

ASH

ASH

(V)

Kimball G.E., Bates J.R.

Nature 1931, 128, 969

"The band spectrum of arsenic
monohydride"

C.A., 1932, 1513

III - 1895

1952

AsH (nonmagnetic substance.)

~~Nature~~, Naude S. M., Hugo T. J.

Nature, 1952, 170, 289-90.

Band spectrum of AsH

1045 2

c.a., 1953, 4734 h

W

φ

2697-111

1963.

AsH⁺

AsH (D)

Saalfeld F.E., Svec H.J.

Inorg.Chem., 1963, 2, N 1, 46-50

PX., 1963, 24656

mo

orig

1964

3872

PH_2^- ; PH^- ; P^- ; H^- ; AsH_2^- ; AsH^- ;

As^- ; SiH_3 ; SiH_2^- ; SiH^- ; Si^- (A.P.)

Ebinghaus H., Kraus K., Mueller-
Duysing W., Neuert H.

Z. Naturforsch., 1964, 19a, 732-6

Negative ions by...

J,M



As 28

XIII - 1726

1966

У 4 Б664. Радикалы гидрида мышьяка. Dixon R. N., Duxbury G., Lamberton H. M. Arsenic hydride radicals. «Chem. Commun», 1966, № 14, 460—461 (англ.)

С помощью метода импульсного фотолиза арсина при давл. 20 мм обнаружены 2 новые группы полос поглощения, лежащих в интервалах $29-31 \text{ см}^{-1}$ и $20-25 \text{ см}^{-1}$, к-рые приписаны радикалам AsH и AsH_2 соотв. Это подтверждено величинами изотопных сдвигов полностью дейтерированного арсина AsD_3 . Времена жизни радикалов AsH и AsH_2 при указанных условиях их получения $\sim 60 \text{ мсек.}$ В. Забродин

X. 1967. 4

12

ASH

A-576

1966

Hussain Z.,

Can. J. Phys., 1966, 44,
114, 917-19.

(We)

ASH.

Horani M., и др.

1967

Canad. J. Phys., 45, N10, 3319

Морские структуры

$^3\Sigma$ и $^3\Pi$ состояний

NH, OH⁺, PH, SH⁺ и ASH.

AsH

XIII - 29

1968

спектр,

4 Д636. Спектры радикалов мышьяковистого водорода. Basco N., Yee K. K. Spectra of arsenic hydride radicals. «Spectrosc. Letters», 1968, 1, № 1, 17—18 (англ.)

Изучен фотолиз мышьяковистого водорода (AsH_3) (20 мм рт. ст.) в присутствии инертного газа (N_2) при энергии импульса ~ 1000 дж. Электронные спектры поглощения продуктов фотолиза AsH_3 регистрировались с задержкой в 2 мксек. при помощи кварцевого спектрографа типа Хильгера в кювете длиной 50 см. Наблюдались 0—0, 1—0 и 2—0 полосы $^3\Pi(a) \rightarrow ^3\Sigma$ -перехода в спектре поглощения свободного радикала AsH . Вычислены значения ω_e и $\omega_e x_e$ для $A^3\Pi_1$ -состояния AsH , равные, соответственно, 1842 и 31 см^{-1} . В спектре AsH_2 , кроме всех ранее наблюдавшихся полос, получена дополнительная полоса $\nu'_2=7$. А. М. М.

+



Ask

XIII - 29

1968

Ask

Curry

W.H. Grogg

6764y Spectra of arsenic hydride radicals. Basco, N.; Yee, K. K. (Univ. British Columbia, Vancouver, Can.). *Spectrosc. Lett.* 1968, 1(1), 17-18 (Eng). AsH₃ was flash photolyzed in vacuum (20 mm.) and with an excess of N at ~1000 j. The electronic absorption spectra were recorded spectrographically after 2 μ sec. For AsH, the $^3\pi_{0-2} - ^3\Sigma^-$ transitions were observed for the 0-0, 1-0, and 2-0 bands (band, band head in vacuum for the $^3\pi_0 - ^3\Sigma^-$, $^3\pi_1 - ^3\Sigma^-$, and $^3\pi_2 - ^3\Sigma^-$ transitions in cm.⁻¹ given): 0-0, 30, 546; 29,386; 1-0, 32,332, 31,739, 31,155; 2-0, 34,038, 33,457, 32,885. All of AsH₂ bands reported by R. N. Dixon, *et al.* (1966) were observed. An addnl. band ($v_2' = 7$) was observed whose Q-head fits the equation given by D., *et al.* FBJN

+ Jones

C.A. 1968. 69.2



AsH

1988

M.N.

44284d The A, $^3\Pi_1-X, ^3\Sigma^-$ band systems of AsH and AsD. R. N. Dixon and H. M. Lambertson (Univ., Sheffield, Engl.). *J. Mol. Spectrosc.* 25(1), 12-33(1968)(Eng). AsH and AsD mols. have been produced by flash photolysis of AsH₃ and AsD₃. The 0-0 and 1-0 bands of the A, $^3\Pi(a)-X, ^3\Sigma^-$ band systems have been photographed in absorption under high resoln. and the rotational structure has been analyzed. The term schemes for both states show significant departures from the usual equations, which have been suitably extended. The analyses lead to the following mol. parameters; X, $^3\Sigma^-$ state, $r_0'' = 1.535$ A. (AsH), $r_0'' = 1.5306$ A. (AsD), $\lambda'' = 58.8$ cm.⁻¹; A, $^3\Pi$ state, r_0' (mean) = 1.580 A., $A_0' = -626.2$ cm.⁻¹. The $^3\Pi$ state exhibits large perturbations of up to 60 cm.⁻¹, and a slight tendency to Hund's case (c) which is most marked in the Λ -doubling of $^3\Pi_0$. Predissocn. gives an upper limit for D_0^0 of 83.7 kcal./mole, whereas a limited extrapolation of the data for the $^3\Pi$ state leads to a value of $D_0^0 = 64 \pm 3$ kcal./mole. 20 references.

