1 и возбужденные A^2A_1 и B^2B_2 состояния радикала NH_2 с геометрич. конфигурацией симметрии C_{2v} в трех базисах гауссовых ф-ций. Использованы 2-экспонентный базис $[(\text{N})9s5p(\text{H})4s]$, сгруппированный в $[(\text{N})4s2p(\text{H})2s]$ (базис I), базис I+6 d-ф-ций на атоме N (II) и II+3 p-ф-ции на каждом атоме H (III). Геометрич. параметры молекулы для всех состояний были полностью оптимизированы. В базисе III методом КВ получены следующие результаты (в скобках — эксперим. данные): $r(\text{NH}) = 1,029 \text{ \AA}$ ($1,024 \text{ \AA}$), $\theta(\text{HNH}) = 103,1^\circ$ ($103,3^\circ$) для состояния 2B_1 , $r(\text{NH}) = 1,000 \text{ \AA}$ ($1,004 \pm 0,03 \text{ \AA}$), $\theta(\text{HNH}) = 143,4^\circ$ ($144 \pm 5^\circ$) для 2A_1 и $r(\text{NH}) = 1,162 \text{ \AA}$ и $\theta(\text{HNH}) = 47,5^\circ$ для 2B_2 . Вычислены энергии возбуждения $T_e = 11\,830 \text{ см}^{-1}$ в состояние A^2A_1 и $38\,640 \text{ см}^{-1}$ — в состояние B^2B_2 . Для 2A_1 -состояния найден барьер линейности, равный

974 см⁻¹, ниже которого расположен только один колебательный уровень с $\nu' = 1$, что приводит к большой амплитуде колебаний. Для первых двух состояний геометрия молекулы получена близкой к экспериментальной также и в базисах I и II, однако в состоянии 2B_2 потенц. кривые по координате $R(N-H_2)$, рассчитанные в базисах I и II для ССП и в базисе I для КВ, не имеют минимумов.

А. Чесный

6minua 5994

1947

NH₂

88: 67323t Ab initio SCF and CI studies of three states of amidogen. Bell, Stephen; Schaefer, Henry F., III (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(11), 5173-7 (Eng). Theor. calcns. were made for the $\bar{X}^2B_1$, $\bar{A}^2A_1$, B^2B_2 states of the NH₂ radical by using a double-zeta and double-zeta-plus-polarization basis sets. With the most extensive basis set and CI, the optimum geometry for the 2B_1 state is $r = 1.029$ Å, $\theta = 103.1^\circ$, while the exptl. geometry is $r = 1.024$ Å, $\theta = 103.3^\circ$. Similarly, the CI geometry for the 2A_1 state is $r = 1.000$ Å, $\theta = 143.4^\circ$ while the exptl. geometry is $r = 1.004 \pm 0.03$ Å, $\theta =$

Kb. Lees.

Paers.

$144^\circ \pm 5^\circ$. The CI excitation energy between these states is $T_e = 11,830$ cm⁻¹ compared with the origin of the $\bar{A}-\bar{X}$ transition of 11,122 cm⁻¹ and the barrier to linearity in the 2A_1 state by CI is 974 cm⁻¹ compared with the exptl. barrier of 777 ± 100 cm⁻¹. The B^2B_2 state is predicted to have the geometry $r = 1.162$ Å, $\theta = 47.5^\circ$ with an excitation energy from the $\bar{X}^2B_1$ state of 38,640 cm⁻¹.

C.A. 1978, 88, N10

NH₂

поверхн.
потенц.
энергии

12 Б28. Неэмпирические исследования трех состояний NH₂ методами ССП и КВ. Bell Stephen, Schaefer III Henry F. Ab initio SCF and CI studies of three states of NH₂. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 11, 5173—5177 (англ.)

Методами Хартри — Фока и конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитаны фрагменты поверхностей потенциальной энергии состояний $\tilde{X}^2B_1$, $\tilde{A}^2A_1$ и $\tilde{B}^2B_2$ радикала NH₂. Вычисления проведены с использованием трех базисных наборов, сгруппированных гауссовых функций. Первый набор включает двухэкспонентные орбитали Данинга (9s5p/4s)/[4s2p/2s] с масштабным множителем 1,2 для атомов водорода, во втором случае к предыдущему набору добавлены поляризац. d-орбитали, центрированные на атоме азота, в третьем — дополнительно учтены ещё поляризац. p-орбитали на атомах водорода. При построении волновых функций метода КВ рассмотрены все одно- и двукратно возбужденные конфигурации при условии двукратного заполнения низшей MO1a₁. Равновесные геометрич. параметры определены для пространственных конфигураций молекулы симметрии C_{2v}. Результаты расчетов для 2B_1 и 2A_1 состояний показывают, что только с третьим

1977

12665

См. также

2, 1042, N12

базисным набором хорошо воспроизводятся энергетич. характеристики состояний, тогда как для равновесных геометрич. параметров разумные оценки получаются со всеми базисными наборами. Рассчитанные методом КВ с наилучшим базисом геометрич. параметры составляют (в скобках приведены соотв. эксперим. величины: для 2B_2 состояния $r_{NH} = 1,029$ А (1,024), $\Theta_{NH} = 103,1^\circ$ (103,3); для 2A_1 состояния $r_{NH} = 1,000$ (1,004 $\pm$ 0,03) $\Theta_{NH} = 143,4^\circ$ (144 $\pm$ 5). Наилучшие значения энергии возбуждения ($\tilde{X}^2B_1 \rightarrow \tilde{A}^2A_1$) и энергетич. барьера при переходе к линейной конфигурации молекулы в со-

стоянии 2A_1 составляют 11830 и 974 см⁻¹ соотв., в то время как эксперим. величины равны 11122 и 777 $\pm$ 100 см⁻¹. При расчете зависимости энергии от расстояния между атомом азота и центром молекулы N₂ для состояния 2B_2 найдено, что связанное состояние системы предсказывается (как методом ССП, так и КВ) только с использованием базисных наборов, включающих поляризац. орбитали. Рассчитанные методом КВ с третьим базисным набором значения равновесных геометрич. параметров для 2B_2 состояния составляют: $r_{NH} = 1,162$ А и $\Theta_{NH} = 47,5^\circ$. Предсказанная величина энергии возбуждения для $\tilde{B}^2B_2 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ перехода равна 38640 см⁻¹.

А. В. Немухин

NH_2
 HCO

ЖЧ-18382

1977

(10 Д488.)
переходов в
резонанса.

Исследование колебательно-вращательных
методом лазерно-магнитного
Brown J. M., Buttenshaw J., Car-

см. на обороте

колеб.-вращат.
спектры

(+1) 

Ф. 1977 № 10

rington Alan, Parent C. R. Infra-red laser magnetic resonance detection of vibration-rotation transitions in NH_2 and HCO . «Mol. Phys.», 1977, 33, № 2, 589—592 (англ.)

С помощью спектрометра магнитно-оптич. резонанса с перестраиваемым СО-лазером в качестве источника излучения получены колебательно-вращательные спектры поглощения короткоживущих свободных радикалов NH_2 и HCO . Для радикала NH_2 зарегистрированы переходы R-ветви между основным уровнем (000) и первым возбужденным уровнем деформационного колебания (010), для HCO — переходы с основного на первый возбужденный уровень валентного колебания (001). Чувствительность спектрометра оценена в $\sim 10^9$ молекул/см³ при его калибровке по поглощению NO. С. Л.

NH₂

HCO

43-18382

1977

87: 93087i Infra-red laser magnetic resonance detection of vibration-rotation transitions in the amidogen and formyl radicals. Brown, J. M.; Buttenshaw, J.; Carrington, Alan; Parent, C. R. (Dep. Chem., Univ. Southampton, Southampton, Engl.). Mol. Phys. 1977, 33(2), 589-92 (Eng). Vibration-rotation transitions in the short-lived free radicals NH₂ and HCO were detected using a magnetic resonance spectrometer with a CO laser radiation source. NH₂ radicals were produced by the reaction of H atoms with N₂H₄ at 2 torr total pressure and the

Роседа.
Спрауам-
чнерр

(+1) [X]

C A. 1977. 87 or 12

spectrum was measured using the $P(8)_{16,15}$ (1726.20cm^{-1}), $P(12)_{14,13}$ (1761.69cm^{-1}), and $P(14)_{16,15}$ (1704.13cm^{-1}) CO laser lines. *R*-Branch transitions between the ground vibrational level (000) and the 1st excited bending vibrational level (010) were obsd. and Zeeman components of the vibration rotation transition were identified. HCO radicals were produced by the reaction of F atoms with CH_2O and the spectra were measured using the $P(15)_{9,8}$ (1876.30cm^{-1}), $P(23)_{8,7}$ (1867.99cm^{-1}), and $P(17)_{9,8}$ (1868.12cm^{-1}) CO laser lines. Vibration-rotation transitions were obsd. which involved the 1st excited stretching vibrational level (001)

Opuna

586

NH_2

HCO

(2i)

20 Б307. Обнаружение колебательно-вращательных переходов в NH_2 и HCO с помощью инфракрасного лазерного магнитного резонанса. Brown J. M., Buttenshaw J., Carrington Alan, Parent C. R. Infra-red laser magnetic resonance detection of vibration-rotation transitions in NH_2 and HCO . «Mol. Phys.», 1977, 33, № 2, 589—592 (англ.)

Метод ИК-лазерного магнитного резонанса применен для исследования колебательно-вращательных переходов в радикалах NH_2 и HCO . В кач-ве источника использовался лазер на CO , излучающий ~60 линий в области $1600\text{—}2000\text{ см}^{-1}$, кювета с в-вом находилась между полюсами электромагнита, магнитное поле модулировалось с частотой 20 кГц, при регистрации использовалась схема синхронного детектирования, измерения производились двухлучевым методом. Радикал NH_2 образовывался при р-ции атомарного водорода с гидразином (давл. ~2 мм), наблюдался переход $000.5_{41} \leftarrow 010.4_{32}$ (для деф. кол.), а также колебатель-

Х. 1977 №20

(+1) ☒

1977

(11)

45-18382

но-вращательные переходы $5_{51} \leftarrow 4_{40}$ и $4_{41} \leftarrow 3_{30}$. Доплеровское уширение линий (~ 100 МГц) не позволило обнаружить СТС линий, определяющуюся ядерными моментами. Радикал НСО получался в результате реакции атомарного фтора с формальдегидом, наблюдались линии $F(15)_{9,8}$, $P(23)_{8,7}$ и $P(17)_{9,8}$ колебательно-вращательной полосы, относящейся к вал. кол. связи $C=O$.
А. В. Бобров



NH_2

Дж. М. М.

ж., 1978 №2

2 Б246. Спектр микроволнового оптического двойного резонанса NH_2 . III. Постоянные сверхтонкого взаимодействия ^1H и ^{14}N и постоянные спин-вращательного взаимодействия в состоянии X^2B_1 . Cook J. M., Hills G. W., Curl R. F., Jr. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . III. ^1H and ^{14}N hyperfine coupling constants and spin rotation constants in X^2B_1 . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 4, 1450—1461 (англ.)

Измерен спектр МВ (0,3—5 Мгц) оптич. двойного резонанса NH_2 с помощью перестраиваемого лазера (5670—6100 А). Молекулы NH_2 образовывались при прохождении смеси паров гидразина с водой через МВ-разряд. Приведены волновые числа и отнесение наблюдаемых переходов. Значения постоянных сверхтонкого взаимодействия равны (Мгц): $^{14}\text{N}-(o)_I=28,2$, $(aa)_I=-42,8$, $(bb)_I=-44,7$, $(cc)_I=87,5$, $(aa)_Q=0,1$, $(bb)_Q=-1,6$, $(cc)_Q=1,5$; $\text{H}-(o)_I=-67,2$, $(aa)_I=18,6$, $(bb)_I=-13,4$, $(cc)_I=-5,2$; спин-вращательных постоянных $A_S=-9267,8$, $B_S=-1353,9$, $C_S=12,0$; постоянных центробежного искажения для спин-вращательного взаимодействия $\Delta_N^S=-0,312$, $\Delta_K^S=-33,9$, $\Delta_{NK}^S=-3,51$, $\delta_N^S=-0,155$, $\delta_K^S=-0,480$. Полученные результаты сопоставляются с данными по спектру лазерного магнитного резонанса.

