

1978



HCHO

μ .

1978

88: 143688h Stark effect on the electronic bands of a symmetric-top molecule. Amako, Yoshito; Sato, Yoshiichi; Watanabe, Akiyoshi (Coll. Gen. Educ., Tohoku Univ., Sendai, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978, 51(2), 360-6 (Eng). Calcns. were performed on the energy matrix of a rigid sym.-top mol., HCHO, in order to det. the transition energies and intensities of the rotational sub bands of the electronic spectrum under various magnitudes of external electrostatic fields. Though HCHO is an asym.-top mol., the rotational structure of the 3390 Å band of this mol. is close to that of a perpendicular band of a sym.-top mol., at least, for not too small values of K . The variation in the band structures with the applied fields can be illustrated by the behavior of several selected bands, ν_P , ν_Q , ν_R , and ν_Q . Below 100 kV/cm, the overall Stark splittings are linearly dependent on the field strength, regardless of the branch types. Over 100 kV/cm, however, a deviation from the linear dependence is found for a certain branch. Changes in the band shape have appeared at such small values of external fields that no deviation from the linear field dependence of the overall Stark splitting is obsd. Such changes are dependent on the branch types, esp. in the cases of branches with small J values and with $K < J$. The intensity enhancement of some forbidden

C.A. 1978, 88 N40

bands was obsd., the magnitude of which is proportional to the square of the field strength below 100 kV/cm. However, the relation between the intensity enhancement and the elec. fields is complicated at fields over 100 kV/cm, the enhanced intensity being proportional to a coupled sum of E^2 and higher terms. At a fixed elec. field, a linear relation exists between the overall Stark splitting and the various μ values assumed for the excited state. The anal. of the data enabled the detn. of the elec. dipole moment of the lowest $n \rightarrow \pi^*$ excited state of HCHO as 1.65 D.

оттиски 6436

1978

H_2CO

12 Д416. Исследование системы $\tilde{a}^3A_2-X^1A_1$ формальдегида с высоким разрешением. Birss F. W., Ramsay D. A., Till S. M. Further high resolution studies of the $\tilde{a}^3A_2-X^1A_1$ system of formaldehyde. «Can. J. Phys.», 1978, 56, № 6, 781—785 (англ.; рез. франц.)

Спектр поглощения формальдегида в области 3800—3600 Å сфотографирован в 16-м порядке 7,3-м спектрографа Эберта с разрешением $\sim 600\,000$. Выполнен вращательный анализ 5 полос системы $\tilde{a}^3A_2-X^1A_1$. Определены молекулярные постоянные для уровней 2^1 , 2^1_4 , 2^1_4 , 4^1 возбужденного состояния, а также для уровня, находящегося в резонансе Ферми с уровнем 2^1_4 . Проанализированы некоторые локальные возмущения вращательной структуры. Библ. 25.

спектр
поглощ.

Ф. 1978, № 12

4627
оттиски

H₂CO

omniuk 6436

1978

89: 82390b Further high resolution studies of the $\tilde{a}^3A_2-\tilde{X}^1A_1$ system of formaldehyde. Birss, F. W.; Ramsay, D. A.; Till, S. M. (Dep. Chem., Univ. Alberta, Edmonton, Alberta). *Can. J. Phys.* 1978, 56(6), 781-5 (Eng). Rotational analyses were carried out for 5 bands of the $\tilde{a}^3A_2-\tilde{X}^1A_1$ system of formaldehyde. Mol. consts. were detd. for the 2¹, 2¹₄₂, 2¹₄₄, and 4⁴ levels of the excited state and for a level in Fermi resonance with 2¹₄₄. Some local rotational perturbations are discussed.

M, N.

C.A. 1978, 89, N/O

H₂CO ommuu 7628 1978

Birss F.W.; Ramsay
D.A.; Till S.M.

Chem. Phys. Lett., 1978, 53

(1), 14-17

Singlet-triplet perturbations "

H₂CO

оптиск 7206

1978

5 Д438. Основное состояние молекулы H₂CO.
Brown Linda R., Hunt Robert H. The ground
state of H₂CO. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 2,
277—289 (англ.)

В области 2630—3030 см⁻¹ с разрешением
0,02 см⁻¹ измерен ИК-спектр поглощения молекулы
H₂CO. Идентифицировано около 2500 линий враща-
тельной структуры полос ν_1 , ν_5 , $\nu_3 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_3$ и
 $\nu_2 + \nu_6$. Из комбинационных разностей частот перехо-
дов с $J \leq 29$ и $K_a \leq 9$ вместе с литературными данны-
ми по микроволн. вращательным переходам с $J \leq 33$,
 $K_a \leq 5$ в основном колебательном состоянии вычисле-
ны значения вращательных и центробежных постоян-
ных для основного колебательного состояния H₂CO:
 $A = 281966,69$, $B = 38835,428$, $C = 34005,732$ Мгц; $\tau_1 =$
 $= -6,069$, $\tau_2 = -0,77774$, $\tau_3 = 34,509$, $\tau_a = -81,97$, $\tau_b =$
 $= -0,38870$, $\tau_c = -0,22178$ Мгц. М. Р. Алиев

М. П.

ВР-ХIV-9336

9.1979.15

H_2CO

оттиски 7206

1978

11 Б287. Основное состояние H_2CO . Brown Linda R., Hunt Robert H. The ground state of H_2CO . «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 73, № 2, 277—287 (англ.)

В области 3,5 мкм получен спектр газ. формальдегида с высоким разрешением ($0,019-0,027 \text{ см}^{-1}$). Измерено ~ 5000 линий поглощения с точностью $0,003 \text{ см}^{-1}$ (в кач-ве стандарта использованы линии испускания тория). Анализ показал, что разности с $\Delta K_a = 2$ для $K_a > 5$ не согласуются с молек. постоянными основного состояния, определенными из МВ-спектров. Для получения нового набора постоянных проведена совместная обработка данных для пяти ИК-полос и МВ-спектра. Получено: $A = 281966,69(49)$, $B = 38835,428(4)$, $C = 34005,732(4)$; $\tau_{aaaa} = -82,0(1)$, $\tau_{bbbb} = -0,3887(3)$, $\tau_{cccc} = -0,2218(3)$, $\tau_1 = -6,069(5)$, $\tau_2 = -0,7777(6)$, $H_k = 0,00153(29)$, $h_{Jk} = 5,09(1,65) \times 10^{-6}$ и $h_k = 0,001595(95) \text{ М. л.}$

Л. В. Серебренников

Основное
состояние

и.и.

ВФ-ХIV-9336

28.1979 N11

CH_2O

1978

Beattie W.H., et al.

Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum.
Eng. 1978, 158 / Laser Spectrosc. -
Appl. Tech.) 113-21.

v.g. u
u.k. energy.

all CO_2 - III

оттиски 6609

1978

H₂CO

12 Д186. Расчеты некоторых возбужденных состояний формальдегида. Замечание о $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходах. Colle Renato, Montagnani Raffaele, Riani Pierluigi, Salvetti Oriano. Calculation of some

electronic excited states of formaldehyde. Remarks on the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. «Theor. chim. acta», 1978, 49, № 1, 37—44 (англ.)