RCKP

981-186
(XIII) III

+1

C.A. 1988. 68:10

AsH

Φ_0

м.и.

XIII - 186

1968

1) 9 Д654. A, $^3\Pi_i-X$, $^3\Sigma^-$ -системы полос AsH и AsD. Dixon R. N., Lamberton H. M. The A, $^3\Pi_i-X$, $^3\Sigma^-$ band systems of AsH and AsD. «J. Molec. Spectrosc.», 1968, 25, № 1, 12—33 (англ.)

Полосы 0—0 и 1—0 в A, $^3\Pi(a)-X$, $^3\Sigma^-$ -системах полос молекул AsH и AsD, полученных в результате фотолиза AsH₃, сфотографированы в поглощении при высоком разрешении. Произведен детальный вращательный анализ полос. Схемы термов для обоих состояний показывают значительные отклонения от обычных ур-ний, используемых для анализа триплетного расщепления в электронных спектрах. Вычислены следующие молекулярные по-

ф. 1968 - 970

стоянные: X , $^3\Sigma^-$ -состояние, $r_0'' = 1,535$ Å (AsH), $r_0'' = 1,5306$ Å (AsD), $\lambda'' = 58,8$ см $^{-1}$; A , $^3\Pi$ -состояние, $r_e' = 1,580$ Å, $A_e' = -626,2$ см $^{-1}$. Возмущение $^3\Pi$ -состояния со стороны $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ - и Δ -состояний, особенно сильное в случае молекулы AsH, приводит к большой величине Λ -удвоения в $^3\Pi_0$ -подсостоянии (40—60 см $^{-1}$) и смещению $^3\Pi_1$ -подсостояния по отношению к $^3\Pi_0$ и $^3\Pi_2$ на 60 см $^{-1}$. Спектры испускания AsH и AsD не наблюдаются вследствие преддиссоциации. Самый нижний уровень $^3\Pi$ -состояния AsH преддиссоциирует, давая значение верх-

ней границы 29 260 см $^{-1}$ для D_0^0 (83,7 ккал/моль). Вычисления дают значение $D_0^0 = 22\,300 \pm 1000$ см $^{-1}$ (64 $\pm$ 3 ккал/моль). Библ. 20. Резюме

AsH₂
2

электр.
спектр

2 Д302. - Анализ электронной системы полос $^2A_1-^2B_1$ радикалов AsH₂ и AsD₂. Dixon R. N., Duxbury G., Lamberton H. M. The analysis of a $^2A_1-^2B_1$ electronic band system of the AsH₂ and AsD₂ radicals. «Proc. Roy. Soc.», 1968, A 305, № 1481, 271—290 (англ.)

В электронных спектрах поглощения продуктов импульсного фотолиза AsH₃ и AsD₃ обнаружены две новые системы полос, начинающиеся обе от 19 905 см⁻¹, относенные к переходам $^2A_1-^2B_1$ радикалов AsH₂ и AsD₂. Период полураспада радикалов оценен равным ~100 мсек. Полосы имеют сложную вращательную структуру. Приведены волн. числа квантов всех полос наблюдавшихся прогрессий: (0, 0, 0) — (0, 0, 0) ÷ (0, 9, 0) — (0, 0, 0). Получены следующие квантовые ф-лы для

09.1969. 27



1968

квантов полос: AsH_2 $\nu=19,905,9+854,5 \nu_2^1-3,1 \nu_2^2$; AsD_2 $\nu=19\,904,9+618,0 \nu_2'-2,1 \nu_2'^2$. Выполнен вращательный анализ трех полос AsH_2 ; получены значения молекулярных параметров в основном ($r_0''=1,518$ Å, валентный угол $90^\circ 44'$) и в возбужденном ($r_0'=1,48$ Å, валентный угол $123^\circ 0'$) состояниях. Отмечено, что с увеличением ν_2' величины параметров, связанных с вращением вокруг инерциальной оси a , быстро растут. В спектре обнаружены дублетные расщепления порядка 41 см^{-1} ; сделан вывод, что исследованное возбужденное состояние представляет собою первый пример дублетного состояния молекулы типа асимметричного волчка, проявляющего существенные отклонения от случая по Гунду. Библи. 23. С. Ф. Б.

1968

AsH₂AsD₂

(freq. comp)

T4437j The analysis of a ${}^2A_1-{}^2B_1$ electronic band system of the AsH₂ and AsD₂ radicals. Dixon, R. N.; Duxbury, G.; Lambert, H. M. (Sheffield Univ., Sheffield, Engl.). *Proc. Roy. Soc., Ser. A* 1968, 305(1481), 271-90 (Eng). Two new band systems were observed in absorption following flash photolysis of AsH₃ and AsD₃, and are assigned to ${}^2A_1-{}^2B_1$ electronic transitions of AsH₂ and AsD₂. The origins of both systems are at 19,905 cm.⁻¹ The bands have the complex rotational structure assocd. with an asym. rotor. Rotational analyses were carried out for 3 bands of the AsH₂ spectrum, leading to the following mol. parameters: ground state, $r_0'' = 1.518$ A., valence angle = 90° 44'; excited state, $r_0' = 1.48$ A.; valence angle = 123° 0'. The parameters assocd. with rotation about the *a* inertial axis increase rapidly with increase in v_2' . The spectrum shows doublet splittings of up to 41 cm.⁻¹, and the excited state furnishes the 1st example of a doublet state of an asym. top mol. which shows substantial departures from Hund's case (b). RCPP

C.A. 1968. 69. 4



1968

AsD₂

2.