В. М. Ковба

1974
отмеч 5725

NH_2

2 Д390. Спектр микроволново-оптического двойного резонанса радикала NH_2 . III. Константы сверхтонких взаимодействий ядер ^1H и ^{14}N и спин-вращательного взаимодействия в состоянии X^2B_1 . Cook J. M., Hills G. W., Curl R. F., Jr. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . III. ^1H and ^{14}N hyperfine coupling constants and spin rotation constants in X^2B_1 . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 4, 1450—1461 (англ.)

1974

NH_2

Методом оптически-микроволнового двойного резонанса с использованием перестраиваемого лазера на красителе измерен вращательный спектр радикала NH_2 , полученного в микроволн. разряде через смесь воды с гидразином. Идентифицированы линии около 200 переходов с $J \leq 17/2$ в основном электронно-колебательном состоянии X^2B_1 : большинство линий относится к магнитно-дипольным переходам между спиновыми компонентами отдельных вращательных уровней. Анализ спектра выполнен с учетом квартичного центробежного искажения, квадрупольного, спин-спиновых и спин-вращательных взаимодействий. Для констант центробежного искажения и спин-вращательного взаимодействия получены значения $\Delta_N = -0,312$; $\Delta_K = -33,9$; $\Delta_{NK} = 3,51$; $\delta_N = -0,155$; $\delta_K = -0,480$; $A_S = -9267,8$; $B_S = -1353,9$; $C_S = 12,0$ (все в МГц).

5725
mm

ф. 1978
№ 2

М. Р. Алиев

NH₂

оттиски 5088

1977

9 Д546. Анализ спектров лазерного магнитного резонанса NH₂($\tilde{X}^2B_1$). Davies P. B., Russell D. K., Thrush B. A., Radford H. E. Analysis of the laser magnetic resonance spectra of NH₂($\tilde{X}^2B_1$). «Proc. Roy. Soc. London», 1977, A353, № 1674, 299—318 (англ.)

Получены и проанализированы спектры лазерного магн. резонанса радикала NH₂ в далекой ИК-области. В качестве источника монохроматич. излучения использовался субмиллиметровый лазер с оптич. накачкой, позволявший работать на 15 линиях генерации. На основании проведенного анализа спектров почти-всех вращательных состояний с энергией $< 300 \text{ см}^{-1}$ получен полный набор спектроскопич. констант описывающих основное электронно-колебательное состояние молекулы. Определены также значения констант сверхтонкой структуры для ядер ¹⁴N и ¹H. Полученные результаты сопоставлены с данными других работ. Библ. 32. В. С. 3.

анализ
спектров
вращат.
состояний
м.и.

Ф 1977. №9

NH₂

номер 5088

1977

спин-орбит
взаимодей.

86: 163269j Analysis of the laser magnetic resonance spectra of the amino radical ($\dot{X}^2B_1$). Davies, P. B.; Russell, D. K.; Thrush, B. A.; Radford, H. E. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, Engl.). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1977, 353(1674), 299-318 (Eng). The laser magnetic resonance spectra of NH₂ were measured by using 15 far IR frequencies. Anal. of the Zeeman patterns and hyperfine splittings of 17 rotational transitions yields values for rotation distortion and spin-rotation consts., as well as isotropic and anisotropic hyperfine coupling parameters for the ¹⁴N and ¹H nuclei. The values derived for these parameters are compared with those derived by other techniques.

C. A. 1977. 86 N 22

NH_2

1977

Спектроскоп.
при лазерн.
возбуждении

13 Б250. Спектроскопия сверхтонкого пересечения
уровней NH_2 с возбуждением лазером на красителе.
Dixon R. N., Field D. Hyperfine level-crossing spect-
roscopy of NH_2 with dye-laser excitation. «Mol. Phys.»,
1977, 34, № 6, 1563—1576 (англ.)

С помощью метода сверхтонкого пересечения уров-
ней измерена СТС ряда вращательных уровней коле-



2. 1978, N13

бательных состояний $(0,9,0)$ и $(0,10,0)$ состояния A^2A_1 молекулы NH_2 . Источником возбуждения флуоресценции служил непрерывный лазер на красителе. Разрешение составляло ~ 3 Мгц. Максим. амплитуда синусоидального магнитного поля не превышала 5 гс. Для анализа структуры проведены расчеты относит. полей для пересечения уровней как параметров модельного гамильтониана, а также относит. интенсивностей для линейного и нелинейного возбуждений. Результаты расчетов приведены для $I=1/2$ и 1 и для $I=3/2, 5/2, 7/2$ и $9/2$. Полученное значение параметра сверхтонкого взаимодействия a_N' ($36,4 \pm 2,0$ Мгц) для уровня $(0,10,0)$ хорошо согласуется с данными, полученными методом интермодулированной флуоресценции. Из спектров, связанных с переходами с подуровней $I=3/2$ и $5/2$ уровня 2_{02} $(0,9,0)$, получено: $a_N' = 23,18 \pm 0,25$ Мгц и $a_N' = 23,10 \pm 0,15$ Мгц соответственно. Определена константа взаимодействия Ферми для уровня $(0,9,0)$, равная 128 ± 2 Мгц, к-рая на $\sim 30\%$ меньше, чем для уровня $(0,10,0)$, в то время как постоянная χ (19 ± 3 Мгц) — больше. Полученные результаты обсуждены с точки зрения эффекта Реннера и $s-p$ -гибридной природы молек. орбитали, занятой неспаренным электроном.

С. Б. Осин

7977

NH₂

Correct

4.11 -

89: 33472w Hyperfine level-crossing spectroscopy of amidogen with dye-laser excitation. Dixon, R. N.; Field, D. (Sch. Chem., Univ. Bristol, Bristol, Engl.). *Mol. Phys.* 1977, 34(6), 1563-76 (Eng). Hyperfine structure of a no. of levels of the (0,9,0), and (0,10,0) vibrational states of the $\tilde{A}^2A_1$ state of NH₂ was measured using the magnetic level-crossing technique. A CW dye-laser excitation source was used, and the resolu. was ~3 MHz. The analyses were aided by calcn. of the relative fields for the level-crossings in terms of the parameters of a model Hamiltonian, together with their relative intensities for linear and nonlinear excitation. These calcs. are presented for $I = 1/2, 1$ for $J = 1 1/2, 2 1/2, 3 1/2$, and $4 1/2$. Hyperfine parameters for the (0,10,0) vibrational state agree with the literature values obtained using the intermodulated fluorescence method. An apparent drop of 30% was obsd. in the Fermi contact parameter between the (0,10,0) and (0,9,0) levels. The hyperfine splittings within the (0,9,0) state are not completely in accord with the simple model. These observations are briefly discussed in terms of the Renner effect and the s-p hybrid nature of the MO occupied by the unpaired electron.

C.A., 1978, 29, N4

1977

 NH_2 сверхтон.
структ.

88: 81234w Dye-laser Doppler-free spectroscopy of hyperfine levels in electronically excited amidogen. Dixon, R. N.; Field, D. (Sch. Chem., Univ. Bristol, Bristol, Engl.). *Lasers Chem., Proc. Conf.* 1977, 145-9 (Eng). Edited by West, Michael A. Elsevier: Amsterdam, Neth. Hyperfine structure of levels in the 0,10,0 and 0,9,0 vibronic states of the A^2A_1 state of NH_2 was measured by using the technique of magnetic hyperfine level-crossing spectroscopy. Anal. of these spectra shows that the hyperfine coupling consts. vary substantially with the extent of upper state vibration.

C.A., 1978, 88, N12

1977

NH₂cukup
menyebut

88: 56925q Amidogen radical ($\tilde{A}^2A_1$) from the predissociation of ammonia ($A^1A''_2$). Di Stefano, G.; Lenzi, M.; Margam, A.; Nguyen Xuan Chieu (Lab. Metodologie Avanzate Inorg., CNR, Rome, Italy). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(8), 3832-3 (Eng). The prodn. of $NH_2(\tilde{A}^2A_1)$ radical from vacuum UV photolysis of NH_3 (0.2 torr) was studied. The emission spectrum due to $NH_2(\tilde{A}^2A_1)$ radical produced by the photolysis extends from ~750 nm, where v_2 5-0 band is expected, to 420 nm. The fluorescence excitation spectrum of the $NH_2(\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1)$ emission is also given.

C.A. 1978, N 8

cmmlccc 5779

1977

NH_2

NH_2^-

kb, ccx.
pactes

87:175420k Theoretical value for the photodetachment energy of amidogen(-). Heaton, M. M. (Dep. Chem., New Mexico State Univ., Las Cruces, N. Mex.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(6), 2925-6 (Eng). Calcs. on NH_2^2B , and NH_2 were repeated by using an improved basis set given by S. Huzinaga and C. Arnau (1970) and provided a Koopman theorem est. of the photodetachment energy of 0.87 eV. A theor. value of the vertical photodetachment energy of 0.69 eV was calcd. The energies of the parent and mol. were not affected to any great extent by the change in basis, the slight improvement in total energy probably being due to the increase in the no. of the basis functions. The energies of the neg. ion were more markedly improved. Esp. gratifying is the increase in the magnitude of the orbital energy of the photodetached ($1b_1$) electron.

(+1) ~~X~~

C. A. 1977. 87 iv 22

оттиск 5779

1977

 NH_2 NH_2^-

6 Б1024. Теоретическое значение энергии фотоотщепления электрона от иона NH_2^- . Heaton M. M. Theoretical value for the photodetachment energy of NH_2^- . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 6, 2925—2926 (англ.)

Методом МО в приближении ССП произведены повторные расчеты энергий МО NH_2 и NH_2^- на основе нового набора базисных волновых функций, в котором учтена возможность уплотнения внешних электронных оболочек при образовании аниона, а также диффузность s- и p-электронных оболочек атома N. Переход к этому набору почти не влияет на расчетные энергии МО NH_2 , тогда как для NH_2^- достигается значительное улучшение согласия расчетной вертикальной энергии фотоотщепления электрона от NH_2^- (0,69 эВ) с эксперим. значением (0,78 эВ). Графики плотностей вероятности МО $1a_1$, $2a_1$, $3a_1$ и $4b_2$ для NH_2 и NH_2^- показывают, что эти МО в анионе более диффузны, чем в исходной молекуле. Это показывает, что определяющую роль в хороших результатах расчета играет диффузность s- и p-электронных функций атома N, а не предполагаемое уплотнение МО в анионе.

В. Е. Скурат

расчет
энергий
фотоотщепле-
ния электрона

Х. № 1977

NH_2

*4-17999

1977.

9 Д548. Микроволновый-оптический двойной резонанс NH_2 . Ч. II. Индуцированные столкновениями переходы в состояние A^2A_1 и наблюдение новых колебательных состояний. Hills G. W., Curl R. F., Jr. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . II. Collision-induced transitions in A^2A_1 and observations of a new vibronic state. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 4, 1507—1513 (англ.)

Получены микроволн. спектры в области 6,4 и 15,7 Ггц радикалов NH_2 , возникающих в разряде, при облучении одномодовым лазером на красителе непрерывного действия с мощностью 20—50 мвт. Частота генерации соответствовала электронному переходу $A^2A_1, \pi(0,10,0) \leftarrow \leftarrow X^2B_1(0,0,0)$ в NH_2 . В микроволн. спектре кроме линий, отвечающих вращательным переходам в основном состоянии, наблюдаются линии, соответствующие состоянию $X^2B_1(0,12,0)$. Наблюдены также линии, индуцированные столкновениями с партнерами H_2O и N_2H_4 . Поскольку наблюдаемые переходы не сопровождаются изменением четности, предполагаемый механизм взаимодействия-квадрупольный. Ч. I см. РЖФиз, 1977, 1Д598.