расчет
возбужден.
состояний.

Рассчитаны энергии возбужденных состояний формальдегида типа 1B_2 ($2b_2 \rightarrow na_1$) и 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$). Расчеты производились в расширенном гауссовом базисе. Энергия каждого состояния определялась методом ССП с последующим учетом корреляционной энергии, вычисленной путем интегрирования функционала электронной плотности. Рассчитанная энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода составляет 10,82 эв, что всего на 0,17 эв превышает рассчитанную энергию ионизации. Абс. ошибка не превосходит 0,3 эв, а относительная, по-видимому, намного меньше. Состояние $\pi \rightarrow \pi^*$ следует в свете полученных результатов рассматривать как автоионизационное с зависящими от времени вкладами ф-ций $\pi \rightarrow \pi^*$, $2b_2 \rightarrow nb_2$ и континуума. В. И. Барановский

Ф-1978, N12

1978

Clark D.T., et al

Nouv. J. Chim., 1978,

2, n.3, 225-8

CaO

котену.

поверхн.



(см CaH₂; III)

H₂CO

отмечен 6373

1978.

Clark D.T., et al.

равнов.
геометрич.

J. Chem. Soc. Faraday

мерис фелакса.

Trans. II, 1978, 74

мерис свзг

N. 6, 1046-55

НСОМ

1978

11 Д220. Исследование основного и некоторых низлежащих возбужденных состояний молекулы формальдегида методом $CNDO/V^N-1$. Чеглоков Е. П., Тернуглова А. Ф., Самсонов Б. Ф., Килин В. А. «Изв. вузов. Физика», 1978, № 6, 43—48

Для расчета возбужденных состояний молекул предложен полуэмпирич. метод $CNDO/V^N-1$, позволяющий с единой параметризацией рассматривать как основное, так и возбужденные состояния. Рассчитана равновесная геометрия для основного 1A_1 - и возбужденных 3A_2 -, 1A_2 -, 3A_1 -состояний молекулы формальдегида. Рассчитаны также частоты электронных переходов для излучения и поглощения.

Резюме

расчет
равновесн.
геометрии
Di

ф. 1978 № 11

H₂CO

1978

89: 118019p Study of ground and some low-lying excited states of a formaldehyde molecule by the CNDO/VN¹ method. Cheglov, E. I.; Terpugova, A. F.; Samsonov, B. F.; Kilin, V. A. (Sib. Fiz.-Tekh. Inst., Tomsk, USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 1978, 21(6), 43-8 (Russ). The semiempirical method CNDO/VN¹, which allows an anal. of ground and excited states by using a single parametrization, was used for calcg. the ground and lower excited states of HCHO mol. The order and the symmetry of the ground (¹A₁) and of the excited (³A₂, ¹A₂, ³A₁) states agree with exptl. results.

Kh. seex.
p. 2215

C.A. 1978, 89, 114

$C=34002,21(2)$ и постоянные центробежного искажения. Анализ спектров в ν_4 и ν_6 возбужденных состояниях выполнен с учетом квартичных поправок на центробежное искажение и с учетом кориолисова взаимодействия между ν_4 и ν_6 состояниями. Для I в ν_4 и ν_6 возбужденных состояниях, соотв., вращательные постоянные равны (в МГц) $A=280126(21)$ и $283003(8)$, $B=38441,4(2)$ и $38925,3(2)$, $C=34051,2(2)$ и $33802,2(2)$ и постоянная кориолисова взаимодействия между состояниями, равна $F_{bc}=13,2(6)$ МГц.

С. Н. Мурзин

H_2CO

м.п. Д.

2 Д456. Микроволновые спектры формальдегида и его D-, ^{13}C - и ^{18}O -замещенных. Изучение кориолисова резонанса между возбужденными колебательными состояниями ν_4 и ν_6 . Dangoisse D., Willemot E., Bellet J. Microwave spectrum of formaldehyde and its isotopic species in D, ^{13}C , and ^{18}O : Study of Coriolis resonance between ν_4 and ν_6 vibrational excited states. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 71, № 1-3, 414—429 (англ.)

В области 8—370 ГГц исследованы микроволн. спектры молекул H_2CO , D_2CO , $HD^{13}CO$, $H_2^{13}CO$, $D_2^{13}CO$, $HD^{18}CO$, $H_2C^{18}O$ и $D_2C^{18}O$. Идентифицированы линии вращательных переходов всех этих молекул в основном колебательном состоянии, а для молекул H_2CO и D_2CO — еще и в возбужденных состояниях с $\nu_4=1$ и $\nu_6=1$. Теоретич. анализ спектров в основном колебательном состоянии выполнен с использованием приведенного вращательного гамильтониана Уотсона. Показано, что гамильтониан Уотсона с учетом кориолисова резонанса между состояниями с $\nu_4=1$ и $\nu_6=1$ удовлетворительно воспроизводит частоты вращательных пере-

Ф. 1979.2

1978
XIV-9124

ходов в возбужденных состояниях H_2CO и D_2CO . Определены значения вращательных постоянных и постоянных кватертичного и секстичного центробежного искажения.

М. Р. Алиев

H_2CO

XIV-9110

1978

расчет
равнов.
геометрии

1 Д137. Зависимость электростатического молекулярного потенциала от базисного набора и метода вычисления волновой функции. Случай основного $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ - и $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ -состояний формальдегида. Daudel R., Le Rouzo H., Cimiraglia R., Tomas J. Dependence of the electrostatic molecular potential upon the basis set and the method of calculation of the wave function. Case of the ground $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ and $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ states of formaldehyde. «Int. J. Quant. Chem.», 1978, 13, № 4, 537—552 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована зависимость электростатич. молекулярного потенциала V (т. е. электростатич. энергии взаимодействия единичного положит. заряда с молекулой) от метода вычисления волн. ф-ции на примере трех состояний молекулы H_2CO . Все вычисления осуществлены для равновесной геометрии H_2CO в двух базисах гауссовых ф-ций: STO-3G и 4-31G, каждый из которых был дополнен набором диффузных $2p$ -орбиталей на атомах O и C. Расчеты выполнены методом ССП (для

Ф.1079, №1

основного состояния) и методом конфигурационного взаимодействия (КВ) с последовательным увеличением числа конфигураций, а также для возбужденных состояний тремя более простыми методами (в частности, методом КВ с учетом лишь однократных возбуждений).

Для основного состояния и состояния $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ найдено, что расчет ограниченным методом КВ является достаточным в том случае, когда достигается точное асимптотич. описание для данного базисного набора. Дальнейшее расширение КВ, хотя и понижает энергию, но не влияет на поведение V . Оба базиса дают эквив. описание V на уровне КВ. Для состояния $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ найдено, что оба базиса не дают эквив. результатов, расчет ограниченным методом КВ не является достаточным.