меккер
меккер

4 Б164. Анализ систем полос электронного перехода $^2A_1-^2B_1$ радикалов AsH₂ и AsD₂. Dixon R. N., Duxbury G., Lamberton H. M. The analysis of a $^2A_1-^2B_1$ electronic band system of the AsH₂ and AsD₂ radicals. «Proc. Roy. Soc.», 1968, A 305, № 1481, 271—290. (англ.)

Выполнен анализ вращательной структуры системы полос с центром при 19905 см⁻¹, соотв-щей электронному переходу $^2A_1-^2B_1$ радикалов AsH₂ и AsD₂. Эта система состоит из длинной прогрессии полос с интервалом между полосами приблизительно равным частоте деф. кол. в возбужденном состоянии (854,5 см⁻¹ для AsH₂ и 618,0 см⁻¹ для AsD₂), указывая на значительные изменения валентного угла при возбуждении. Наиболь-

X. 1969. 4

X

шей интенсивностью обладают полосы с $V_2^1=4$ для AsH_2 и $V_2^1=6$ для AsD_2 . Полосы с $V_2^1>3$ имеют диффузный характер и поэтому не анализированы. Анализ полос с $V_2^1=1, 2, 3$ выполнен с учетом центробежного растяжения и спин-вращательного взаимодействия. Отмечено сильное отклонение спектров от случая Гунда

(б) и зависящее от квантовых чисел V_2^1 , N и K_a большое спиновое удвоение линий с величиной вплоть до 41 см^{-1} . Определены значения вращательных постоянных, постоянных центробежного растяжения и постоянных спин-вращательного взаимодействия для уровней 2A_1 и 2B_1 . Для структурных параметров найдены значения $R_0''=1,518 \text{ \AA}$, $D_0''=90^\circ 44'$ и $R_0'=1,48 \text{ \AA}$, $O_0'=123^\circ 0'$. Показано, что линии полос с $V_2^1 \geq 3$ подвержены слабой преддиссоциации и определена верхняя граница для энергии диссоциации $D_0^0(\text{AsH}+\text{H}) \leq 23300 \text{ см}^{-1}$. М. Р. Алиев

А.С.Н

1972

Мастрюков В.С.

Зе

ЖК. структ. химии,
1972, 13, N3, 379-383.

(см. С.С.Н) III

Дыган. М-ин, АсД, НА, СД 1972
(М. Н. Росови)

Мерс А. Я.

Мол. Физс., 1972, 23. №2,

800-315 (анн.)

(2) X

GeH_x ; GeF_x ; GeCl_x ; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_x$;
 $\text{Ge}(\text{CN})_x$; $\text{Ge}(\text{NO})_x$; AsH_x ; AsF_x ;
 AsCl_x ; $\text{As}(\text{CH}_3)_x$; $\text{As}(\text{CN})_x$; $\text{As}(\text{NO})_x$;
 SeH_x ; SeF_x ; SeCl_x ; $\text{Se}(\text{CH}_3)_x$; $\text{Se}(\text{CN})_x$;
 $\text{Se}(\text{NO})_x$; HBz ; BzF ; BzCl ; BzCN ;
 BzCH_3 ; BzNO и т.г.

$\overline{\text{XI}} 37/1973$
 Xe ,
 $\angle$
 T
 parum

Hase H.Z., Schweig A.,
 Theor. Chim. Acta, 1973, 31, N3, 215-20
 CNDO/2 (complete neglect of (amw.)
 differential overlap) method.
 for third-row molecules.
 CA, 1974, 20, N10, 52568h

10 (4)

40819.8752
Ch, TC

As_xHy 40534 02

1974

AsH₃; Y; D; An⁺

2320

Wyatt R.H., Holtz D., McMahon T.B.,
Beauchamp J.L.

Acidity, basicity, and ion-molecule
reactions of arsine in the gas phase by
ion cyclotron resonance spectroscopy.

"Inorg.Chem.", 1974, 13, N 6, 1511-1517

(англ.)

0170 0001

142 146

0102

ВИНИТИ

ASH

y Tytberce L.B.

1975

ASD

Lindgren B.: *U-10067

Annual report 1974,
Molecul. Phys. Inst Phys. Univ.
of Stockholm, May 1975, p 3.

On the spin-orbit coupling in the
ground states of ASH and ASD.

*4 - 10067

AsH

AsD

3 Б38. О спин-орбитальном взаимодействии в основном состоянии молекул AsH и AsD. Lindgren B. On the spin-orbit coupling in the ground states of AsH and AsD. «Phys. scr.», 1975, 12, № 3, 164—165 (англ.)

1975

Спектр.
пост.

По эксперим. электронным спектрам вычислены значения спектроскопич. констант для основного электронного состояния $^3\Sigma^-$ молекул AsH и AsD. Отмечено, что для интерпретации сильной зависимости постоянной спин-орбитальной связи от вращательного состояния следует учесть не только центробежное искажение, но и взаимодействие основного состояния с возбужденными электронными состояниями за счет вращения.