М. Тонков

м. в.
спектр

ф 1977
№9

#4-17999

1977

NH₂

82 130411w Microwave optical double resonance spectrum of amidogen. II. Collision-induced transitions in A^2A_1 and

observations of a new vibronic state. Hills, G. W.; Curl, R. F., Jr. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(4), 1507-13 (Engl). Strong microwave optical double resonance (MODR) signals were obsd. for NH₂ around 6.4 and 15.7 GHz. These transitions occur between a previously unobsd. rovibronic level and, resp., the $J = 1/2$ and $J = 3/2$ spin rotational levels of 1₀₁, A^2A_1 $\alpha(0,10,0)$. This previously unknown level was tentatively assigned as the 2₀₀, $J = 3/2$, X^2B_1 (0,12,0). The N and J assignments are certain, the K_a is fairly certain, and the vibronic assignment is very tentative. In addn. to MODR signals obsd. by direct laser excitation of the levels involved in the microwave transition, these microwave transitions are MODR active when a no. of rotational levels of the A^2A_1 (0,10,0) band are excited. These collision-induced signals are interpreted qual. in terms of a simplified model. Observations of the collision-induced transition (tentatively assigned as) 2₀₀, $J = 3/2 \leftarrow 3_{22}$, $J = 5/2$, X^2B_1 (0,12,0) are also reported.

sign

C. A. 1977 86 N18

NH_2

Х-4-17999

1977

16 Б294. Спектр микроволнового оптического двойного резонанса NH_2 . II. Столкновительные переходы в состоянии $\tilde{A}^2A_1$ и наблюдение нового вибронного состояния. Hills G. W., Curl R. F., Jr. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . II. Collision-induced transitions in $\tilde{A}^2A_1$ and observations of a new vibronic state. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 4, 1507—1513 (англ.)

М. В.

Методом микроволнового оптического двойного резонанса (МОДР) измерены интенсивные разрешенные электрич. дипольные переходы $\text{NH}_2 \sim 6,4$ и $15,7$ Гц. Измеренные частоты отнесены к переходам между ранее ненаблюдавшимся ровибронным уровнем 2π , $J=3/2$, состояния $\tilde{X}^2B_1$ (0,12,0) и, соотв., двумя спин-вращательными уровнями 1_{10} , $J=1/2$ и $J=3/2$, состоя-

Х. 1977. №16

ния $\tilde{A}^2A_{1\pi}$ (0,10,0). Сигналы МОДР для обоих переходов характеризуются уменьшением полной флуоресценции в присутствии МВ-излучения в отличие от сигналов МОДР магнитных дипольных или электрич. дипольных переходов в основном состоянии. Исследованы сигналы МОДР в области частот 6,4 и 15,7 ГГц, связанные со столкновительными МВ-переходами в $\tilde{A}^2A_1$ -состоянии. Установлено, что правила отбора для столкновительных переходов: $\Delta K_a = 0, \pm 2$. Полученные результаты согласуются с ранее выполненными измерениями методом лазерной флуоресценции. Сообщ. I, РЖХим, 1977, 1Б269. С. Н. Мурзин

NH₂

Klimo Viliam,
Tiňo Jozef.

1977

расчет
методом
Хартли-Рока

"Chem. Phys. Lett",
1977, 46, №, 481-484.

III

(с. CH₃)

NH₂

Ommeu 5757 1977

(Ae)

Low J.P.

J. Amer. Chem. Soc.,
1977, 22, (17), 5557-70.

NH₂⁻
pyrrole

ommeeu 5937 1977

Rasaneu M., et al.

u. k.
eneup

Intern. Confer.

Matrix Isolat.

8 mampuse

Spectrosc.

West-Berlin, 21-24 June

1977

NH_2

образование
при преддиссо-
 NH_3

10 Б164. Образование $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ в результате 1977
преддиссоциации $\text{NH}_3(\tilde{A}^1A_2'')$. Stefano G. Di, Len-
zi M., Margani A., Nguyen Xuan C. $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$
from the predissociation of $\text{NH}_3(\tilde{A}^1A_2'')$. «J. Chem.
Phys.», 1977, 67, № 8, 3832—3833 (англ.)

Исследованы спектры испускания (переход $\tilde{A}^2A_1—$
 $—\tilde{X}^2B_1$, 750—420 нм) и возбуждения флуоресценции
молекулы NH_2 , образующейся при ВУФ-фотолизе ам-
миака ($p \sim 0,2$ мм, водородная разрядная лампа).
В спектре возбуждения флуоресценции наблюдается
серия полос, связанная с переходом $\tilde{A}^1A_2(v_2'=7—14)—$
 $—\tilde{X}^1A_1(v_2''=0)$ NH_3 (190—170 нм) и две полосы пе-
рехода $B^1E''(v_2'=0,1)—\tilde{X}^1A_1(v_2''=0)$ NH_3 (около
165 нм). Ставится под сомнение выдвинутое ранее
предположение (см. Back R. A. и др. «Can. J. Chem.»,
1977, 55, 1387), что при преддиссоциации $\text{NH}_3(\tilde{A}^1A_2'')$
протекают параллельно два конкурирующих процесса
с образованием $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ и $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$. В. М. Ковба

Х. 1978, N 10

NH_2

1974

Виноградов И. П. и др.

спектр

М. физ. химии,

молекулы.

1974, 51 (8), 2017-21.

сер. NH_2 (III)

NH_2

Гусеников О. Н. и др.

1977

(см. п.)

"Изв. Высш. Учебн. Завед.,
Физ.", 1977, 20(4), 54-8



(см. CO_2) III

NH₂

ommua 6749 1978.

Baird N.P.

reacryl.

reacryl

J. Chem. Educt.

1978, 55 (7) 412-417

NH_2

CH_2

H_2O

предсказ.
геометрии

(+2) ☒

ф. 1978

№ 11

1978
11 Д192. Влияние базисного набора и конфигурационного взаимодействия на предсказание геометрии молекул типа AH_2 . Bell Stephen. The effects of basis set and configuration interaction on the predicted geometries of AH_2 molecules. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 7, 3014—3024 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с полной оптимизацией геометрии проведены расчеты молекул типа AH_2 : H_2O в состоянии $^1\text{A}_1$, NH_2 — $^2\text{B}_1$ и $^2\text{A}_1$, CH_2 — $^1\text{A}_1$ и $^3\text{B}_1$, H_2O^+ — $^2\text{B}_1$ и $^2\text{A}_1$, BH_2 — $^2\text{A}_1$. Учет конфигурац. взаимодействия (КВ) приводит к увеличению длин связей на 0,01—0,03 Å и уменьшению углов на 1—2° для сильно изогнутых молекул и такому же увеличению углов для малонизогнутых. При увеличении размера базиса вклад от учета КВ уменьшается. Результаты расчетов представлены в виде диаграмм в координатах: валентный угол — длина связи. Обнаружено большое сходство диаграмм для разных молекул, на основании чего оказалось возможным предсказание геометрии с большей точностью, чем при одном каком-нибудь расчете (за исключением расчета в очень большом базисе и с учетом КВ). В частности, предсказаны результаты расчетов для NH_2^- в состоянии $^1\text{A}_1$.
В. Л. Лебедев

NH₂

[omitted 7-258]

1948

Caralp F. et al.

снхмф

Combust. Flame 1948,
33(3), 299-303.



1 см. NH

) III

оптисен 6548

1978

NH₂

22 Б254. Спектр микроволнового оптического двойного резонанса NH₂. IV. Наблюдение необычного вращательного перехода в X²B₁. Hills G. W., Lower R. S., Cook J. M., Curl R. F. Microwave optical double resonance spectrum of NH₂. IV. Observation of an unusual rotational transition in X²B₁. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 9, 4073—4076 (англ.)

Методом МВ-оптич. двойного резонанса МОДР измерены два вращательных перехода $3_{31} \leftarrow 4_{13}$, $J=7/2$ (I) и $3_{31} \leftarrow 4_{13}$, $J=7/2 \leftarrow J=9/2$ (II) молекулы NH₂ в основном состоянии ²B₁. Переход I наблюдали в области частот около 5,5 ГГц при оптич. накачке перехода $5_{05} \leftarrow 4_{13}$, $J=9/2 \leftarrow J=7/2$, A²A₁Σ(0,9,0) ← X²B₁(0,0,0) при 16771,16 см⁻¹. Переход II обусловлен спин-вращательным расщеплением и наблюдался в области частот около 11,7 ГГц. Оба перехода I и II разрешены в магнитном дипольном приближении. Из анализа структуры переходов I и II определены пять из шести линейно независимых постоянных, описывающих влияние центробежного искажения на спин-вращательное взаимодействие $\eta_{aaaa}=30,76$ МГц, $\eta_{bbbb}=0,624$ (14) МГц, $\eta_{aabb}=-2,7$ (14) МГц, $\eta_{bbaa}=3,9$ (14) МГц и $(\eta_{abab}+\eta_{abba})/2=3,4$ (2) МГц.

С. Н. Мурзин

6021/1-4209
XIII

(1111)

2-1978, N22

NH₂

ammun 6548

1978

XIII - 4209

89: 50889c. Microwave optical double resonance spectrum of amidogen. IV. Observation of an unusual rotational transition in $\tilde{X}^2B_1$. Hilla, G. W.; Lowe, R. S.; Cook, J. M.; Curl, R. F., Jr. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1978, 68(9), 4073-6 (Eng). Two rotational transitions in the ground 2B_1 state of NH₂ ($3_{31}, J = 7/2 \leftarrow 4_{13}, J = 7/2$ and $3_{31}, J = 7/2 \leftarrow 4_{13}, J = 9/2$) were obsd. by microwave optical double resonance. The transitions are magnetic dipole allowed as a result of the spin-rotation interaction mixing of $4_{13}, J = 7/2$ with $3_{31}, J = 7/2$. An anal. of the mixing when combined with the previously detd. spin-rotation centrifugal distortion parameters allow the detn. of the 6 linearly independent spin-rotation centrifugal distortion consts. The resulting consts. (in MHz) are $\eta_{aaaa} = 30.7(6)$, $\eta_{bbbb} = 0.624(14)$, $\eta_{aabb} = -2.7(14)$, $\eta_{bbba} : -3.9(14)$, and $\eta_{cbab}/2 = 3.4(2)$, where the quoted error in parentheses is 3 std. deviations.

MNH.

C. A. 1978. 89 n 6

ИИ₂

1978

24 Б24. Неэмпирические поверхности потенциальной энергии триплетных состояний NH_2^+ . Hirst David M. Ab initio potential energy surfaces for triplet states of NH_2^+ . «Mol. Phys.», 1978, 35, № 6, 1559—1568 (англ.)

Рассчитаны поверхности потенциальной энергии триплетных состояний молек. иона NH_2^+ , связанные с диссоциац. пределами $\text{N}^+ + \text{H}_2$ и $\text{N} + \text{H}_2^+$. Вычисления проведены методом configuraц. взаимодействия с использованием базисных наборов Данинга сгруппированных гауссовых функций s - и p -типа с добавлением поляризац. p -орбиталей на атомах Н и d -орбиталей на атоме N. Результаты представлены графически для двух поверхностей линейной несимм. конфигурации ($^3\Sigma^-$), трех поверхностей для конфигурации C_{2v} (1^3A_2 , 2^3A_2 и 3B_1) и трех поверхностей для конфигурации симметрии C_s ($1^3A''$, $2^3A''$ и $3^3A''$). Во всех случаях межъядерное расстояние фрагмента H_2 составляло 1,4 ат. ед. В случае поверхностей конфигурации C_s результаты представлены для трех значений угла θ между прямой, соединя-

кв. мех.
расчет

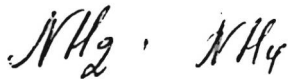
х. 1978, N 24

ющей атом азота с центром молекулы H_2 и осью H_2 .
 Отмечено, что включение в базис поляризац. орбиталей
 мало изменяет потенциалы в точках минимумов. Сделано
 заключение, что при $0 \leq 30^\circ$ р-ция $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$
 протекает по прямому механизму на поверхности
 $^3A'' - ^3\Sigma^-$. При остальных значениях θ движение внача-
 ле осуществляется по поверхности $1^3A''$, и в области
 псевдопересечения существует большая вероятность пе-
 рехода на поверхность $2^3A''$ при не очень малых энер-
 гиях соударения. Для геометр. конфигураций C_{2v}
 движение осуществляется по нижней поверхности 3A_2 .
 Триpletные поверхности, коррелирующие с диссоциац.
 пределом $\text{N}(^4S) + \text{H}_2(^2\Sigma_g^+)$ являются отталкиватель-
 ными.