А. Чесный

трук
одор

H_2CO

5676-11X

факт

А. Н. Г. Г. Г. Г. Г.

(+2) ☒

2.1943 N19

19 Б49. Исследование протонирования методом молекулярных орбиталей. Зависимость рассчитываемых значений сродства к протону от геометрии и базиса. Del Bene J. E. A molecular orbital study of protonation. Geometry and basis set dependence of computed proton affinities. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 55, № 2, 235—238 (англ.)

Методом Хартри — Фока рассчитаны значения сродства к протону (СП) молекул H_2CO , CH_3CHO и $HCOOH$. Вычисления проведены с использованием двух вариантов базисных наборов: миним. базиса СТО — 3ГФ и валентно-расщепленного базиса 4—31 ГФ. В обоих случаях проанализированы варианты с оптимизацией геометрии только молекулы основания и с полной оптимизацией геометрии комплекса. Вычисл. величины СП сопоставлены с эксперим. данными. Показано, что наилучшие результаты получаются с базисом 4—31 ГФ и с полной оптимизацией геометрии. При фиксированной геометрии молекул основания с базисом 4—31 ГФ предсказывается неправильный порядок величин СП в исследуемых системах. Расчеты с миним. базисом СТО — 3 ГФ, напротив, предсказывают неправильный порядок величин при частичной оптимизации геометрии.

А. В. Немухин

1943
оттиски 6243

H_2CO

ommuca 6243, XTL-9799¹⁹⁷⁸

CH_3CHO

$HCOOH$

(A_H^+), K. B. A. C. S.
Packer

89: 31151s A molecular orbital study of protonation. Geometry and basis set dependence of computed proton affinities. Del Bene, Janet E. (Dep. Chem., Youngstown State Univ., Youngstown, Ohio). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 55(2), 235-8 (Eng). An evaluation was made of the performance of the minimal STO-3G and the extended 4-31G basis sets, and of the effect of the rigid monomer restriction in the calcn. of the relative proton affinities of the bases H_2CO , CH_3CHO , and $HCOOH$. The best agreement between the computed and the exptl. relative proton affinities of these bases was found when the computed proton affinities are detd. from the energies of fully optimized structures with the 4-31G basis set. In this approach, full geometry optimization of bases and ions with the 4-31G basis set is required for generally reliable predictions of relative proton affinities. A possible alternative approach has been suggested, and found to reproduce the relative proton affinities of these carbonyl compds.

(+2) 

C.A., 1978, 29, NY

Оттиски 6243

1978

кв. мех.
расчет(42) ☒

ф. 1942, № 9

9 Д119. Исследование протонирования методом молекулярных орбиталей. Зависимость рассчитанного сродства к протону от геометрии и базисного набора. Del Bene Janet E. A molecular orbital study of protonation. Geometry and basis set dependence of computed proton affinities. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 55, № 2, 235—238 (англ.)

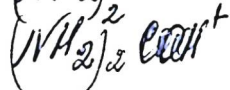
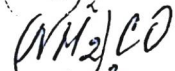
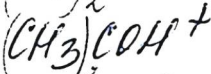
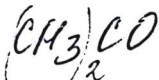
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах гауссовских ф-ций ОСТ-3ГФ и ОСТ-4-31ГФ рассчитаны H_2CO (I), CH_3CHO (II) и HCOOH (III), а также их монопротонированные формы (ПФ). Расчеты ПФ проводились как с полной оптимизацией геометрии, так и с использованием предварительно оптимизированной фиксированной геометрии I—III. Обнаружено, что хорошее согласие с опытом для величин сродства к протону (СП) I—III получается только при использовании большего базиса и полной оптимизации геометрии ПФ. Поскольку такая процедура трудоемка, предложена компромиссная методика: для I—III и ПФ расчеты проводятся в базисе ОСТ-3ГФ с полной оптимизацией геометрии, а для полученной геометрии—без оптимизации в базисе ОСТ-4-31ГФ. Такая схема воспроизводит полученное в более точном расчете убывание СП в ряду

6576-11X

$II > III > I$, согласующееся с эксперим. данными.

В. Л. Лебедев

У В
В-ва



равнов. структ.

2.1979NS

017

1978

5 Б44. Исследование протонирования методом молекулярных орбиталей. 5. Равновесные структуры и энергии ионов R_2COH^+ . Del Bene J., Radovick S. A molecular orbital study of protonation. 5. Equilibrium structures and energies of ions R_2COH^+ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 22, 6936—6941 (англ.).

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе (МБ) ОСТ-3ГФ рассчитаны нейтральные R_2CO (I) и протонированные R_2COH^+ (II) [$R=H$ (а), CH_3 (б), NH_2 (в), OH (г) и F (д)], соединения, а также в расширенном базисе (РБ) 4,31ГФ Ia, Ib, Ic, Id, CH_3CHO (Ie) и CH_2CHOH^+ . Все расчеты проводили для плоских угловатых скелетов нейтр. и протонированных соединений с оптимизацией остальных геометрич. параметров. Получен след. ряд относит. значений сродства к протону (СП) замещенных I (в ккал/моль; 1-е значение получено в МБ, 2-е — в РБ): Ia 0,0 (0,0); Ib 27,9 (23,1); Ic 61,3, Id 21,1 (9,9); Id — 6,4; Ie 15,3 (13,1).

Отмечено, что при переходе от МБ к РБ порядок основности Iб и Iг меняется и ряд СП дизамещенных Ia оказывается тем же, что для монозамещенных, а именно: $\text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{OH} > \text{H} > \text{F}$. Влияние 2-го заместителя R на величину СП меньше, чем 1-го для всех R, исключая F. В последнем случае, при переходе от Ia к FCHO и Id СП понижатся на 0,8 и 6,4 ккал/моль соотв. При протонировании длины связей CO увеличиваются на 0,06—0,11 Å, а длины связей CR уменьшаются на 0,02—0,07 Å, в зависимости от R. Валентные углы RCR при протонировании уменьшаются на 7—9°. Характер изменения длин связей, валентных углов и распределения электронной плотности при протонировании качественно совпадает с полученным ранее для монозамещенных.

В. Фаустов

ommu 6556

1978

89: 120007s Microwave spectrum of formaldehyde and its isotopic species in atomic deuterium, carbon-13, and oxygen-18: Study of Coriolis resonance between ν_4 and ν_6 vibrational excited states. Dangoisse, D.; Willemot, E.; Bellet, J. (Lab. Spectrosc. Hertzienne, Univ. Sci. Tech. Lille, Villeneuve d'Ascq, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 71, 414-29 (Eng). In the investigation of the 8- to 370-GHz region, 41 and 57 transitions were assigned to ν_4 and ν_6 Coriolis-coupled states of H_2CO and D_2CO , resp. The numerical anal. based on Watson's theory of centrifugal distortion coupled with the addn. of Coriolis interaction allows obtaining a set of parameters which fits the transitions well. The rotational spectrum of the ground state of H_2CO , D_2CO , HDCO , H_2^{13}CO , D_2^{13}CO , HD^{13}CO , $\text{H}_2\text{C}^{18}\text{O}$, and $\text{D}_2\text{C}^{18}\text{O}$ were reinvestigated and a set of parameters was obtained for each species. Some R_A -type transitions of the ν_3 state of H_2CO and D_2CO were also obsd.