М. Р. Алиев

6888

111

x 1976 N3

AsH

AsD

центроб.
деформация

XIII - 3189

1975

(2 Д138) О спин-орбитальном взаимодействии для основных состояний AsH и AsD. Lindgren B. On the spin-orbit coupling in the ground states of AsH and AsD. «Phys. scr.», 1975, 12, № 3, 164—165 (англ.)

Исследовано влияние центробежной деформации на спин-орбитальное (CO) взаимодействие в молекулах AsH и AsD, находящихся в основном электронном состоянии ($^3\Sigma^-$). Для AsD обнаружена слабая (на два порядка меньшая, чем в случае BiD) зависимость CO взаимодействия от квантового числа J.

В. И. Барановский

X-5-1006 X

Ф 1946 N2

(41) me +



1975

AsH, AsD

#45 - 10067

XIII - 3189

M. n.

199586n Spin-orbit coupling in the ground states of arsenic hydride and arsenic deuteride. Lindgren, B. (Inst. Phys., Univ. Stockholm, Stockholm, Swed.). *Phys. Scr.* 1975, 12(3), 164-5 (Eng). The $^3\Sigma$ -ground states of AsH and AsD were investigated to study the J -dependence in the spin-orbit coupling. At least for AsD, such a J -dependence was obsd.

C. H. 1975 83 N24

H-As

OT 4824

1975

Kerr F. A., et al.

Handbook Chem. Phys.
55th Ed., 1974-75

(Do)

ASH

*4-18912

1977

Rackwitz R, et al.

Ae⁻

Z. Naturforsch., 1977,

A32 (6), 594-99



(see. Bell; III)

AsH

Ommeck 12015

1981

Do;

Raman K., Bhodgaonkar
A.M.

J. Chem. Educ., 1981, 58(8),
609-610.

AsH

1984

3 Л180. Спектр лазерного магнитного резонанса в дальней ИК-области радикала AsH в состоянии $X^3\Sigma^-$. Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the AsH radical in $X^3\Sigma^-$. Kawaguchi Kentarou, Hirota Eizi. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 106, № 2, 423—429 (англ.)

Методом лазерного магн. резонанса (ЛМР) в дальней ИК-области изучена тонкая структура переходов между нижними вращательными уровнями радикала AsH в основном состоянии $X^3\Sigma^-$. Радикалы AsH получали из разряда H_2 над мелкодисперсным As. Для генерации линий излучения в ИК-области использовалась накачка CH_3OH , CH_3OD и CH_2F_2 лазером на CO_2 .

В спектрах ЛМР идентифицированы переходы с уровней $N' \leq 5$. Из анализа структуры спектров определены вращательные постоянные и параметры тонкого и сверхтонкого взаимодействий ядер.

Е. Н. Т.

М.П.

фр. 1985, 18, N 3

AsH

1984

1 Б1134. Спектр лазерного магнитного резонанса в далекой инфракрасной области радикала AsH в состоянии $X^3\Sigma^-$. Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the AsH radical in $X^3\Sigma^-$. Kawaguchi Kentarou, Hirota Eizi. «J. Mol. Spectrosc.», 1984, 106, № 2, 423—429 (англ.)

Измерен спектр ИК-лазерного магнитного резонанса молекулы AsH в основном электронном состоянии, $X^3\Sigma^-$. Радикалы AsH получались при взаимодействии мышьяка с продуктами МВ-разряда в атмосфере смеси H_2 и O_2 . ИК-источниками служили лазеры на CH_3OH (469,0 и 232,9 мкм), CH_3OD (298,8 мкм) и CH_2F_2 (214,6 и 166,8 мкм). Получены след. значения мол. постоянных $AsH(X^3\Sigma^-)$ (в МГц): $B_0=215877,54$, $D_0=9,834$, $\lambda=1763488$, $\gamma=-8114,5$, $\alpha_{As}=-11,5$, $\beta_{As}=-159,4$, $eQq_{As}=-97,6$, $\alpha_H=-49,80$, $\beta_H=4,15$. Значения g -факторов — $g_s+g_e=2,01598$, $g_r=6,20 \cdot 10^{-4}$. Для молекул NH , PH и AsH сопоставлены значения параметров магнитного СТ взаимодействия.

В. М. Ковба

М.П.

Х. 1985, 19, №1.

AsH

1985

104: 78116c Infrared diode laser spectroscopy of the fundamental band of AsH($X^3\Sigma^-$). Anaconda, J. R.; Davies, P. B.; Johnson, S. A. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EP). *Mol. Phys.* 1985, 56(4), 989-93 (Eng). Many vibration-rotation absorption lines assigned to the AsH radical in its $X^3\Sigma^-$ state were detected using IR diode laser spectroscopy. The accurately measured positions of 23 lines of the fundamental band, combined with far IR rotational Zeeman spectral results for the ground vibrational state, yield a band center of $2076.874(28) \text{ cm}^{-1}$. Fitted parameters (cm^{-1}) derived for the $v = 1$ level are: B , 6.98918(99); D , $3.247(73) \times 10^{-4}$; λ , 58.861(15); γ , -0.2573(21).

($X^3\Sigma^-$, u.n.)

e.A.1986, 104, N10

As H

1985

Matsushita Toshio,
Marian Christel M., et al

meop.
pacrim.

Chem. Phys., 1985, 96,
N 3, 371 - 379.