А. В. Немухин



1978



9 Д221. Неэмпирические исследования химического равновесия. Равновесия для гидридов второго периода AH_2 , AH_3 и AH_4 и их катионов. Kellö Vladimir, Urban Miroslav, Carsky Petr, Slanina Zdeněk. Ab initio studies of chemical equilibria. Equilibria containing first row hydrides AH_2 , AH_3 and AH_4 .

ракет равнов. геометрии,
колебат. частоты,
стат. суммы,

а3с,
в. Н

Ф, 1978, №

(+2)

□

and their positive ions. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 53, № 3, 555—559 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских ф-ций 9s5p/4s, сгруппированном в минимальный, а также в этом же базисе с учетом поляризационных ф-ций *d*-типа для атомов N и O и *p*-типа для атомов H рассчитаны теплоты реакций: $\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_3$; $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4^+ + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$; $\text{NH}_4^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2$; $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4^+$; $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+$; $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. Для всех реагентов рассчитана равновесная геометрия, колебательные частоты и колебательные статистич. суммы. Для *t*-р 298, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 и 5000° K рассчитаны константы равновесия, хорошо согласующиеся с имеющимися эксперим. данными (при расчетах учитывалась поправка на энергии корреляции, взятая из литературы).

В. Л. Лебедев

1978

 NH_2 $NH_3; NH_3^+$ NH_4

9 Д221. Неэмпирические исследования химического равновесия. Равновесия для гидридов второго периода AH_2 , AH_3 и AH_4 и их катионов. Kellö Vladimir, Urban Miroslav, Carsky Petr, Slanina Zdeněk. Ab initio studies of chemical equilibria. Equilibria containing first row hydrides AH_2 , AH_3 and AH_4 .

расчет геометрииVi; сумм. сумм.

Мгц.

ф. 1978/19

(72) 7

and their positive ions. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 53, № 3, 555—559 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских ф-ций $9s5p/4s$, сгруппированном в минимальный, а также в этом же базисе с учетом поляризационных ф-ций d -типа для атомов N и O и p -типа для атомов H рассчитаны теплоты реакций: $\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2 + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$; $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4^+ + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$; $\text{NH}_4^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2$; $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{NH}_3^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4^+$; $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+$; $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. Для всех реагентов рассчитана равновесная геометрия, колебательные частоты и колебательные статистич. суммы. Для t -р 298, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 и 5000° K рассчитаны константы равновесия, хорошо согласующиеся с имеющимися эксперим. данными (при расчетах учитывалась поправка на энергии корреляции, взятая из литературы).

В. Л. Лебедев

H_2N

Lovaas F. J.

1978

(min.)

J. Phys. and Chem.

Ref. Data, 1978, 7 (4),

1445-1750.

Таблицы м. в. энергии
и. Механические массы

(см. таблицы; и)

$\text{NH}_2(^2\text{A}_1)$

OSTUEK 6312 1978

McDonald J.R. et al

Хлорид аммония.

Chem. Phys., 1978,

30, 133-145

1978

NH₂

Di.
mopzcon.

88: 112775c A matrix infrared study of the NH₂ torsions of amides. Rasanen, Markku; Murto, Juhani; Kivinen, Antti (Dep. Phys. Chem., Univ. Helsinki, Helsinki, Finland). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978, 82(1), 63-5 (Eng). An Ar- and N₂-matrix IR study of several amides showed a very intense band in the far-IR region and in almost all cases this band is the most intense in the whole spectrum. It shifts by ~80 cm⁻¹ towards higher frequencies on going from Ar to N₂ medium and doping the Ar matrix with a small amt. of N₂ (1-2%) leads to bands similar to the N₂ complex bands of alcs. All obsd. phenomena indicate a marked similarity between the band in question and the OH torsion band of alcs.; the band is thus assigned to the NH₂ torsion. The NH₂ torsional peaks of the amides are temp. dependent in N₂ matrixes whereas in Ar there are no observable changes in the temp. region 10-25 K.



C.A. 1978, 82, 116

LiH_2 ; BeH_2 , BH_2 , (растет вверх. сир.) 1978
 CH_2 , NH_2 , H_2O , FH_2 , HeH_2 , SiH_2 , PH_2 , SH_2 , BX-1784
 NeH_2 , NaH_2 , MgH_2 , CeH_2 , ArH_2
Takahata Y.

Chem. Phys. Lett., 1978, 59, n 3, 472-474 (англ.)

The effects of the 1σ molecular orbital on the geometry of AH_2 systems.

PNEXL, 1979, 8528

10

NH₂

ommu 7279 1978

Thompson H. B. et al

reconst.
society J. Amer. Chem. Soc.
1978, 100 (23), 7213-19

NH_2 6848 1978

Vervloet M., et al.

J. Chem. Phys., 1978, 69 (3)

1257-62

New vibronic levels of NH_2
excited by a  blue cw dye
laser.

NH_2

оттисек 6848
6376

1978

24 Б205. Молекулярные постоянные уровня 010 основного электронного состояния $\tilde{X}^2B_1$, NH_2 Vervloet M., Merienne-Lafore M. F., Ramsay D. A. Molecular constants for the 010 level of the $\tilde{X}^2B_1$ ground state of NH_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 1, 5—7 (англ.)

спектр
испускания

Измерены спектр испускания NH_2 (переход $\tilde{A}^2A_1$ — $\tilde{X}^2B_1$), возбуждаемый в МВ-разряде, и спектр флуоресценции NH_2 ($\tilde{A}$ — $\tilde{X}$), возбуждаемый лазером на красителе (кумарин 74). Получены след. значения молек. постоянных $\tilde{A}$, $\tilde{B}$, $\tilde{C}$, Δ_K , Δ_{NK} , Δ_N , δ_K , δ_N , H_K , L_K , ϵ_{aa} , ϵ_{bb} , ϵ_{cc} , η_{aaaa} , T , NH_2 ($\tilde{X}^2B_1$, 010) (в см^{-1}): 25,9684, 13,1136, 8,0371, $3,470 \times 10^{-2}$, $-4,99 \times 10^{-3}$, $1,209 \times 10^{-3}$, $2,23 \times 10^{-3}$, $4,83 \times 10^{-4}$, $1,114 \times 10^{-4}$, $-2,68 \times 10^{-7}$, $-0,396$, 0,0511, 0,0042, 0,00125, 1497,274.

В. М. Ковба

х.1978, N24

XIII - 3887

ommuu 6248 6376 1978

NH₂

89: 120121z Molecular constants for the 010 level of the $\tilde{X}^2B_1$ ground state of amidogen. Vervloet, M.; Merienne-Lafore, M. F.; Ramsay, D. A. (Lab. Chim. Phys., UER Sci., Reims, Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 57(1), 5-7 (Eng). The $\tilde{A}^2A_1$ - $\tilde{X}^2B_1$ emission spectrum of NH₂ was investigated (a) with moderate resoln. (± 1 cm⁻¹) by excitation with a coumarin dye laser and (b) with higher resoln. (± 0.02 cm⁻¹) by excitation in a microwave discharge. Rotational assignments were made for bands (0, ν_2' , 0) $\rightarrow$ (0, 0, 0) and (0, ν_2' , 0) $\rightarrow$ (0, 1, 0) with $\nu_2' = 12, 13, 14$ and 15. Term values were established for 93 rotational levels of the 010 level of the ground state, and were fitted with a std. deviation of 0.032 cm⁻¹ to a Hamiltonian with 15 mol. consts. A table of term values is given for the 010 level up to the 8₈₀F₁ and F₂ rotational levels.

M.N.

XIII-3887

C.H., 1978, L9N14

NH_2

сптиск

6376

1978

1 Д851. Молекулярные постоянные уровня 010, основного состояния X^2B_1 радикала NH_2 . Vervloet M., Merienne-Lafore M. F., Ramsay D. A. Molecular constants for the 010 level of the X^2B_1 ground state of NH_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 1, 5—7 (англ.)

М.Н.
Спектр флуоресценции радикала NH_2 , соответствующий переходу $A^2A_1-X^2B_1$ в области 4000—8900 Å, возбуждался лазером на красителе и в микроволн. разряде. В результате анализа колебательно-вращательной структуры интерпретированы полосы $(0, \nu_2', 0) \rightarrow (0, 0, 0)$ и $(0, \nu_2', 0) \rightarrow (0, 1, 0)$, $\nu_2' = 12, 13, 14; 15$. Определены положения 93 вращательных подуровней F_1, F_2 , принадлежащих уровню 010 состояния X^2B_1 . Вычислены ~15 молекулярных постоянных этого уровня. М. А. Ковнер

ф. 1979, №1

XIII-3881

NH₂

ammonia 8914

1979

91: 219808g Molecular constants for the ground state of amidogen radical. Birss, F. W.; Ramsay, D. A.; Ross, S. C.; Zauli, C. (Dep. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, AB Can. T6G 2G2). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 78(2), 344-6 (Eng). The absorption spectrum of NH₂ was reinvestigated using high resolving power and resulted in considerably improved rotational consts. for the ground state. The Hamiltonian used is a combination of the A-form reduced asym. rotor Hamiltonian of J. K. G. Watson (1977) and the A-form reduced spin-rotation Hamiltonian of J. M. Brown and T. J. Sears (1979).

u.n.

XIII-5579

C.A. 1979, 9, 126

NH_2

Синтез 8914

1979

6 D174. Молекулярные константы для основного состояния радикала NH_2 . Molecular constants for the ground state of NH_2 . Birss F. W., Ramsay D. A., Ross S. C., Zauli C. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 2, 344—346 (англ.)

Из частот 2739 линий, измеренных методами ИК-лазерного магнитного и оптического микроволн. двойного резонанса и по оптич. спектру с использованием вращательного и спин-вращательного гамильтонианов в форме Уотсона, вычислены значения вращательных и центробежных постоянных (вплоть до коэф. при N_a^8) и постоянных спин-вращательного взаимодействия для основного электронного состояния $\tilde{X}^2B_1$ радикала NH_2 .

М. Р. Алиев

M_n



XIII-5579

Ф 1980 №6

NH₂

Омтска 8914

1979

9 Б227. Молекулярные постоянные NH₂ в основном состоянии. Birss F. W., Ramsay D. A., Ross S. C., Zauli C. Molecular constants for the ground state of NH₂. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 2, 344—346 (англ.)

Измерен оптич. спектр поглощения свободного радикала NH₂ со спектральным разрешением $6 \cdot 10^5$. Полученные данные вместе с известными данными измерений

молекул.
посредств.

XIII-5579

зн.
ары

2.1980.19

методами МВ-оптич. двойного резонанса (МОДР), ИК-лазерного магнитного резонанса (ЛМР) и эмиссионной спектроскопии (ЭС), использованы для определения молек. постоянных NH_2 в основном X^2B_1 состоянии. Анализ спектров выполнен при использовании гамильтониана в представлении Уотсона с учетом квартичных, секстичных и октичных постоянных центробежного искажения и спин-вращательного взаимодействия. В расчет молек. постоянных включены 31 частота МОДР, 24 частоты ЛМР, 37 энергетич. уровней ЭС и 2234 энергетич. уровней, определенных из оптич. спектра. Вращательные постоянные в основном состоянии равны (в Мгц) $A=710311(7)$, $B=388289(5)$, $C=245015(5)$ и квартичные постоянные центробежного искажения — (в Мгц) $\Delta_K=659,0(13)$, $\Delta_{NK}=124,5(10)$, $\Delta_N=31,55(19)$, $\delta_K=30,0(11)$, $\delta_N=12,62(9)$. Включение в анализ оптич. данных значительно повысило точность определения центробежных постоянных, однако, практически не повлияло на точность определения постоянных спин-вращательного взаимодействия. С. Н. Мурзин

NH_2 (un) XIII-5579 1979

Birss F.W., Ramsay D.A., Ross S.C.,
Zauli C.,
J. Mol. Spectrosc., 1979, 78, v2, 344-346
(un)

molecular constants for the ground
state of NH_2 .