H_2CO
 D_2CO

M. N.
 M. B. C. C. C. C.

(+1)



C.A. 1978, 29, 1614

H_2CO

1978

с. 4, 17; E_i

23 Б48. Зависимость электростатического потенциала молекулы от базиса и метода расчета волновой функции. Случай основного, $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ состояний формальдегида. Daudel R., Le Rouzo H. Dependence of the electrostatic molecular potential upon the basis set and the method of calculation of the wave function. Case of the ground $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ and $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ states of formaldehyde. «Int. J. Quant. Chem.», 1978, 13, № 4, 537—552 (англ., рез. франц., нем.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в гауссовых базисах СТО—3ГФ и СТО-4—31ГФ с дополнительным включением $2p$ гауссовых орбиталей на атомах С и О в каждом базисе с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитаны электронные волновые функции формальдегида (I) в основном и возбужденных $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ состояниях. Построены контурные карты электростатич. взаимодействия I во всех этих состояниях с пробным единичным электр. за-

2-1978, № 23

рядом. Изучена зависимость контурных карт от размера базиса и способа учета КВ. В КВ включались все моно- и частично дважды возбужденные состояния. При отборе дважды возбужденных конфигураций использовалась предварительная оценка энергии взаимодействия по теории возмущений. Критерий отбора менялся и за счет этого обеспечивался выход на предел, к которому стремится волновая функция при учете полностью всех дважды возбужденных конфигураций. Результаты расчета сопоставлены с данными полученными без учета КВ, с учетом КВ только между моно-возбужденными конфигурациями и с учетом КВ методом потенциала электронных дыр (ПЭД) (см. «Chem. Phys. Letters», 1972, 16, 192). Показано, что для основного состояния I результаты расчетов в обоих базисах близки. Учет КВ также не приводит к заметным изменениям контурных карт для электростатич. потенциала. Для состояния $^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ I влияние базиса на контурные карты также мало. Учет КВ приводит к существенному изменению контурных карт, однако расчет с полным учетом КВ и расчет с учетом КВ методом ПЭД дают близкие результаты. Для состояния $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ обнаружено существенное влияние размера базиса на результаты расчета. К. Я. Бурштейн

H₂CO

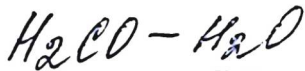
ammuc 6069 1978

J. E. Del Bene

A₁₄⁺

павлов.
реверс.

J. Amer. Chem. Soc.,
1978, 100(6), 1673-79



1978



2 Д164. Исследование водородной связи с помощью локализованных орбиталей. IV. Салициловый альдегид, салицилальдимин, $\text{H}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{CNH} - \text{H}_2\text{O}$. Gordon Mark S., Morris Melvin L. Localized orbital studies of hydrogen bonding. IV. Salicylaldehyde, salicylaldimine, $\text{H}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$, and $\text{H}_2\text{CNH} - \text{H}_2\text{O}$. «Adv. Mol. Relax. and Interact. Processes», 1978, 13, № 2, 95—106 (англ.)

спектр.
строение

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП исследовано электронное строение связанных водородной связью (ВС) систем $\text{H}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{H}_2\text{CNH} - \text{H}_2\text{O}$ (II) (межмолекулярная ВС) салицилового альдегида (III) и салицилальдими́на (IV) (внутримолекуляр-

(71) . ☒



Р. 1979. 2

ная ВС). Проведена оптимизация геометрии. Приведены распределения электронной плотности, дипольные моменты, геометрические и энергетич. характеристики. По схеме Эдмистона—Рюденберга рассчитаны локализованные МО. Показано, что внутримолекулярная ВС O—H...X в III прочнее межмолекулярной в I, тогда как внутримолекулярная ВС N—H...O в IV слабее межмолекулярной ВС в II. Результаты анализа локализованных МО согласуются с данными предыдущих работ. Отмечено, что энергия стабилизации системы при образовании ВС состоит из энергии самой ВС (главный вклад) и небольшой дестабилизирующей добавки из-за ослабления связи X—H в молекуле—доноре протона.

Ч. III. см. Morris M. L. et al., «J. Molec. Struct.», 1976, 34, 263.

В. Л. Лебедев

H_2CO

Gresh P., Pullman G.

1978

Theor. Chim. acta, 1978, 49, n 4,
283-284.

Звезд.
символ.

(св. H_2O) III

$\cdot \text{H}_2\text{CO}$

HDCO

радиочастот.
спектр

Оттиск 6719

1978

1 Б319. Двойной резонанс и переходы, индуцированные соударениями, в радиочастотных спектрах H_2CO и HDCO , наблюдавшиеся внутри ячейки CO_2 лазера. Glorieux P., Hills G. W. Double resonance and collision-induced transitions in the radiofrequency spectra of H_2CO and HDCO observed inside the cavity of a CO_2 laser. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 70, № 3, 459—468 (англ.).

Методами ИК-МВ и ИК-РЧ двойных резонансов внутри ячейки CO_2 -лазера измерены сигналы резонансов между компонентами K -дублетов H_2CO и HDCO . Сигналы наблюдали в области частот от 50 до 5000 Мгц при использовании ИК-излучения CO_2 -лазера в диапазоне от 9 до 10 мк. Для ряда сильных резонансов найдены дополнительные переходы, индуцированные соударениями. Для нескольких лазерных линий зарегистрированы двухфотонные переходы типа РЧ+ИК. Большое число РЧ-сигналов в HDCO осталось неидентифицированным. Нек-рые из этих резонансов вызваны либо примесными молекулами, либо переходами между вырожденными состояниями.

С. Н. Мурзин

Оттиск 8412

2.1979, №1

H₂CO

ammuck 6779

1978

89: 50856s Double resonance and collision-induced transitions in the radiofrequency spectra of formaldehyde and formaldehyde (HDCO) observed inside the cavity of a carbon dioxide laser. Glorieux, P.; Hills, G. W. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 70(3), 459-68 (Eng). Many radiofrequency resonances corresponding to transitions between the 2 components of a *K*-type doublet in H₂CO and HDCO were obsd. using IR-radiofrequency double resonance inside a CO₂ laser cavity. For strong resonances, addnl. transitions induced by collisions were also obsd. and these provide information on collisional processes. The collision-induced transitions also provide a method for assigning the *K* doublet frequencies in the ground and $\nu_4 = 1$ states of H₂CO, and in the ground, $\nu_5 = 1$, and $\nu_6 = 1$ states of HDCO; the rovibrational transitions pumped by the CO₂ laser can therefore be detd. The upper state rotational transitions and the IR frequencies for the transitions in exact coincidence with the CO₂ laser lines provide accurate addnl. data in the anal. of the conventional IR spectrum of the ν_5 and ν_6 bands in HDCO. In addn., the 195- μ m far-IR laser line in HDCO, obsd. by D. Dangoisse et al. (1977) was assigned as the 24_{6,19} - 23_{6,18} transition in the $\nu_6 = 1$ state.