( cer. Se; III)

АзН

1985

6 Л184. ИК-диодно-лазерная спектроскопия основной полосы $\text{AsH}(X^3\Sigma^-)$. Infrared diode laser spectroscopy of the fundamental band of $\text{AsH}(X^3\Sigma^-)$. Апа-сопа J. R., Davies P. B., Johnson S. A. «Mol. Phys.», 1985, 56, № 4, 989—993 (англ.)

Методом диодно-лазерной спектроскопии исследован ИК-спектр поглощения основной колебательно-вращательной полосы радикала AsH в состоянии $X^3\Sigma^-$, образующегося при электрич. разряде в камере, содержащей As и заполненной H_2 до ~ 1 мм рт. ст. С точностью $0,007 \text{ см}^{-1}$ измерены положения 23 линий наблюдаемой вращательной структуры и представлена их интерпретация. С привлечением литер. данных о молекулярных постоянных AsH в основном колебательном состоянии рассчитаны молекулярные постоянные AsH в возбужденном колебательном состоянии и определено положение начала полосы. В. К.

(М.Н.)

фр. 1986, 18, № 6

AsH

1986

105: 123261e Mid infrared diode laser spectroscopy of transient species. Davies, P. B. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EP). *NBS Spec. Publ. (U. S.)* 1986, 716, 211-22 (Eng). Mid-IR diode laser spectroscopy was used to detect the transient species AsH, SiH, CO⁺, HCl⁺, and H₃O⁺. The modulation technique employed include: (1) Zeeman modulation (of paramagnetic species); (2) frequency modulation of the laser; and (3) concn. modulation of transients produced in discharges.

crekmp

(44) 

C.A. 1986, 105, N 14

ASH

[Om. 25945]

1986

Pettersson L. G. M.,
Langhoff S. R.,

J. Chem. Phys., 1986, 85,
NS, 3130-3131.

~~Ge, De,~~
~~(neop.~~
~~pacem)~~

As H Berkowitz Joseph,
Greene John P.

1987

(7) 13 Int. Conf. photochem.,
Budapest, Aug. 9-14, 1987.
Abstr. Vol. 1. S. C., S. A.
C. 251-252. ● (car. PH₂; I)

АзН

1987

10 Д56. Кривые потенциальной энергии, расщепления в нулевом поле и излучательные времена жизни для низколежащих состояний AsH. Potential-energy curves, zero-field splittings, and radiative lifetimes for low-lying states of AsH. Matsushita Toshio, Marian Christel M., Klotz Rainer, Peyerimhoff Sigrid D. «Can. J. Phys.», 1987, 65, № 2, 155—164 (англ.; рез. фр.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом взаимодействия большого числа конфигураций в базисах гауссовых ф-ций $14s13p6d/9s1p$, сгруппированном в $12s10p3d/3s1p$, и $14s13p6d1f/9s2p1d$, сгруппированном в $12s10p3d1f/3s2p1d$, исследовано электронное строение AsH в низколежащих возбужденных состояниях. Приведены потенц. кривые, величины расщепления в нулевом поле, излучательные времена жизни, спектроскопич. постоянные, вертикальные энергии и моменты переходов. Подробно обсуждена природа переходов и влияние спин-орбитального взаимодействия, а также эффекты релятив. поправок. В. Л. Лебедев

М.Н.

ср. 1987, 18, № 10

AsH

1987

107: 13166m Potential-energy curves, zero-field splittings, and radiative lifetimes for low-lying states of arsinidene (AsH). Matsushita, Toshio; Marian, Christel M.; Klotz, Rainer; Peyerimhoff, Sigrid D. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). *Can. J. Phys.* 1987, 65(2), 155-64 (Eng.). Large-scale MR-CI calcns. in an AO basis set contg. up to f functions on As and 4 on H were employed to study the potential-energy curves of the $n(X^3\Sigma^-, a^1\Delta, b^1\Sigma^+)$, the $\sigma \rightarrow \pi$, and the $\pi \rightarrow \sigma^{*1}\pi$ states; a large no. of $\sigma \rightarrow \sigma^*$ states; and the lowest $\pi \rightarrow s, p$ Rydberg series. The $\sigma \rightarrow \sigma^*$ states are strongly repulsive and exhibit numerous interactions with the Rydberg members causing predissocn. The probabilities for the spin-forbidden transitions from $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ to the $X^3\Sigma^-$ ground state and the zero-field splittings of the $X^3\Sigma^-$ and $A^3\Pi$ states were evaluated by employing a variational perturbation scheme in which the zero-order wave functions are MR-CI expansions. The perturber states are detd. by their spin-orbit interactions, which were calcd. by employing the Breit-Pauli 1- and 2-electron spin-orbit operator. The radiative lifetime of the $b^1\Sigma^+$ state is 0.35 ms, whereby the dominant mechanisms is deactivation to the $m_J = \pm 1$ component. The parallel transition is much weaker. The lifetime of $a^1\Delta$ is 22 ms, whereby the process $^1\Delta_{+2} \rightarrow X^3\Sigma^-\pm 1$ is favored. Both $b-X$ and $a-X$

теор. расч.
по методу Крив.
М. Состоят,
сверх-опт.
расчет

С.А. 1987, 107, N 2

transition borrow their intensity primarily from the $A^3\Pi-X^2\Sigma^-$ transition and, furthermore, the $^1\Pi-a^1\Delta$ and higher $^3,^1\Pi$ state spin-allowed transitions. The probability for the quadrupole $b-a$ transition is 3 orders of magnitude smaller than the $b-X$ transition. The zero-field splitting of the $X^2\Sigma^-$ ground state is 101.4 cm^{-1} , and the fine-structure splitting between the 2, 1, and 0^+ components of the $A^3\Pi$ state is 544.5 and 674.4 cm^{-1} , resp., in good accord with exptl. results; whereas the calcd. Λ doubling of the 0^+-0^- fine-structure levels of the $A^3\Pi$ state (35.2 cm^{-1} vs. 44.72 cm^{-1}) is too small. The dependence of spin-orbit effects and transition probabilities on AO basis sets and relativistic corrections to the zero-order Hamiltonian are discussed. Lifetime calcs. for spin-forbidden processes in 1st- and 2nd-row mols. can be extended to systems with considerable spin-orbit interactions.