Per Xun, 1980, 95227

10

Ⓟ

NH₂

[ommuca 8048]

1949

Brown J. et al.

u. n.

" J. Mol. Spectrosc. " 1949,
45, 11, 111-33



cc. HO₂ - 11

1979

$\text{NH}_2(\text{Vi})$

XIII-5535

Davies P.B., Handy B.G., Russell D.

Chem. Phys. Lett. 1979, 68(2-3),
395-8.

Infrared diode laser spectroscopy
of the difluoro  amide radical.

C.A. 1980, 92, N12, 101700h

FO

(⊕)

NH₂

NH

pono-
gucces

Dr. Cuenip.

ommuca 8573

1979

V92: 85848c Argon fluoride (ArF) laser photodissociation of ammonia at 193 nm: internal energy distributions in amidogen radical $\tilde{X}^2B_1$ and $\tilde{A}^2A_1$, and two-photon generation of imidogen radical $A^3\Pi$ and $b^1\Sigma^+$. Donnelly, V. M.; Baronavski, A. P.; McDonald, J. R. (Chem. Div., Nav. Res. Lab., Washington, DC 20375 USA). *Chem. Phys.* 1979, 43(2), 271-81 (Eng). NH₃ was photolyzed with an ArF excimer laser at 193 nm. NH₂ was formed in the $\tilde{A}^2A_1$ state, detected through the identification of $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ emission bands between 620 and 1100 nm, and also in the $\tilde{X}^2B_1$ state, identified by dye laser induced fluorescence on the $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ transition. The $\tilde{A}$ -state yield is ~2.5% relative to the $\tilde{X}$ -state. The $\tilde{A}^2A_1$ state has a propensity for being formed in high K' rotational levels. The ν'_2 vibrational levels of the $\tilde{A}^2A_1$ state appear to be populated in a monotonically decreasing distribution, with an av. vibrational

(+1) 

CA 1980 92 N10

energy content of 1000 cm^{-1} . Rotational populations were deduced for the $050\ \Sigma$ vibrational level of the A^2A_1 state. The colder-than-room-temp. rotational distribution ($T_{\text{rot}} = 210 \pm 40\text{ K}$) is explained by angular momentum conservation arguments. The vibrational and rotational features obsd. in the dye laser induced fluorescence excitation spectrum of $\text{NH}_2\ \bar{A} \leftarrow \bar{X}$ could not be assigned at near collision-free pressures. However, under thermalized conditions, the $090 \leftarrow 000\ \Sigma$, $090 \leftarrow 000\ \Delta$, $0\ 100 \leftarrow 000\ \pi$ and $0\ 100 \leftarrow 000\ \phi$ bands were clearly identified. Arguments are presented which show that the nascent X^2B_1 photofragment is created either with the ν''_2 vibrational population, or the K''_a rotational population inverted. $\text{NH}\ A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-$ and $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ emission were also detected at 336 and 471 nm, resp. Formation of $\text{NH}\ A^3\Pi$ and $b^1\Sigma^+$ is attributed to 2-photon resonance processes.

NH₂

2 Д736. Д возбужденного состояния и процессы бимолекулярного тушения NH₂($\tilde{A}^2A_1$). Excited state dynamics and bimolecular quenching processes for NH₂($\tilde{A}^2A_1$). Donnelly V. M., Baronavski A. P., McDonald J. R. «Chem. Phys.», 1979, 43, № 2, 283—293 (англ.)

Измерены радиационные времена жизни и константы скорости тушения радикалов NH₂($\tilde{A}^2A_1$), образующихся при фотолизе NH₃ излучением ArF-лазера ($\lambda=193$ нм). Хорошо разрешенная колебательно-вращательная структура в спектре флуоресценции NH₂($\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$) позволила исследовать динамику отдельных колебательно-вращательных уровней состояния NH₂($\tilde{A}^2A_1$) вплоть до $v'_2=8$ и $K_a=7$. Для радиационного времени жизни уровней состояния $\tilde{A}^2A_1$, невозмущенных реннер-теллеровским взаимодействием с основным состоянием, получено

спектр
флуоресценции
колебательно-
вращательной
структуры.

Ф. 1080. N2

значение (46 ± 6) мксек. Установлено, что колебательная и вращательная релаксации в состоянии A^2A_1 , по крайней мере, на порядок медленнее электронного тушения этого состояния молекулами NH_3 . В затухании широкополосного излучения, дающего $\sim 15\%$ вклад в интенсивность флуоресценции NH_2 в области 620—890 нм, обнаружена ранее не наблюдавшаяся медленная компонента (≥ 100 мксек), обусловленная взаимодействием некоторых уровней состояний $\tilde{A}^2A_1$ и X^2B_1 . Библ. 23.

В. С. Иванов

NH₂

Chem 70

91: 219714y Excited state dynamics and bimolecular quenching processes for amidogen radical ($\tilde{A}^2A_1$). Donnelly, V. M.; Baronavski, A. P.; McDonald, J. R. (Chem. Div., Nav. Res. Lab., Washington, DC 20375 USA). *Chem. Phys.* 1979, 43(2), 233-93 (Eng). Radiative lifetimes and quenching rate consts. were measured for the $\tilde{A}^2A_1$ state of NH₂, formed through ArF excimer laser photolysis of NH₃ at 193 nm. The NH₂($\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$) emission is discrete, allowing single vibrational and rotational levels to be isolated. An av. radiative lifetime of $31 \pm 4 \mu s$ and an NH₃ quenching rate const of $(6.1 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is independent of the K'_a rotational level and v'_2 vibrational level for $K'_a = 1, 4, 5$ and 6 and $v'_2 = 6, 7$ and 8. The 050 Σ level ($K'_a = 0$) lifetime is slightly longer ($46 \pm 6 \mu s$) and its quenching rate const. somewhat lower [$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]. These lifetimes are interpreted as radiative lifetimes of levels of the $\tilde{A}^2A_1$ state, unperturbed by Renner-Teller coupling with the ground state. The quenching by NH₃ is predominately electronic quenching of the $\tilde{A}^2A_1$ state, with vibrational and rotational relaxation within the excited state being at least 10 times slower. A 2nd, previously unobsd., long-lived component is found in the decay of broad-band emission, comprising $\approx 15\%$ of the fluorescence intensity between 620 and 890 nm. Its lifetime is $\geq 100 \mu s$, with an apparent quenching rate const. of $7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This long-lived emission is ascribed to sparse coupling between some levels of the $\tilde{A}^2A_1$ and $\tilde{X}^2B_1$ states.

C.A. 1979, 91, N26

NH₂

Commech 85141

1979

DeFrees S. J.; et al.

pub-sub-est.
receptor
paper

J. Amer. Chem. Soc.

1979, 101 (15), 4085-89

(em. H₂; III)

NH_2

переход
вращат.
энергии

1979
11 Д314. Переход вращательной энергии в пределах $\tilde{A}^2A_1$ -состояния NH_2 : абсолютные коэффициенты скорости и влияние спинного обмена в столкновениях с атомами H. Dixon R. N., Field D. Rotational energy transfer within the $\tilde{A}^2A_1$ state of NH_2 : absolute rate coefficients and the influence of spin exchange in collisions with H atoms. «Proc. Roy. Soc. London.», 1979, A366, № 1725, 247—276 (англ.)

Рассмотрены процессы перехода вращательной энергии (ПВЭ) в пределах $(0,9,0)$ -колебательного уровня $\tilde{A}^2A_1$ -состояния NH_2 . Партнерами столкновения, ответственными за большую долю перехода, являются атомы H, концентрация которых достаточно велика при образовании радикалов NH_2 в реакции паров гидрозина с атомами водорода. Радикалы NH_2 возбуждались в состояние $\tilde{A}^2A_1$ с помощью лазера непрерывного действия на красителях. Измеренные времена жизни возбужденных состояний NH_2 в ф-ции ровибронной энергии позволили получить абс. величины коэф. скорости процессов ПВЭ.

Р. Ю. З. Н. Н.

Исследовано также поведение электронного спина при ПВЭ. Протабулированы измеренные 14 коэф. скорости для перехода между ортоуровнями $(0,9,0)$ -колебательного уровня $\text{NH}_2\bar{A}^2A_1$ в столкновениях с Н и рассчитанные по борновской модели искаженных волн. Модель дает полуколичеств. согласие с экспериментом. Показано, что электронный спектр NH_2 обладает разрешаемой в эксперименте дублетной структурой. Анализ полученных данных показывает, что наблюдаемый в эксперименте переход вращательной энергии в большой степени определяется спиновой ориентацией. Библ. 24. И. Флакс

NH_2

NO_2

H_2

N_2

спектроскоп.
эл. переход.

(3) ▣

Х. 1979, N 18

18 Б1302. Оптогальваническая спектроскопия некоторых молекул в разрядах: NH_2 , NO_2 , H_2 и N_2 . Feldmann D. Opto-galvanic spectroscopy of some molecules in discharges: NH_2 , NO_2 , H_2 and N_2 . «Opt. Commun.», 1979, 29, № 1, 67—72 (англ.)

Оптогальваническая спектроскопия, применявшаяся ранее для изучения атомных частиц в основном и метастабильных возбужденных состояниях, использована для изучения электронных переходов из основного и метастабильных возбужденных состояний молекул NH_2 , NO_2 , H_2 и N_2 . Зону разряда постоянного тока при низком давл. (0,2—5 мм) в потоках различных газов облучали прерывистым светом перестраиваемого лазера на красителе непрерывного действия и при помощи синхронного усилителя регистрировали изменения напряжения разряда, возникающие, когда длина волны лазерного излучения совпадала с длиной волны атомного или молек. перехода. Длины волны лазера меняли от 570 до 620 нм. При разряде в NH_3 и NO_2 наблюдали оптогальванич. спектры NH_2 и NO_2 , структура к-рых хорошо согласуется со структурой известных из лит. спектров поглощения этих молекул. При разряде в H_2 наблюдали довольно слабые линии, основная часть к-рых м. б.

идентифицирована как линии переходов между уровнями высоковозбужденного триплетного состояния $2p^3\Pi$ и состояниями, близкими к пределу диссоциации. При разряде в N_2 наблюдали все интенсивные полосы 1-й положит. системы N_2 (переход $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$), а также полосы перехода между ридберговскими состояниями $N_2(C_4^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+)$ (система Ледбеттера). Оба низших состояния наблюдавшихся переходов являются метастабильными. Их энергии равны 6 эв ($A^3\Sigma_u^+$) и 12 эв ($^1\Sigma_g^+$). В опытах с H_2 и N_2 производили также изучение пространственных распределений оптогальванич. спектров, по к-рым можно судить о распределении конечных возбужденных метастабильных молекул. В опытах с O_2 наблюдали только континуум и две интенсивные атомные линии при 595,9 и 604,7 нм. В разряде в Ag наблюдали много линий слабой интенсивности, сравнимой с сигналами молекул, но более слабых (на несколько порядков) по сравнению с интенсивными линиями разряда в Ne. Ни в одном из экспериментов не наблюдали дискретные спектры ионов. Обсуждаются преимущества метода оптогальванич. спектроскопии и способы повышения его чувствительности и разрешения. Это простой и чувствительный метод детального изучения пространственного (и энергетического) распределения атомных и молек. частиц в плазме, к-рые нельзя детектировать без вклада фонового излучения методом флуоресцентной спектроскопии.

В. Е. Скурат

Виттиса 8022

1979

NH₂

9 Д482. Спектры лазерного магнитного резонанса радикала NH₂ в области 9 мк. Hills G. W., McKellar A. R. W. Laser magnetic resonance spectra of NH₂ in the 9-μm region. Observation of weak $\Delta K_a = -3$ transitions in the ν_2 band. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 74, № 2, 224—227 (англ.)