Chenif

8412

ammuck

C. A.
1978, 89
N.B.

HCHO

Gammuck 6901

1978

(A.P.)

89: 153085u The equilibrium systems $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{HCN}, \text{HCH=O})\text{H}_2\text{CN}^+$, $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{S}, \text{HCHO})\text{H}_2\text{S}^+$ and the relative proton affinities of formaldehyde, hydrogen cyanide, and hydrogen sulfide. Freeman, C. G.; Harland, P. W.; McEwan, M. J. (Dep. Chem., Univ. Canterbury, Christchurch, N. Z.). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1978, 28(1), 19-25 (Eng). The 2 reaction systems, $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}^+ + \text{HCHO}$ and $\text{H}_3\text{CO}^+ + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CN}^+ + \text{HCHO}$, was studied at 300 K in a flowing afterglow system in both the forward and reverse directions. From the measured equil. consts. and calcd. entropies, the relative proton affinities are: $PA(\text{HCHO}) = PA(\text{HCN}) + 1.6(\pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$; $PA(\text{HCHO}) = P(\text{H}_2\text{S}) + 4.0(\pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$. Rate consts. were also measured in the forward and reverse direction for both reaction systems.



C.A. 1978, 89, N18

[number 6898] 1978

Mase M.-L., et al

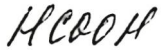
CH_2O

(3)

Theor. Chim. acta, 1978,
48, n1, 47-57

(Cor. MasD: III)

1978



равновесная геометрия

Р. 1978, 2

⊕2 Д143. Полуэмпирические расчеты изменений геометрической и колебательной структуры при ионизации. Kato Hiroshi, Yamashita Koichi, Kato Shigeki. Semiempirical calculations on the changes of geometrical and vibrational structures on ionization. «J. Phys. Chem.», 1978, 82, № 19, 2115—2120 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МЧПДП/3 рассчитана равновесная геометрия формальдегида, муравьиной к-ты, формамида, цис- и трансформ-шавелевой к-ты, кетена и метилового спирта и их ионизированных форм (отщепление электрона неподеленной пары атома О). Приведены потенциалы ионизации (по теореме Купманса и как разности энергий нейтральной и ионизованной молекул), спиновые плотности, факторы Франка—Кондона, колебательные частоты, равновесная геометрия. На основании полученных результатов детально обсуждены изменения в геометрии и колебательных характеристиках молекул при ионизации. В. Л. Л.

⊕5 ⊠

H_2CO

Очистка

7185

1978

10 Б51. Неэмпирическое исследование фотохимии формальдегида. Поиск стабильного оксикарбенового интермедиата. Kemper M. J. H., van Dijk J. M. F., Buck H. M. Ab initio calculation on the photochemistry of formaldehyde. The search for a hydroxycarbene intermediate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 25, 7841—7846 (англ.)

кв. макс.
фрагмент

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 4-31ГФ (Б1) и в базисе (9s5p/4s), сгруппированном в [4s3p/2s] (Б2) рассчитаны основное (S_0) и возбужденные состояния (S_1 и T_1) формальдегида (I) и оксикарбена HCON (II), а также сечения потенциальных поверхностей S_0 и S_1 перегруппировки I→II (1) и начальных стадий р-ций фрагментации I→ H_2+CO (2) и I→ $H\cdot+HCO\cdot$ (3). Оптимизацию геометрии I, II и вдоль исследуемых сечений потенциальных поверхностей проводили для состояний S_0 и T_1 в Б1, для состояния S_1 использована геометрия, оптимизированная для T_1 . Энергии равновесных структур и переходного состояния (ПС) р-ции 1 уточняли одиночным расчетом в Б2 с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) 175 конфигураций. Для всех трех р-ций вдоль

27.1979, 11/12

потенциальных кривых рассчитаны атомные элементы, характеризующие вероятность безизлучательного перехода между состояниями S_1 и S_0 . Эти расчеты показывают, что переход между состояниями S_0 и S_1 наиболее вероятен при движении вдоль координаты р-ции 1. Относительно S_0 состояния S_1 и T_1 имеют след. энергии: Б2 с КВ, состояние S_1 I 71,9, II 123,7; базис Б1, состояние T_1 I 35,5, II 58,7. Здесь и ниже все энергии приведены в ккал/моль. Для энтальпии р-ции 1 (ЭР) и энергии активации (ЭА) получены след. значения (первым приведено ЭР, вторым — ЭА); Б1, состояние S_0 51,2; 110,2; состояние T_1 23,2; 65,4;

Б2 с КВ, состояние S_1 51,8; 81,5. Для р-ции 1 проведены расчеты потенциальной кривой в присутствии 2-й молекулы I, играющей роль катализатора. В этом случае ЭА снижается для р-ции в состоянии S_0 на 7,7 ккал/моль, в состоянии T_1 на 5,5 ккал/моль. Отмечено, что рассматривалась лишь одна модель взаимодействия в ПС и не исключена возможность существования других более эффективных схем катализа. Сделан вывод, что II, в кач-ве интермедната, может играть важную роль в фотохимии I. В. Фаустов

1978

H_2CO

Hollman Peter A.

J. Am. Chem. Soc. 1978,
100(10), 2974-84

распредел.
записи

coll. HF - III

H_2CO

1978

10 Д368. Фотоабсорбция в формальдегиде: интенсивности и расшифровка спектра в дискретном и континуальном спектральных интервалах. Langhoff P. W., Orel A. E., Rescigno T. N., McKoy B. V. Photoabsorption in formaldehyde. Intensities and assignments in the discrete and continuous spectral intervals. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 10, 4689—4705 (англ.)

сечение
фотоабсорбции
спектр

Проведен теоретич. расчет полного и парциальных сечений фотоабсорбции в молекуле формальдегида. Для описания фотовозбужденных и испущенных электронов использованы ф-ции Хартри — Фока и базисные наборы компактных и диффузных гауссианов. Расчитан одноэлектронный дипольный спектр для $2b_2(n)$, $1b_1(\pi)$, $5a_1(\sigma)$, $1b_2$ и $4a_1$ канонических молекулярных орбиталей. Рассчитанный дискретный спектр обеспечивает хорошее нулевое приближение для описания как валентных, так и ридберговых переходов. Определены парциальные

ф. 1978, 110

сечения рассеяния для 15 каналов реакции, связанных с ионизацией 5 заселенных молекулярных орбиталей. Рассмотрены резонансные особенности некоторых сечений фотоионизации. Найденные сечения для различных электронных переходов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными и расчетными данными. Библ. 56. Н. Филиппов

H_2CO

расчет
сечений
фотопог-
лощения

Г. М. И.