AsH

1987

5 Б1040. Применения метода электронного пропагатора для расчетов сродства к электрону AsH_2 , SeH , Br , SbH_2 , TeH и J. Applications of electron propagator theory to the electron affinities of AsH_2 , SeH , Br , SbH_2 , TeH , and I. Ortiz J. V. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 3, 1701—1704 (англ.)

Определены вертикальные Пт, ионизации анионов AsH_2 , SeH , Br , SbH_2 , TeH и J, принятые равными соотв. величинами сродства к электрону нейтр. систем. Волновые ф-ции построены с использованием базисов различной размерности, включающих орбитали s-, p-, d- и f-типа. Нек-рые вычисления проведены с эффективным остовным Пт. Пт ионизации найдены методом электронного пропагатора. Результаты сопоставлены с эксперим. данными, на основании чего сделано заключение, что погрешности расчета находятся в пределах 0,2 эВ. Предсказано значение сродства к электрону SbH_2 : 1,27 эВ. А. В. Немухин

Ac;

AsH^- (9) (15)

X. 1988, 19, N 5

SeH^- , Br^- , SbH_2^- , TeH^- , J⁻

AsH

DM 31641

1988

13 Б1091. Фотоионизационное масс-спектрометрическое изучение AsH_n ($n=1-3$). Photoionization mass spectrometric studies of AsH_n ($n=1-3$) / Berkowitz J. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 12.— С. 7065—7076.— Англ.

Методом фотоионизац. МС охарактеризованы радикалы AsH и AsH_2 , возникающие в результате взаимодействия AsH_3 с H . Адиабатич. Пт ионизации этих частиц составляют $9,641 \pm 0,08$ (с образованием AsH^+ , $x^2\Pi_{1/2}$) и $9,443 \pm 0,007$ (AsH_2^+ , X^1A_1) эВ соотв. При ионизации AsH_3 возникают ионы AsH_3^+ , AsH_2^+ и AsH^+ (в результате потери H_2), энергии появления к-рых равны $9,82 \pm 0,01$, $12,69 \pm 0,01$ и $11,295 \pm 0,05$ эВ. По измеренным данным рассчитаны константы $D_0(\text{H}_2\text{As}-\text{H})$, $D_0(\text{HAs}-\text{H})$ и $D_0(\text{As}-\text{H})$, равные $74,9 \pm 0,2$, $66,5 \pm 0,2$ и $64,6 \pm 0,7$ ккал·моль⁻¹, соотв. Для предсказания этих величин, а также значений энергий диссоциации в др. гидридах элементов 2-го и 3-го периодов может быть использована модель Годдарда—Хардинга. Д. В. Загоревский

As,

(72) X

X. 1989, N 13

AsH₂, AsH₃

ASH

OM 31641

1988

110: 124505c Photoionization mass spectrometric studies of arsinidene, arsino, and arsine (AsH_n ($n = 1-3$)). Berkowitz, J. (Chem. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, IL 60439 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(12), 7065-76 (Eng). The photoion yield curves of the free radicals AsH and AsH_2 , prepd. by the reaction of H atoms with AsH_3 , were measured. The adiabatic ionization potential of AsH (forming AsH^+ , $X^2\Pi_{1/2}$) is 9.641 ± 0.008 eV. Autoionizing Rydberg states were obsd. and analyzed to converge to an $\alpha^4\Sigma^-$ state lying 1.94 eV higher in energy. The adiabatic ionization potential of AsH_2 (forming AsH_2^+ , X^1A_1) is 9.443 ± 0.007 eV. The 3B_1 state of AsH_2^+ is conservatively estd. from the spectrum to lie 0.60-1.46 eV higher in energy, with the lower figure expected to be close to the true value. In addn., the ion yield curves of AsH_3^+ , AsH_2^+ , and AsH^+ from photoionization of AsH_3 were measured. From these measurements, the adiabatic potential of AsH_3 is 9.82 ± 0.01 eV, the appearance potential of AsH_2^+ (+H) is 12.69 ± 0.01 eV, and that of AsH^+ (+ H_2) is 11.295 ± 0.05 eV. The latter 2 measurements, when combined with the corresponding ionization potentials, yield $D_0(\text{H}_2\text{As}-\text{H}) = 74.9 \pm 0.2$ kcal/mol and $D_0(\text{HAs}-\text{H}) = 66.5 \pm 0.2$ kcal/mol. The value of $D_0(\text{As}-\text{H})$, as deduced from these measurements, depends upon an accurate heat of atomization of AsH_3 , which in turn requires

mass spectrom

y, to a⁴Σ⁻, do

48

C.A. 1989, 110, N14

an accurate value for $\Delta H^\circ_0(\text{As}, g)$. An anal. of alternative values is presented, from which $D_0(\text{As-H}) = 64.6 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$ ($2.80 \pm 0.03 \text{ eV}$) is obtained. When these stepwise bond energies, and earlier results on PH_n and NH_n , are compared with the semiempirical model, the largest discrepancy occurs for NH_n . An anal. of successive ionization potentials Pn , PnH , PnH_2 ($\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), and also Ch , ChH , ChH_2 ($\text{Ch} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) based on the same philosophy again shows a large departure from prediction for the first row elements, but fair agreement for the second and third row hydrides. The deviation of the first row hydrides from the Goddard-Harding model is attributed to the substantial ionic character of these systems.