спектры
лазерного
магнитного
резонанса

Изучены спектры лазерного магнитного резонанса (ЛМР) радикала NH₂ (I) в магн. поле 2—8 кГс под действием излучения CO₂-лазера в диапазоне 1030—1108 см⁻¹. Молекулы I получены при взаимодействии потока газообразного гидразина с продуктами разложения H₂O и Ag в микроволн. разряде. Отмечено, что 7 линий CO₂-лазера резонировали с 6 колебательно-вращательными переходами длинноволнового крыла полосы $\nu_2(010) \leftarrow (000)$ 1497,310 см⁻¹ I [при удовлетворении соотношения $\Delta K_a = -3$ и $\Delta N = -1$ ($5 \leq N \leq 10$)]. Выполнен расчет энергии переходов, интенсивности ли-

Ф. 1979/13

ний и смещения линий при изменении частоты лазерного излучения. Показано, что различия между наблюдаемой и вычисленной частотами линий не превышают $+0,18 \text{ см}^{-1}$ для $9_{07} \leftarrow 10_{38}$ и $-0,02 \text{ см}^{-1}$ для $5_{24} \leftarrow 6_{31}$ переходов. Подчеркнута высокая чувствительность метода ЛМР при изучении нестабильных молекул, позволяющая регистрировать слабые колебательно-вращательные полосы. Библиография. 13.

И. В. А.

ров

NH₂

summary 8022

1979

J.
v₂

90: 94983f Laser magnetic resonance spectra of amidogen radical in the 9- μ m region. Observation of weak $\Delta K_a = -3$ transitions in the ν_2 band. Hills, G. W.; McKellar, A. R. W. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 74(2), 224-7 (Eng). Laser magnetic resonance spectra of the ν_2 band of the NH₂ radical were obsd. with a CO₂ laser at 1030-1108-cm⁻¹. The measurements of these weak $\Delta N = -1$, $\Delta K_a = -3$ transitions, involving levels with $5 \leq N \leq 10$, should complement measurements in the higher frequency half of the band (1500-1900 cm⁻¹) made using CO lasers.

C.A. 1979. 90 N/2

NH_2

Электр.
строение

(+5) ☒

2.10.79, 123

Оттиски 8.364

1979

23 Б22. Строение и свойства NH_2 , PH_2 , NF_2 , PF_2 , NCl_2 и PCl_2 . Hinchliffe A., Bounds D. G. Structure and properties of NH_2 , PH_2 , NF_2 , PF_2 , NCl_2 and PCl_2 . «J. Mol. Struct.», 1979, 54, July, 231—238 (англ.)

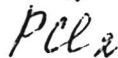
Методом МО ЛКАО ССП в большом базисе гауссовых функций, дополненном поляризац. функциями:

$\text{H}(5,1) \rightarrow [3,1]$, $\text{N,F}(11,6,2) \rightarrow [5,4,2]$, $\text{P,Cl}(13,9,2) \rightarrow [7,4,2]$, выполнен расчет электронного и геометрич. строения радикалов EX_2 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ и $\text{X}=\text{N}, \text{P}$). Получено хорошее согласие с эксперим. данными. Приведены валентные углы и длины связей, полные и орбитальные энергии, заряды на атомах, заселенности перекрывания, суммарные заселенности s -, p -, d -АО, потенциалы, зарядовые плотности и тензоры градиентов электр. поля, вычисленные в точках нахождения ядер, дипольный и квадрупольные моменты молекул и константы сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР для всех EX_2 .

А. Клягина

ommu 8364

7979



(lib. acc. factor)

91: 112787x Structure and properties of amidogen, phosphino, difluoroamidogen, difluorophosphino, dichloroamidogen, and dichlorophosphino radicals. Hinchliffe, Alan; Bounds, David G. (Inst. Sci. Technol., Univ. Manchester, Manchester, Engl. M60 1QD). *J. Mol. Struct.* 1979, 54, 231-8 (Eng). High quality SCF-MO calcs. for the 6 radicals XY_2 ($\text{X} = \text{N}$ or P , $\text{Y} = \text{H}$, F or Cl) including geometry optimizations are reported. The calcd. geometries of NH_2 , PH_2 and NF_2 agree well with expt. One-electron properties and population anal. indexes are presented and compared across the series. Calcd. ESR hyperfine coupling const. values agree well with expt.

C.A., 1979, 01, N14

МН₂

1979

11 Д571. Микроволновая спектроскопия с модулированным насыщением. Kasper J. V. V., Lowe R. S., Curl R. F., Jr. Microwave modulated saturation spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 7, 3350—3355 (англ.)

Предложен новый вариант оптико-микроволнового двойного резонанса, основанный на измерении насыщения оптич. перехода при насыщении микроволн. перехода основного или возбужденного электронного состояний. Метод позволяет измерить сверхтонкую структуру электронно-колебательно-вращательных уровней молекул внутри доплеровского контура. Этим методом разрешена сверхтонкая структура линии $1_{10}(J=3/2) \leftarrow 2_{20}(J=5/2)$ перехода $A^2A_{1\pi}(0, 10, 0) \leftarrow X^2B_1(0, 0, 0)$ радикала NH_2 .

М. Р. Алиев,

м. в. спектр

В (71) м. в. спектр

ф. 1979, № 11

NH₂ эмиси 7673

1979

Kalaszinsky V. F.
et al.

комбар.

центр

в малую

циклопропан-

амин.

J. Phys. Chem., 1979
83 (4), 506-510.

Vibrational Spectra and
Conform. Cyclopropylamine.

NH_2

1979

20 Б214. Спектр микроволнового оптического двойного резонанса NH_2 . V. Сверхтонкая структура состояния u . Lowe R. S., Kasper J. V. V., Hills G. W., Dillenschneider W., Curl R. F., Jr. Microwave optical double resonance spectrum of NH_2 . V. Hyperfine structure of the u state. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 7, 3356—3361 (англ.)

спектр м. в.

1979, №20

Методом МВ-оптич. двойного резонанса (МОДР) исследована СТС переходов между двумя спиновыми компонентами $J=1/2$ и $3/2$, 1_{10} , $\tilde{A}^2A_1\Pi(0, 10, 0)$ и ранее ненаблюдавшимся ровибронным уровнем 2_{20} , $J=3/2$, $X^2B_1(0, 12, 0)$ (состояние u), расположенным между спиновыми компонентами 1_{10} . Отнесение ^{14}N и ^1H СТС спиновых компонент 1_{10} , $\tilde{A}^2A_1\Pi(0, 10, 0)$ и уровня $J=3/2$ состояния u выполнено с использованием метода МВ модуляц. спектроскопии насыщения (Kasper J. V. V. и др. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, 3350). Переходы u , $J=3/2 \leftarrow 1_{10}$, $J=1/2$ наблюдались при оптич. накачке переходов 1_{10} , $J=1/2 \leftarrow 0_{00}$, $J=1/2$, $A^2A_1\Pi(0, 10, 0) \leftarrow \tilde{X}^2B_1(0, 0, 0)$ при $17559,49 \text{ см}^{-1}$ или 1_{10} , $J=1/2 \leftarrow 2_{20}$, $J=3/2$, $\tilde{A}^2A_1\Pi(0, 10, 0) \leftarrow \tilde{X}^2B_1(0, 0, 0)$ при $17442,25 \text{ см}^{-1}$ с перестройкой МВ-излучения МОДР в диапазоне частот от 14,7 до 18,0 ГГц. Сверхтонкое расщепление из-за ^{14}N и ^1H -ядер для состояния u , $J=3/2$ находится в согласии с данными теор. расчета. С. Н. Мурзин

1979

NH₂

(enclp)

90: 212665d Microwave optical double resonance spectrum of amidogen radical. V. Hyperfine structure of the u state. Lowe, R. S.; Kasper, J. V. V.; Hills, G. W.; Dillenschneider, W.; Curl, R. F., Jr. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1979, 70(7), 3356-61 (Eng). The hyperfine structure of the u state of NH₂, a rovibronic level in the X^2B_1 manifold [tentatively assigned as $2_{20}, J = 3/2, X^2B_1(0,13,0)$] was obtained from an anal. of the strong microwave optical double resonance (MODR) signals which occur between the u state and the $J = 1/2$ and $3/2$ spin components of 1_{10} in $A^2A_1II(0,10,0)$. The hyperfine assignment was verified with a new technique that is called microwave modulated satn. (MMS) spectroscopy. The similarity of the hyperfine splittings in u due to the H nuclear spin with those of the $2_{20}, J = 3/2$ rotational level of the $X^2B_1(0,0,0)$ state supports the assignment of u to a highly excited vibrational state of X^2B_1 . The hyperfine splittings due to the ¹⁴N nucleus were about 1 MHz. These splittings are considerably smaller than those of $2_{20}, X^2B_1(0,0,0)$ (which are about 6-10 MHz). This difference was attributed to the fact that the hyperfine coupling consts. of $(0,13,0)$ must be averaged over a large amplitude bending motion and to the presence of borrowed A^2A_1 character in the u state.

C.A. 1979, 90N26

NH₂

1979

кв. мех.
расчет
нормализ
кривых

92:11548x Theoretical study of the X^2B_1 , A^2A_1 , 2^2B_2 valence-shell and the first $\pi_u^2 3s$ -type doublet and quartet Rydberg states of NH₂. Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). *Can. J. Chem.* 1979, 57(24), 3182-9 (Eng). The angular potential energy curves of the X^2B_1 , A^2A_1 , B^2B_2 valence-shell and $4^2\Sigma_g^+$, $2^2\Sigma_g^-(2^2B_1)$, $2^2\Delta_g(2^2A_1, 3^2B_1)$ and $2^2\Sigma_g^+$ Rydberg states arising from $\pi_u^2 3s$ configurations are calcd. by CI techniques. The data obtained produce very satisfactorily all X^2B_1 and A^2A_1 characteristics deduced from expts; they support the previous theor. prediction of a small-angle 2^2B_2 state but find a very low $|R_{ee}|^2$ value for the 2^2B_2 - A^2A_1 transition. The $4^2\Sigma_g^+$ as well as 3 of the above 4 doublet Rydberg multiplets are found to prefer linear (or nearly linear) geometry and larger NH seps. (in the sym. structure) than NH₂ in its ground state. A relatively large electronic transition moment for combination with both X^2B_1 and A^2A_1 is calcd. for the lowest Rydberg multiplet which lies roughly 5.3 eV above the A^2A_1 state, while the intensity of transitions of the higher 3s states is considerably smaller.

C. A. 1980.22, N2

1979

NH₂

17 Б41. Теоретическое исследование валентных X^2B_1 , A^2A_1 , 2B_2 , первого дублетного π_u^2 3s-типа и четвертного ридберговских состояний молекулы NH₂. Peyegimhoff S. D., Buenker R. J. Theoretical study of the X^2B_1 , A^2A_1 , 2B_2 valence-shell and the first π_u^2 3s-type doublet and quartet Rydberg states of NH₂. «Can. J. Chem.», 1979, 57, № 24, 3182—3189 (англ.; рез. франц.)

м.п.;
молекуляр.
геометрия

В рамках предложенного авторами варианта метода конфигурац. взаимодействия («Mol. Phys.», 1978, 35, 771, и «Teoret. Chim. acta», 1974, 35, 33; 1975, 39, 217) изучено основное X^2B_1 и ряд возбужденных (валентных и ридберговских) состояний молекулы NH₂. При фиксированном равновесном расстоянии N—H, равном 1,024 Å, рассчитаны только угловые потенциальные кривые. Расчеты проведены в базисе {N6s4p20/H2s1p}, дополненном ридберговскими s- и p-орбиталями с $\alpha=0,02$. Найденные

ОГ
ф

Х 1980 N 17

значения валентных углов в трех нижних валентных состояниях X^2B_1 , A^2A_1 и B^2B_2 ($\sim 103^\circ$, $\sim 141^\circ$ и $\sim 50^\circ$) близки к опытным значениям, причем в последнем случае отмечена сильная связь между валентным углом $H-N-H$ и длиной связи $N-H$. Показано, что первое ридберговое состояние π_u^2 $3s$ -типа ($^4\Sigma_g^-$), также как и три др. вышележащих состояния [$^2\Sigma_g^-(2^2B_1)$, $^2\Delta_g(2^2A_1, 3^2B_1)$ и $^1\Sigma_g^+$] отвечают симм. линейной конфигурации с более длинной связью $N-H$, чем в основном состоянии NH_2 . Путем расчета энергий и относит. интенсивностей переходов между указанными тремя валентными и различными ридберговыми состояниями интерпретирован оптический спектр в области над хорошо известной полосой $A^2A_1 \rightarrow X^2B_1$. В соответствии с оптич. данными найдены низкие значения $|Re'e'|^2$ для перехода $B^2B_2 \rightarrow A^2A_1$. Для перехода из комбинированного состояния $(X^2B_1 + A^2A_1)$ в низшее ридберговое, к-рое лежит примерно на 5,3 эВ выше A^2A_1 , найдены относительно большие значения моментов переходов, тогда как интенсивности переходов в остальные ридберговы состояния относительно малы. Отмечено, что результаты расчета позволили полностью интерпретировать оптич. спектр молекулы в области длин волн, к-рая экспериментально была исследована Герцбергом.