2-1979, №9

9362. Фотопоглощение в формальдегиде: интен-
сивности и отнесение переходов в дискретном и непре-
рывном спектральном интервалах. Langhoff P. W.,
Orel A. E., Rescigno T. N., McKoy B. V. Photo-
absorption in formaldehyde: Intensities and assignments
in the discrete and continuous spectral intervals.
«J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 10, 4689—4705 (англ.)

Рассчитано полное сечение фотопоглощения и сече-
ния, связанные с различными каналами фотоионизации
в дискретном и непрерывном спектрах формальдегида.
Электронная волновая ф-ция рассчитана неэмпирич. ме-
тодом ССП МО ЛКАО в биэкспоненциальном базисе
с дополнительным включением поляризац. орбиталей
на атомах С и О. Для расчета дискретных и непре-
рывных электронных спектров поглощения использована
разработанная авторами ранее методика (см. «J. Chem.
Phys.», 1975, 61, 146; «Int. J. Quantum Chem., Symp.»,
1977, 11, 301), основанная на технике Стильтьеса — Че-
бышева (в теории спектральных моментов) и прибли-
жении исправленных виртуальных орбиталей. Дано от-
несение наблюдаемых полос в спектре поглощения по
типу симметрии для вертикальных электронных перехо-
дов, выделены вклады отдельных каналов (под кана-
лом авторы понимают переходы с одной электронной

орбитали) в суммарное сечение поглощения, рассмотрены резонансные эффекты в переходах, имеющих симметрию конечных орбиталей ka_1 и kb_1 . Получено полное сечение вертикальных электронных переходов, приводящих к фотопоглощению и фотоионизации. Электронные переходы с орбитали $2b_2(n)$ в вертикальным потенциалом ионизации (ВПИ) 10 эВ с заметными интенсивностями могут происходить на орбитали $\{na_1\}^1B_2$, $\{nb_2\}^1A_1$ и $\{na_2\}^1B_1$. Переходы в состояния na_1 содержат две ридберговские серии nsa_1 и nra_1 , а также переход на валентную $a_1\sigma^*$ (CO) орбиталь, имеющую наибольшую интенсивность. Переходы в состояние nb_2 содержат одну ридберговскую серию $2b_2 \rightarrow nrb_2$ и два более интенсивных перехода в валентные состояния на орбитали $b_2\sigma^*$ (CH) и $b_2\pi^*$ (CO). Интенсивности переходов на орбитали na_2 согласно полученным результатам очень малы. Возбуждения с орбитали $1b_1(\pi)$ ВПИ 14,4 эВ состоят из ридберговских серий $1b_1 \rightarrow nda_2$, $1b_1 \rightarrow nrb_1$, $1b_1 \rightarrow nsa_1$, $1b_1 \rightarrow nra_1$ и одного валентного перехода $1b_1 \rightarrow a_1\sigma^*$ (CO). Возбуждения с орбитали $5a_1(\sigma)$ с ВПИ 16,0 эВ состоят из ридберговских серий $5a_1 \rightarrow nrb_2$, $5a_1 \rightarrow nsa_1$, $5a_1 \rightarrow nra_1$ и $5a_1 \rightarrow nrb_1$ и валентного перехода $5a_1 \rightarrow b_1\pi^*$. Возбуждения с орбитали $1b_2$ с ВПИ 17,7 эВ состоят из ридберговских серий $1b_2 \rightarrow nsa_1$, $1b_2 \rightarrow nra_1$, $1b_2 \rightarrow nrb_2$ и $1b_2 \rightarrow nda_2$. Приведены энергии и интенсивности для всех этих переходов. Все остальные электронные переходы из перечисленных состояний имеют очень маленькую интенсивность. Резонансные эффекты в рассчитанных сечениях для каждого канала (наибольшие интенсивности переходов) в основном связаны с вкладами от валентных переходов в состояния $a_1\sigma^*$ (CO), $a_1\sigma^*$ (CH) и $b_2\sigma^*$ (CH)/ π^* (CO). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом и данными неэмпирич. расчетов методом конфигурац. взаимодействия. Небольшие расхождения качеств. объяснены авторами различной величиной ба-

зисного набора орбиталей. Следует однако отметить, что суммарное сечение получилось сильно завышенным для всех энергий возбуждения. К. Я. Бу.

HCHO

[ommu 6300]

1978

Zipinski y., et al.

Acta Phys Pol. A 1978,
A 53(2), 229-34

энергия
выброса;
те. ΔH
кб. мех.
фраг.

cell. NH_3 - III

H_2CO

(Σ)

1978

5 Д... Времена жизни рови, нных, овней $H_2CO(^1A_2)$, измеренные в молекулярном пучке. Luntz A. C. Lifetimes of rovibronic levels of $H_2CO(^1A_2)$ measured in a molecular beam. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 7, 3436—3438 (англ.)

Измерены времена жизни некоторых вращательно-колебательных уровней $H_2CO(^1A_2)$. Используется метод пересекающихся пучков (лазерного и молекулярного пучка. H_2CO , получаемого с помощью двойного эфф. ионного источника). Найдено, что времена жизни равны: для $K'=3$, $\tau=3,6\pm0,3$; $K'=2$, $\tau=2,6\pm0,3$; $K'=0$, $\tau=0,7\pm0,3$ мксек. Измеренные времена хорошо согласуются с данными других экспериментов. А. П. Калинин

9.1979.15

H₂CO

1978

Кв. мех.
факт

Mo Otilia, et al.

Theor. chim. acta, 1978,
47, N4, 263-273.

Сем. H₂O; II

H_2CO

D_2CO

спектр
в матрице

(+1) ☒

ж. 1979, IV, 12

12 Б165. Исследование электронной и колебательной релаксации методом матричной фотолюминесцентной спектроскопии. 2. A^1A_2 состояние формальдегидов H_2CO , $HDCO$ и D_2CO . Molina Luisa T., Tang Kenneth Y., Sodeau John F., Lee Edward K. C. Electronic and vibrational relaxation studied by photoluminescence spectroscopy in low temperature matrices. 2. A^1A_2 state of formaldehydes (H_2CO , $HDCO$, and D_2CO). «J. Phys. Chem.», 1978, 82, № 24, 2575—2578 (англ.) 1978

Измерены спектры люминесценции, спектры возбуждения и времена жизни люминесценции формальдегидов H_2CO , $HDCO$ и D_2CO в тв. Хе-матрицах. Показано, что эмиссионный спектр при лазерном возбуждении состоит только из флуоресценции с чисто электронного A^1A_2 состояния. Обнаружена также быстрая колебательная релаксация с предиссоц. высших колебательных уровней. Измерены времена жизни A состояния в условиях Хе-матрицы при t -ре 20 К и скорости индуцированной матрицей электронной релаксации. В случае D_2CO отмечено уменьшение времени жизни флуоресценции по сравнению с газовой фазой на порядок. Сделан вывод, что поведение формальдегида ближе соответствует модели малой молекулы. Сообщ. 1 см. «J. Phys. Chem.», 1976, 80, 244. О. Г. Гаркуша

H_2CO

D_2CO

спектр
флуоресц.