As H

1988

Igel-Mann G., Stoll H.,
et al.

ll. n. Mol. Phys. 1988. 65;
N 6. C. 1329-1336.

( cis. KH; III)

AsH

Um 33157 1989

12 B1039. Спектроскопические постоянные и потенциальные кривые 16 электронных состояний AsH. Spectroscopic constants and potential energy curves for 16 electronic states of AsH / Balasubramanian K., Nannegari V. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 138, № 2.— С. 482—496.— Англ.

Рассчитаны потенциальные кривые и кривые дипольного момента 16 низколежащих электронных состояний AsH. Расчеты проведены в базисе (4s4p4d) для As и (5s1p/3s1p) для H многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве и методом конфигурац. взаимодействия 2-го порядка с эффективным релятивистским ПТ остова. Результаты согласуются с эксперим. данными для наблюдаемых состояний; предсказаны х-ки 11 спектрально не изученных состояний. Получены константы спин-орбитального взаимодействия в состояниях $X^3\Sigma^-$ и $A^3\Pi$, оценено λ -удвоение в состоянии $A^3\Pi$, объяснен механизм преддиссоциации этого состояния. В расчетах с базисом, дополненным 4f-функциями As, получено значение $D_e(X^3\Sigma^-) = 2,71$ эВ, согласующееся с эксперим. (2,80). Проведен качеств. анализ многоконфигурац. волновых функций AsH.

М.Н.

X.1990, N12

AsH

от 33157

1989

Д95. Спектроскопические постоянные и кривые потенциальной энергии для 16 электронных состояний AsH. Spectroscopic constants and potential energy curves for 16 electronic states of AsH / Balasubramanian K., Nannegari V. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 138, № 2.— С. 482—496.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в релятив. приближении в модели полного активного пространства с учетом конфигурац. взаимодействия второго порядка исследовано электронное строение AsH в 16 состояниях. Найдено 11 связанных состояний. Приведены длины связей, колебательные частоты T_e , энергии диссоциации, дипольные моменты, проведен анализ заселенностей. Для основного $X^3\Sigma^-$ состояния длина связи найдена равной 1,528 Å (эксперим. значение 1,535), частота 2194 см^{-1} (2130), энергия диссоциации 2,71 эВ (2,80), дипольный момент 0,81 ед. Дебая. Интерпретированы эксперим. данные по преддиссоциации и λ -удвоению для системы $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$.

В. Л. Лебедев

М.Л.

ф. 1990, № 6

AsH

DM 33157

1989

111:242770d Spectroscopic constants and potential energy curves for 16 electronic states of arsinidene (AsH). Balasubramanian, K.; Nannegari, V. (Dep. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ 85287-1604 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 138(2), 482-96 (Eng). Relativistic complete active space multi-configuration SCF(CAS-SCF) followed by full second-order CI (SO-CI) calcns. was carried out on 16 electronic states of AsH . Among these are found 11 bound states for which spectroscopic consts. are reported. Potential energy curves of all 11 electronic states are computed. Spectroscopic consts. of 9 new electronic states of AsH which are yet to be obsd. are reported. The exptl. obsd. predissocn. and Λ -doubling in the $\text{A}^3\Pi \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-$ system are explained based on theor. potential energy curves. The dipole moment curves for the low-lying states are presented. The nature of the low-lying electronic states is analyzed through CI wave functions and Mulliken population analyses. The theor. spectroscopic consts. of the $\text{X}^3\Sigma^-$ state are $R_e = 1.528 \text{ \AA}$, $\omega_e = 2194 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2.71 \text{ eV}$, $\mu_e = 0.18 \text{ D}$, in excellent agreement with the exptl. values of $R_e = 1.535 \text{ \AA}$, $\omega_e = 2130 \text{ cm}^{-1}$, and $D_e = 2.80 \text{ eV}$.

М.А. В

16 экз. в
коп. в кн. экз.
печать

С.А. 1989, 111, N 26

ASH

(DM 34 169)

1989

M. N. Balasubramanian K.
Kryboe Chem. Rev. 1989, 89, N8,
Nomenus. 1801-1840.
Spectroscopic Properties
and Potential Energy Curves
for Heavy p-Block Diatomic
Hydrides, Halides, and
Chalcogenides.

AjH

OM-32930

1989

Balasubramanian K.,

Do J. Chem. Phys., 1989,
91, N 4, 2443-2451

[Om 34853]

1989

Berkowitz J., Ruscic B.,
et al.,

$D_0(A_3-H)$ *J. Mol. Struct. Theorchem.*
1989, 202, 363-373.