С. Долин

NH₂

1979

93: 57008h The emission and absorption spectrum of amidogen radical. Ramsay, D. A. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, ON Can. K1A 0R6). *Proc. Yamada Conf. Free Radicals*, 3rd 1979, 155-7 (Eng). Edited by Morino, Yonezo; Tanaka, Ikuzo; Hirota, Eizi. Yamada Sci. Found.: Osaka, Japan. A review with 15 refs. mainly on the author's work.

см. к-т
уменьш.
и нотики.

CA 1980 23 N6

ЛН₂

1979

1 Д91. Использование потенциала положительного иона для расчета дублетных состояний. Самсонов Б. Ф., Чеглоков Е. И., Терпугова А. Ф., Фокин В. А., Бондаренко А. А. «Изв. вузов. Физ.», 1979, № 9, 15—20

Для расчета геометрий радикалов в основном и возбужденных состояниях частичного типа предложено в качестве основных использовать одноэлектронные ф-ции: положит. иона. Эффективность метода проиллюстрирована на примере расчета радикалов (BH_2) NH_2 , NH_3^+ , CH_3 , FH_2 , для которых в приближении ППДП/БУ были получены как самосогласованные решения, так и решения с использованием замороженного ионного остова. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что ошибка, связанная с использованием несамосогласованных ф-ций, не превышает ошибки самого метода.

Резюме

расчет
геометрии

(43) Δ

ср. 1980. N 1

№ 12

1. 11. 29. 1979 12. 79

12 Б146. Допплеровская спектроскопия селективных состояний в молекулярном пучке. Применение многофотонной диссоциации. Schmiedl R., Böttner R., Zacharias H., Meier U., Welge K. H. State selective doppler spectroscopy in a molecular beam. An

спектр возбужд.
флуорес.

hyl)
ty.

2. 10. 20. 1972

application to multiple photon dissociation. «Opt. Commun.», 1979, 31, № 3, 329—333 (англ.)

Метод доплеровской спектроскопии использован для исследования процесса многофотонной диссоциации молекул метиламина в молек. пучке. Под действием излучения импульсного CO_2 -лазера в результате многофотонной диссоциации CH_3NH_2 образовывались фрагменты NH_2 и CH_3 . Система детектирования включала пробный возбуждающий импульсный лазер, перестраиваемый в узком диапазоне частот (несколько сот Гц, ~ 493 нм), и систему регистрации флуоресценции в области $^2Q_{1N}$ -ветви перехода $\bar{A}^2A_1(0,13,0) - X^2B_1(0,0,0)$ NH_2 . Импульсы CO_2 - и пробного лазеров синхронизировали, причем временной интервал между импульсами лазеров варьировали. Приведены спектр возбуждения флуоресценции $\text{NH}_2(\bar{A}-X)$ (491,5—497,5 нм) и кривая распределения скорости отдачи для вращательного уровня b_{16} состояния $X^2B_1(0,0,0)$.

В. М. Ковба

NH_2

сумма 8287

1979

Schmiedeknecht, Ann., et al.

открытия,
по экск.
пробам

J. Am. Chem. Soc. 1979,
101(8), 2002-10



ср. NH_3 - III

NH₂

оттиск 7946

1979

Wazilewski Z.

Z. Mol. Struct.,

1979, 52, 281-91



(сир. H₂O; III)

дискрет.
каннигурус,
дискрет.
совмодные
кв. мех.
раств

NH₂

1980

Aufderheide K. H., et al.

pacruu Ei,
u. u.

179th ACS Nat. Meet.
Houston, Tex., 1980. Abstr.
Pap. Washington, D.C.,
S.A., 76.

(see. LiH; III)

NH₂

1930

Hoover's Phaeton.

J. Phys. Chem. 1930, 34, N14,
1797-801

example
molecules.

all. 0113-111

NH_2

Common 104601 1980.

$(\text{NH}_2)^+$

Bews J.R., et al.

no. 104601.
merus,
no. 104601.
remerus

J. Mol. Struct., 1980,
67, 141-150

NH₂

1980

Bews J. R. et al

Inorg. chim. acta, 1980,
39, N2, 217-25

pacrem
uoi-a



See BHS i III

NH₂

Comptes 11054 | 1980

Brown J. M., et al.

спи-
н-
тра-
н-
с-
м-
вза-
мо-
дей-
ст-
вие.

Mol. Phys., 1980, 41,
(1), 173-82.

NH₂

[XII-2048]

1980

Bruna P. J., Mürsch G.,
et al.

Рачѐм
геоцетр.,
отрукт.,
Еи;

Mol. Phys., 1980, 40,
N3, 521-537.

Р. ж. ф., 1980, 12D/49.

NH₂

[ommuu 9875]

1980

Casida M. E., et al.

возбужд.

микр.

соедин.

Israel J. Chem., 1980,

19, 127-131.

NH₂

Ортмисек 10511

1980.

Слак Д.Т., et al.

кв. мех.

расст.

Chem. Phys., 1980,

пот. повухи.

равнов. геом.

52, 1-9.

сил. пост.

NH₂

1980

22 Б115. Вакуумная ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия неустойчивых соединений. Часть 11. Радикал NH₂(X²B₁). Dunlavey S. J., Dyke J. M., Jonathan N., Morris A. Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Part 11. The NH₂(X²B₁) radical. «Mol. Phys.», 1980, 39, № 5, 1121—1135 (англ.)

Изучен возбуждаемый источником He-I фотоэлектронный спектр радикалов NH₂ и ND₂(X²B₁), образующихся в процессе быстрой реакции F+NH₃/ND₃→NH₂/ND₂+H/DF. В спектрах идентифицированы три полосы, соответствующие ионизации NH₂(X²B₁) в состояния X³B₁, ¹A₁ и ¹B₁ катиона NH₂⁺. Определено расстояние (0,99±0,02 эВ) между низшими колебательными уровнями состояний NH₂⁺(X³B₁) и NH₂⁺(¹A₁). Выполнены эмпирич. расчеты энергий ионизации NH₂ и сделан

E_i; D_i; γ;

{NH(γ)
{⊕} ⊗

х. 1980 №22

1) вывод, что две полосы соответствуют ионизации NH_2 с образованием 3A_2 и 1A_2 состояний, к-рые в фотоэлектронных спектрах проявляются недостаточно четко из-за наложения полос. Установлено положение в электронном спектре поглощения перехода $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$ NH_2^+ ($1,82 \pm 0,02$ эВ), а также показано, что 1-й потенциал ионизации NH , соотв-щий процессу $\text{NH}^+(\text{X}^2\Pi) \leftarrow \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$, должен наблюдаться при $13,49 \pm 0,01$ эВ.

О. Г. Гаркуша

NH_2

9 Д368. УФ-фотоэлектронная спектроскопия нестабильных молекул. Ч. II. Радикал $\text{NH}_2(x^2B_1)$. Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Part II. The $\text{NH}_2(X^2B_1)$ radical. Dunlavey S. J., Dyke J. M., Jonathan N., Morris A. «Mol. Phys.», 1980, 39, № 5, 1121—1135 (англ.)

Исследован HeI-фотоэлектронный спектр радикала $\text{NH}_2(x^2B_1)$ (I). I получен в результате реакции $\text{F} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HF}$. Первые 3 вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) I, соответствующие образованию молекулярного иона I в состояниях x^3B_1 , A^1A_1 , B^1B_1 , равны (в эв): 12,00; 12,45; 14,27. В первой (адиабатич. ПИ II, 46 эв), второй и третьей полосе обнаружена колебательная структура с частотами (см^{-1}) 840; 2900; 1350; 920 соответственно. ПИ I и его колебательные частоты оценены при помощи неэмпирич. расчетов ($\Delta\text{ССП}$ -метод) с учетом конфигурац. взаимодействия. Проведено сравнение расчетных и эксперим. данных с данными для соответствующих электронных состояний метиленового радикала. Предсказано положение оптически разрешенного перехода $\text{NH}_2 + ^1A_1 \rightarrow ^1B_1$. Получено значение первого ПИ NH , соответствующее процессу $\text{NH}(^3\Sigma^-) \rightarrow \text{NH}^+(x^2\Pi) - 13,49$ эв. Библ. 43. Ю. В. Чижев

фотоэл.
спектр



④ NH (γ)
ф 1980 № 9

1980

NH₂ground.
Calc'd

57608d Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. 11. The amidogen (X^2B_1) radical. Dunlavey, S. J.; Dyke, J. M.; Jonathan, N.; Morris, A. (Dep. Chem., Univ. Southampton, Southampton, Engl. SO9 5NH). *Mol. Phys.* 1980, 39(5), 1121-35 (Eng). The He I photoelectron spectrum of the $NH_2(X^2B_1)$ radical, produced from the rapid reaction $F + NH_3 \rightarrow NH_2 + HF$, was recorded. Three bands corresponding to ionization of $NH_2(X^2B_1)$ to the X^3B_1 , $1A_1$, and $1B_1$ states of NH_2^+ were obsd. The 1st 2 adiabatic ionization potentials of NH_2 yielded a value for the sepn. of the ground vibrational levels in $NH_2^+(X^3B_1)$ and $NH_2^+(1A_1)$ of 0.99 eV. Ab initio calens., including electron correlation effects, indicate that bands due to ionization to the $3A_2$ and $1A_2$ states should have been obsd. Spectra of ND_2 were consistent with these conclusions. The calcd. and obsd. sepns. between the 2 lowest states of NH_2^+ were compared with those for the analogous states of the isoelectronic CH_2 radical. The results support a $CH_2 \ 3B_1-1A_1$ sepn. of 0.27-0.43 eV. The position of the $1B_1 \leftarrow 1A_1$ NH_2^+ optically allowed transition was estd. The 1st ionization potential of NH , corresponding to $NH^+(X^2\Pi) \leftarrow NH(X^3\Sigma^-)$, was obsd. at 13.49 eV.

CA 1980 93 N6

NH₂

1980

кв. экв.
раств.

Mo-Ampawanwong,
Sirirat, et al.

J. Sci. Soc. Thailand
1980, 6(4), 173-82.

(ср. H₂O ; I).

NH_2

H_2O^+

М. П.

(+1)



1980 N12

12 Д145. Орбитальный угловой момент в трехатомных молекулах. III. Спиновая и вращательная структура $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ перехода в NH_2 и H_2O^+ . Orbital angular momentum in triatomic molecules III. Spin and rotational fine structure effects in the $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ transitions of NH_2 and H_2O^+ . Jungen Ch., Hallin K.-E. J., Merer A. J. «Mol. Phys.», 1980, 40, № 1, 65—94 (англ.)