(+1) ☒

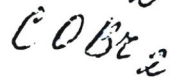
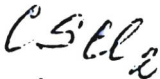
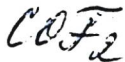
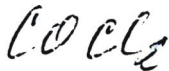
Ф. 1949.15

7048
5 Д737. Исследование электронной и колебательной релаксации по спектрам фотолюминесценции в низкотемпературных матрицах. Ч. II. Состояние $\bar{A}^1A_2$ формальдегидов H_2CO , $HDCO$ и D_2CO . Molina Luisa T., Tang Kenneth Y., Sodeau John R., Lee Edward K. C. Electronic and vibrational relaxation studied by photoluminescence spectroscopy in low temperature matrices. 2. $\bar{A}^1A_2$ state of formaldehydes (H_2CO , $HDCO$, and D_2CO). «J. Phys. Chem.», 1978, 82, № 24, 2575—2578 (англ.)

В области 340—490 нм получены спектры испускания молекул H_2CO , $HDCO$ и D_2CO в Хе-матрице при $T = 20^\circ K$. Концентрация растворов составляла 1:100. В спектрах, возбуждавшихся He—Cd-лазером, наблюдалась полоса флуоресценции, соответствующая излучательному распаду нулевого колебательного уровня состояния $\bar{A}^1A_2$. Исследование кинетики тушения флуо-

флуоресценции формальдегидов из этого состояния позволило определить его время жизни: 54, 105 и 508 нсек для H_2CO , HDCO и D_2CO соответственно. Установлено, что константы скорости тушения флуоресценции вследствие влияния матрицы для разных образцов лежат в интервале от $2 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$. Обсужден характер релаксационных процессов в формальдегидах и высказано мнение о том, что этот характер позволяет отнести их скорее к малым, чем к большим молекулам. См. Ч. I. Sodeau J. R. et al., «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, 71. Библ. 29. М. Т.

1978



89: 33637d Infrared intensity analysis of some MXY_2 type molecules. Naik, Pratibha; Rao, N. Rajeswara (Dep. Phys., Osmania Univ., Hyderabad, India). *Pramana* 1978, 10(2), 207-12 (Eng). IR intensity anal. of MXY_2 type mols. was attempted. The dipole moment μ of C:O is different for different mols.: for CH_2O , 1.9052; for COCl_2 , 1.1517; for COF_2 , 0.6340; and for COBr_2 , 0.7687. Similarly in the case of CSF_2 and CSCl_2 μ s it was 0.2473 and 0.2983, resp. This shows that the effect of the electroneg. halogen atoms is very important.

M, ~~unpublished~~,
 A. R. Rao

C.A., 1978, 29, NY

(4) ☒

~~HCOOH~~

H₂CO

М.И.

1978

2 Б269 Спектр формальдегида в области фундаментальных полос валентных колебаний С—Н измеренный с разрешением лимитированным доплеровским уширением. Pine A. S. Doppler-limited spectra of the C—H stretching fundamentals of formaldehyde. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 70, № 2, 167—178 (англ.)

Измерен спектр поглощения формальдегида в области полос вал. кол. С—Н ν_1 и ν_5 (2700—3000 см⁻¹, $\rho=0,5$ мм, $l=20,6$ см, $T=20^\circ$). Использовались спектрометр разностной частоты, Ag⁺-лазер и лазер с пере-
страиваемой частотой. Рассмотрены вопросы стабилизации частоты лазеров, калибровки спектров и методи-



Ж. 1975 IV 2

ка измерения абс. интенсивности линий. Разрешение
 лимитировалось доплеровским уширением линий. По-
 мимо обычной записи спектра на самописце, применена
 цифровая запись с последующей передачей и обработ-
 кой получаемой информации на ЭВМ. С высокой точ-
 ностью ($\sim 10^{-3}$ см $^{-1}$) измерено положение более 4300
 линий с интенсивностью от $\sim 0,05$ до 30 мм $^{-1}$ м $^{-1}$, при-
 надлежащих полосам ν_1 , ν_5 , $\nu_2+\nu_6$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_3$, $\nu_3+\nu_6$.
 Положение центров первых двух полос — 2782, 4572 и
 2843, 3254 см $^{-1}$ — согласуется со значениями, получен-
 ными ранее. Определены интегральные интенсивности
 полос $S(\nu_1) = 0,91 \cdot 10^{-17}$ см $^{-1}$ /моль·см 2 ($T=313$ К) и
 $S(\nu_5) = 1,12 \cdot 10^{-17}$ см $^{-1}$ /моль·см 2 ($T=313$ К) (при
 нормальных условиях $S(\nu_1) = 213$ см $^{-1}$ /амага·см, $S(\nu_5) =$
 $= 263$ см $^{-1}$ /амага·см). Рассчитаны эффективные ди-
 польные моменты $|\langle \nu_1 | \mu | \nu_0 \rangle| = 0,089 \pm 0,005$ D,
 $|\langle \nu_5 | \mu | \nu_0 \rangle| = 0,097 \pm 0,005$ D.

Р. М. Ковба

1978

 H_2CO

V. I. M. N.

12 Д480. Полосы валентных колебаний связи С—Н формальдегида с разрешением, ограниченным доплеровским уширением. Pine A. S. Doppler-limited spectra of the C-H stretching fundamentals of formaldehyde. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 70, № 2, 167—178 (англ.)

Получены колебательно-вращательные спектры газообразного формальдегида (I) при давл. 0,5 мм рт. ст. и $t = 40^\circ\text{C}$ в области 2,2—4,2 мк при возбуждении излучениями Ar^+ -лазера и лазера на красителе, смешанными в кристалле LiNbO_3 . Зарегистрированы полосы ν_1 и ν_5 I, а также ряд полос обертоновых колебаний I. Погрешность измерений значений частот и абс. значений интенсивности полос I составляла 10^{-3} см^{-1} и 2% соответственно. Частоты центров полос ν_1 и ν_5 I равны $2782,4572 \pm 0,0010$ и $2843,3254 \pm 0,0015\text{ см}^{-1}$ и не зависят от значений вращательных постоянных верхнего состояния. Библ. 21.

И. В. А.