AsH

1990

114: 32257c Spectroscopic observation of the $b^1\Sigma^+ \rightarrow \bar{X}^3\Sigma^-$ transition of arsinidene (AsH). Arens, M.; Richter, W. (I. Phys. Inst., Rheinisch-Westfael. Tech. Hoch Aachen, 5100 Aachen, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(10), 7094-6 (Eng). Emission lines of the $b^1\Sigma^+ \rightarrow \bar{X}^3\Sigma^-$ transition of AsH radicals were detected in the fluorescence of a d.c.-glow-discharge of arsine in hydrogen. From measurements of line positions of the (0,0), (1,1), and (2,2) Q branches and the (0,0) P and R branches, the mol. consts. of the $b^1\Sigma^+$ state were detd.: $T_e = 14173.0 \text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 7.2467 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 3.1528 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 2213 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 47.5 \text{ cm}^{-1}$, $r_e = 152.937 \text{ pm}$.

 $b^1\Sigma - \bar{X}^3\Sigma$ $\omega, \omega_e x_e, T_e, B$ C.A. 1991, 114, NY

AsH

[DM 36279]

1991

Klobukowski M.

Chem. Phys. Lett. 1991, 183,
N5, 417-422.

X³² -

Comparison of the effective core
potential and model potential
methods in the studies

on spin-orbit effects: Zero-
field splitting of the $X^3\Sigma^-$
state of nitrogen hydrides.

AsH

[Om. 37987]

1995

Ukrenko,
M.A. Mensel K.D., Hughes R.A.,
et al.,

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1995, 91 (18), 2999—
2004.

AsH, AsD

Om 38420

1996

125: 260038q The $a^1\Delta \rightarrow \chi^3\Sigma^-$ transitions of AsH and AsD. Beutel, M.; Setzer, K. D.; Shestakov, O.; Fink, E. H. (Physikalische Chemie-Fachbereich 9, Bergische Universitaet-Gesamthochschule Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 178(2), 165-171 (Eng). Emission spectra of the $a^1\Delta \rightarrow \chi^3\Sigma^-$ transitions of AsH and AsD were obsd. in the near-IR spectral region near $1.39 \mu\text{m}$. The AsH radicals were generated and excited in a fast-flow system by reaction of As vapor with H or D atoms. The near-IR chemiluminescence was measured with a Fourier-transform spectrometer equipped with a sensitive Ge detector. Analyses of the bands have yielded the following spectroscopic consts. for the $a^1\Delta$ state of AsH (in cm^{-1}), where the nos. in parentheses are the std. deviations of the parameters: $T_e = 7216.84(12)$, $\omega_e = 2179.77(20)$, $\omega_e x_e = 37.69(7)$, $B_e = 7.3297(9)$, and $D_e = 0.00033$.

($a^1\Delta - \chi^3\Sigma^-$)
M.H., Do

C.A. 1996, 125, N 20

AsH

1997

127: 312564w Rotational spectrum of the AsH radical in its $a^1\Delta$ state, studied by far-infrared laser magnetic resonance. Hughes, Rebecca A.; Brown, John M.; Evenson, Kenneth M. (Physical and theoretical Chemistry Laboratory, Oxford, UK OX1 3QZ). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 184(2), 454-459 (Eng), Academic. The rotational spectrum of AsH in its metastable $a^1\Delta$ state was recorded using a far-IR laser magnetic resonance spectrometer. The AsH radical was produced inside the spectrometer by the reaction of arsine (AsH_3) with F atoms. Hyperfine splittings from both ^{75}As and 1H nuclei were obsd., and anal. of the spectra yielded accurate values for rotational, hyperfine, and Zeeman parameters.

(Sp. creep)

C. A. 1997, 127, N 22

AsH

1998

ab initio
racem,
M.N.

OCK. u

Boys. COCM.

C.A. 1998, 128, N16

128: 198108u The spectrum of arsenic hydride: An ab initio configuration interaction study employing a relativistic effective core potential. Alekseyev, Aleksey B.; Liebermann, Heinz-Peter; Hirsch, Gerhard; Buenker, Robert J. (Fachbereich 9-Theoretische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany). *J. Chem. Phys.* 1998, 108(5), 2028-2040 (Eng), American Institute of Physics. An ab initio CI study including the spin-orbit interaction is carried out for numerous valence and Rydberg states of the AsH radical by employing a relativistic effective core potential for the arsenic atom. The computed spectroscopic consts. are in good agreement with corresponding exptl. data, with a tendency toward a slight overestimation of bond lengths (by 0.01-0.02 Å) and T_e values (by 450-

550 cm^{-1}) for the lowest singlet states. Measured spin-orbit splittings for the $X^3\Sigma^-$ and $A^3\Pi$ multiplets are also accurately reproduced in the present calcns. and the $\Omega=0^-$, 1, and 2 components of the latter state are strongly predissociated due to spin-orbit interaction with the corresponding components of the repulsive $^5\Sigma^-$ state. Dipole moments $\mu(v=0)$ for the lowest-lying $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$, and $b^1\Sigma^+$ states, all arising from the $\dots\sigma^2\pi^2$ electronic configuration, are computed to have small (e.g., 0.1266 D for $X_1^3\Sigma_{0-}^+$) and nearly equal pos. values (As-H^+ polarity). This finding was used to explain why the partial radiative lifetime for the parallel $b-X_1$ transition ($\tau_p = 44$ ms) is much longer than that ($\tau_p=0.95$ ms) of the perpendicular $b-X_2$. The lifetime of the $a^1\Delta$ state is 97 ms, significantly longer than that of the $b^1\Sigma^+$ state, while the $A^3\Pi$ substates have much shorter lifetimes ($\leq 1 \mu\text{s}$) for radiative decay to the $X^3\Sigma^-$ ground state. A no. of other bound states and avoided crossings are indicated in the calcns. which may be of relevance in future exptl. studies of this system.