Рассматривается влияние орбитального углового момента на детали спиновой и вращательной тонкой структуры $\tilde{X}^2B_1$ и $\tilde{A}^2A_1$ состояний NH_2 и H_2O^+ . Найдено, что нерегулярные спин-орбитальные расщепления и параметры асимметрии могут быть воспроизведены с хорошей точностью в вычислениях, объясняющих также регулярную спиновую и вращательную структуру основных состояний, при единственных входных параметрах: форма потенц. кривых Борна — Оппенгеймера, длины связей и константы спин-орбитального взаимодействия. Аналогичный расчет позволяет дать почти количеств. объяснение различных возмущений в $\tilde{A}^2A_1$ состоянии NH_2 . Эти возмущения вызваны основным состоянием и возникают из-за присутствия орбитального углового момента. Ч. II Jungen C. H. et al. «Molec. Phys.», 1980, 40, 25

Резюме

1980

9845

Оптимизация

оттиски 9845 1980

NH_2

H_2O^+

24 Б58. Орбитальный угловой момент трехатомных молекул. III. Эффекты тонкой вращательной и спиновой структуры в $\tilde{A}^2A_1-\tilde{X}^2B_1$ переходах NH_2 и H_2O^+ . Jungen Ch., Hallin K. - E. J., Mergé A. J. Orbital angular momentum in triatomic molecules. III. Spin and rotational fine structure effects in the $\tilde{A}^2A_1-\tilde{X}^2B_1$ transitions of NH_2 and H_2O^+ . «Mol. Phys.», 1980, 40, № 1, 65—94 (англ.)

Изучена тонкая вращательная структура и эффекты, связанные с электронным спином, в состояниях $\tilde{X}^2B_1$ и $\tilde{A}^2A_1$ молекул NH_2 и H_2O^+ . Рассмотрение проведено в рамках общей теории углового момента трехатомных молекул, развитой в сообщ. I. Показано, что необычные спин-орбитальные расщепления и параметры асимметрии для $\tilde{A}^2A_1$ -состояний м. б. рассчитаны с хорошей точностью одновременно с воспроизведением регулярной спиновой и вращательной структур для основного состояния. При этом в кач-ве исходных данных в расчете используются только потенциальные кривые рассматриваемых состояний, длины связей и константы спин-

М. Н.
тонкий
вращат.
структур

⊕ □

X. 1980

н 24

орбитального взаимодействия. Одновременно почти количественно удастся объяснить различные возмущения в состоянии $\tilde{A}^2A_1$ молекулы NH_2 , к-рые обусловлены наличием углового момента. Сообщ. II. см. пред. реферат.
Б. И. Жилинский

по
ани

NH_2

BH_2

кв. мех,
расчет

① ⊠

от 1981. № 6

1980

6 Д112. Корреляционная энергия систем с открытой оболочкой. Применение многочастичной теории возмущений Рэлея — Шредингера в формализме ограниченного по спину метода Хартри — Фока — Рутана. Correlation energy of open-shell systems. Application of the many-body Rayleigh-Schrödinger perturbation theory in the restricted Roothaan-Hartree-Fock formalism. Hubač Ivan, Čársky Petr. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1980, 22, № 6, 2392—2399 (англ.)

Многочастичная теория возмущений Рэлея — Шредингера использована для расчета энергетич. поправок к полной энергии молекул с открытой электронной оболочкой. Базисом одноэлектронных состояний служат решения ограниченных по спину уравнений Хартри — Фока.

С помощью диаграммной техники Гугенгольца получены ф-лы для расчета энергетич. поправок третьего порядка для случаев невырожденных дублетных и триплетных электронных состояний молекул. Развитый формализм использован для расчета корреляционных энергий радикалов NH_2 и BH_2 в электронных состояниях 2B_1 и 2A_1 . Сравнение найденных корреляционных энергий с энергиями, рассчитанными методом конфигурационного взаимодействия с учетом всех одно- и двукратно возбужденных конфигураций, указывает на близость получаемых в этих приближениях результатов.

А. И. Дементьев

NH₂

ommu 9843

1980

H₂O⁺

moments,
моменты.

(+1) ☒

✓ 93: 157981p Orbital angular momentum in triatomic molecules. II. Vibrational and K-type rotational structure, and intensity factors in the $\tilde{A}^2A_1$ - $\tilde{X}^2B_1$ transitions of amidogen and water monocation. Jungen, Ch.; Hallin, K. E. J.; Merer, A. J. (Lab. Photophys. Mol., Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *Mol. Phys.* 1980, 40(1), 25-63 (Eng). The vibrational and K-type rotational levels of the $\tilde{X}^2B_1$ and $\tilde{A}^2A_1$ states of NH₂ and H₂O⁺ were fitted by least squares to give sets of Born-Oppenheimer potential curves for the combining electronic states. The effects of orbital angular momentum on the level positions in both mols. were obtained, and the relative moments were calcd. for the vibronic bands of the $\tilde{A}^2A_1$ - $\tilde{X}^2B_1$ transitions. The emission lifetimes for NH₂, calcd. from the transition moments, agree with expt. Relative transition moments for the photoelectron spectrum of H₂O (H₂O⁺, $\tilde{A}^2A_1$ and $\tilde{X}^2B_1 \leftarrow$ H₂O, $\tilde{X}^1A_1$) were also calcd. The $\tilde{A}^2A_1$ state of H₂O⁺ is confirmed as being linear at equil. with the potential function having an unusual wide flat min.

C.A. 1980, 93, N16

NH_2
 H_2O^+

оттиски 9843

1980

12 Д346. Орбитальный угловой момент в трехатомных молекулах. Ч. II. Колебательная и вращательная структура К-типа и факторы интенсивности в переходах $A^2A_1-X^2B_1$ NH_2 и H_2O^+ . Orbital angular momentum in triatomic molecules. II. Vibrational and K-type rotational structure, and intensity factors in the $A^2A_1-X^2B_1$ transitions of NH_2 and H_2O^+ . Jungen Ch., Hallin K., E. J., Merer A. J. «Mol. Phys.», 1980, 40, № 1, 25—63 (англ.)

М.И.

Развитый в Ч. I метод анализа эксперим. данных о спектрах вибронных переходов применен для определения структуры колебательных и вращательных уровней К-типа электронных состояний X^2B_1 и A^2A_1 трехатомных молекул NH_2 и H_2O^+ . В работе использован формализм больших амплитуд, не учитываются эффекты,

(+1) ☒

Ф. 1980. № 12

связанные с резонансом Ферми, обусловленным ангармоничностью колебаний. Получены значения энергии колебательно-вращательных уровней и определены кривые зависимости потенц. энергии от угла между связями в молекулах NH_2 и H_2O^+ в указанных электронных состояниях. Приведены таблицы относит. значений моментов вращательно-вибронных переходов $X^2B_1-A^2A_1$, а также параметры, характеризующие равновесные конфигурации молекул в нижнем и верхнем электронных состояниях, которые находятся в хорошем соответствии с данными теоретич. расчетов. Ч. I. см. Jungen Ch. et al. «Mol. Phys.», 1980, 40, № 1, 1—24. Библ. 31.

Н. Филиппов

NH_2

H_2O^+

Страница 9843

1980

24 Б57. Орбитальный угловой момент трехатомных молекул. II. Колебательная структура, вращательная структура К-типа и факторы интенсивности для переходов $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ систем NH_2 и H_2O^+ . Jungen Ch., Hallin K. - E. J., Merer A. J. Orbital angular momentum in triatomic molecules II. Vibrational and K-type rotational structure, and intensity factors in the $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ transitions of NH_2 and H_2O^+ . «Mol. Phys.», 1980, 40, № 1, 25—63 (англ.)

Проведено детальное исследование переходов $\tilde{A}^2\tilde{A}_1 - \tilde{X}^2B_1$ молекул NH_2 и H_2O^+ . Состояния $\tilde{A}^2\tilde{A}_1$ и $\tilde{X}^2B_1$ соответствуют $^2\Pi_u$ состоянию линейной молекулы, что позволяет на их примере изучить эффекты, связанные с орбитальным угловым моментом трехатомных молекул. Общий теор. подход, развитый в сообщ. I (см. пред. р.), позволил по известным эксперим. данным однозначно построить потенциальные кривые для двух электронных состояний как NH_2 , так и H_2O^+ . Под-

М.Н.; Е.и

(41)

Х. 1980

№ 24

тверждено, что $\tilde{A}^2A_1$ -состояние молекулы NH_2 имеет нелинейную равновесную конфигурацию, а $\tilde{A}^2A_1$ -состояние H_2O^+ обладает потенциальной ф-цией с необычно плоским минимумом вблизи равновесной линейной конфигурации. Используемая модель позволила описать все колебательные уровни и вращательные уровни К-типа в пренебрежении эффектами резонанса Ферми. Рассчитаны также относит. моменты переходов, что совместно с неэмпирич. абс. значениями для моментов электронных переходов позволило оценить для NH_2 излучательные времена жизни. Полученные величины очень хорошо согласуются с эксперим. значениями. Найдены также относит. моменты переходов фотоэлектронного спектра H_2O (H_2O^+ , $\tilde{A}^2A_1$ и $\tilde{X}^2B_1 \leftarrow H_2O$, $\tilde{A}^1A_1$).

Б. И. Жилинский

NH_2

1980

Гуз К.

Theor. chim. acta, 1980,
54, N2, 707-30

номер.
м. слайд
(4)



сеп. $H_2 - III$

NH₂

1980

Kapuy E., et al.

Кв. мех.
парей.

"Acta Phys. Acad.
Sci. hung." 1980, 48,
№2-3, 225-234.

(coll. HF; III).

Виттис 9859

1980

NH₂

3 Б242. Спектр лазерного магнитного резонанса полосы ν_2 NH₂. Kawaguchi K., Yamada C., Hirota E., Brown J. M., Buttenshaw J., Parent C. R., Sears T. J. The laser magnetic resonance spectrum of the ν_2 band of NH₂. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, № 1, 60—72 (англ.)

4, 17.

Методом лазерного магнитного резонанса с применением СО-лазера измерена основная полоса ν_2 ($\nu_0 = 1497,3 \text{ см}^{-1}$) радикала NH₂. Идентифицировано около 160 резонансов со значениями квантовых чисел $0 \leq N \leq 7$ и $0 \leq K_a \leq 5$. Анализ данных выполнен с использованием гамильтониана, в к-ром учтены эффекты центробежного искажения, спин-вращательного взаимодействия и эффекта Зеемана. С учетом существующих данных определены частоты полос, вращательные постоянные,

X. 1981 N3

постоянные~ центробежного искажения и постоянные спин-вращательного взаимодействия в основном и возбужденном $v_2=1$ колебательных состояниях. Частота полосы равна $\nu_0=1497,3216(17)$ см⁻¹, а вращательные постоянные в основном и $v_2=1$ состояниях, соотв., равны $A=710304(11)$ и $778455(20)$, $B=388280(5)$ и $392971(16)$, $C=245013(5)$ и $240870(10)$ Мгц. Наиболее заметные изменения при переходе от основного к $v_2=1$ состоянию наблюдаются для молек. постоянных A , Δ_h , H_h , ϵ_{aa} и Δ_h^s . В частности, спин вращательная постоянная ϵ_{aa} в $v_2=1$ состоянии приблизительно на 30% больше, чем в основном состоянии.

С. Н. Мурзин

ommeda 9859

1980

NH₂

M.N.

93: 34505d The laser magnetic resonance spectrum of the ν_2 band of amidogen radical. Kawaguchi, Kentarou; Yamada, Chikashi; Hirota, Eizi; Brown, John M.; Buttenshaw, Juliet; Parent, C. Robert; Sears, Trevor J. (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 81(1), 60-72 (Eng). The ν_2 fundamental band ($\delta_2 = 1497.3 \text{ cm}^{-1}$) of the NH₂ radical was studied by CO laser magnetic resonance. The NH₂ radicals were produced by the reaction of hydrated hydrazine and H atoms obtained from a discharge in H₂O vapor. The assignment was established for about 160 Zeeman resonances which involved levels with $0 \leq N \leq 7$ and $0 \leq K_a \leq 5$. From an anal. of the obsd. spectra, combined with the previously reported 10 μm and far IR LMR spectra, the band origin, the rotational, the centrifugal distortion, and the spin-rotation consts. were accurately detd. both for the $\nu_2 = 1$ and the ground states. As in the case of HCO, large changes of A , Δk , ϵ_{aa} , and Δk^2 were obsd. upon the excitation of the ν_2 mode.

CA 1980 93 N4