ор. 1978, N12

H₂CO

1978

88: 200398q Doppler-limited spectra of the carbon-hydrogen stretching fundamentals of formaldehyde. Pine, A. S. (Lincoln Lab., Massachusetts Inst. Technol., Lexington, Mass.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 70(2), 167-78 (Eng). The Doppler-limited spectrum of H₂CO at 2700-3000 cm⁻¹ was

22.
recorded using a tunable difference-frequency laser system. This region encompasses the ν_1 and ν_5 fundamental C-H stretching bands of H₂CO as well as a no. of strongly interacting combination bands. The tunable laser spectrometer affords complete spectral coverage with a calibration precision better than 10⁻³ cm⁻¹ for the transition frequencies and with abs. absorption intensity measurements better than 2%. The band centers for the ν_1 and ν_5 vibrations are 2782.4572 $\pm$ 0.0010 cm⁻¹ and 2843.3254 $\pm$ 0.0015 cm⁻¹ resp., independent of the upper-state rotational consts.

C.A. 1978, 88, 126

H₂CO amuch 6751 1978

Pouchan C, et al.

mon.

Empyret;
Cin. noel;
Hb. secy.
paere

J. chim. phys. (Fr)

1978, 75 (6),

595-605.

Hald ommea 6302 1978

Sauer J;

Chem. Phys. Lett., 1978,
55 (1), 119-24.

Effective semi-empirical
excited  state calculations
" " (cm. HCN; ii)

H_2CO

М.П.

9905-114

ф. 1979/13

7978
3 Д302. Анализ 4_0^1 полос $H_2^{13}C^{16}O$ и $H_2^{12}C^{18}O$.
Shah A. K., Moule D. C. An analysis of the 4_0^1 bands
of $H_2^{13}C^{16}O$ and $H_2^{12}C^{18}O$. «Spectrochim. acta», 1978, A34,
№ 7-8, 749—760 (англ.)

Получены УФ-спектры поглощения газообразного формальдегида вблизи 350 нм с разрешением $\sim 0,07 \text{ см}^{-1}$.
Описано приготовление изотопич. молекул. Спектры
связаны с полосами $4_0^1 (v' = 1 \leftrightarrow v'' = 0)$ электронного перехода $\bar{A}^1A_2 \leftarrow \bar{X}^1A_1$. Приведены частоты наблюдаемых
линий и их отнесение к вращательным переходам, выполненное на ЭВМ диагонализацией вращательного гамильтониана нежесткого асимметричного волчка. Определены вращательные постоянные и константы центростремительного растяжения молекулы $H_2^{12}C^{18}O$ в основном и возбужденном колебательных состояниях и $H_2^{13}C^{16}O$ в возбужденном состоянии. По вращательным постоянным двух молекул определена их геометрия. Библ. 11.
М. Тонков

8056-11

H_2CO

1978

6 Б193. Анализ полосы $4_0^1 H_2^{13}C^{16}O$ и $H_2^{12}C^{18}O$.
Shah A. K., Moule D. C. An analysis of the 4_0^1
bands of $H_2^{13}C^{16}O$ and $H_2^{12}C^{18}O$. «Spectrochim. acta»,
1978, A34, № 7—8, 749—760 (англ.)

Измерена с высоким разрешением и проанализирована вращательная структура полосы 4_0^1 перехода $A^1A_2 \rightarrow X^1A_1$ в спектрах поглощения $H_2^{13}C^{16}O$ и $H_2^{12}C^{18}O$. Получены след. значения ν_0 (4_0^1), вращательных постоянных $A, B, C, D_k (\cdot 10^4), D_{ij} (\cdot 10^6), D_g (\cdot 10^6), R_s (\cdot 10^6)$ (cm^{-1}): $H_2^{13}C^{16}O$ — 28322,417, 8,73957, 1,09244; 0,98648; 5,23; 6,03; 3,05; —6,1; $H_2^{12}C^{18}O$ — 28320,581; 8,75266; 1,06813; 0,96652; 5,09; 5,76; 2,82; —9,5. В результате совместной обработки данных по вращательным постоянным пяти изотопозамещ. молекулам формальдегида (кроме двух указанных, $D_2^{12}C^{16}O, HD^{12}C^{16}O$ и $H_2^{12}C^{16}O$) определены геометрические параметры H_2CO в состоянии A^1A_2 ($n\pi^*, v_4=1$): r (C—H) = 1,095 Å, r (C=O) = 1,320 Å, $\angle HCH = 118,78^\circ$, угол выхода из плоскости — $30,73^\circ$.
В. М. Ковба

М. П.

XIV-9066

д. 1979, № 6

НСОН

оттиски 6377

1978

23 Б1301. Оксиметилен (НСОН) как промежуточный продукт при низкотемпературных фотохимических реакциях формальдегида в матрице. Sodeau J. R., Lee E. K. C. Intermediacy of hydroxymethylene (НСОН) in the low temperature matrix photochemistry of formaldehyde. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 1, 71—74 (англ.)

Изучены фотохим. р-ции ($220 < \lambda < 410$ нм) различных по изотопному составу формальдегидов в матрицах Ar и CO при 12° К. По ИК-спектрам проведен анализ продуктов. По мнению авторов при фотолизе формальдегида в кач-ве промежут. частицы образуется оксиметилен. В. И. Пергушов.

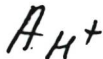
сформирован
р-ции
в матрице



2.1978.125

Оттиски 636.1

1978



⑪ ⊗

ф 1978 №11

11 Д217. Вертикальное сродство к протону CH_2O и CH_2OH^+ в основном синглетном, возбужденном триплетном и ионизованном дублетном состояниях. Strasz Otto P., Kozmutza Cornelia, Kapuy Ede, Robb Michael A., Theodorakopoulos Giannoula, Csizmadia Imre G., Vertical proton affinities of CH_2O and CH_2OH^+ in their ground singlet, excited triplet and ionized doublet states. «Theor. chim. acta», 1978, 48, № 3, 215—221 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП в двойном экспоненц. базисе гауссовых ф-ций рассчитана электронная структура основного синглетного состояния, низших возбужденных триплетных состояний, получающихся в результате $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, и ряда ионизированных дублетных состояний молекулы формальдегида и его моно- и дипротонированных форм. Найдено, что в основном синглетном состоянии H_2CO является более сильным основанием, чем в возбужденных триплетных, а протонирование ионизированного дублетного состояния эндотермично.

О. В. Сизова

этиск 6361

1948



$A\bar{e}, \varepsilon, \gamma$

(+1) IX

2. 1948, № 4

24 Б68. Вертикальное сродство к протону CH_2O и CH_2O^+ в основных синглетных, возбужденных триплетных и ионизированных дублетных состояниях. Strausz O. P., Kozmutza C., Каруу E., Robb M. A., Theodorakopoulos G., Csizmadia I. G. «Theor. chim. acta», 1978, 48, № 3, 215—221 (англ.)

Приведены результаты прямых самосогласованных расчетов основного синглетного, нескольких низколежащих возбужденных триплетных и ионизированного дублетного состояния формальдегида и его моно- и дипротонированных производных: CH_2O , CH_2OH^+ и $\text{CH}_2\text{OH}_2^{2+}$. Расчеты проведены ограниченным методом ССП МО ЛКАО для закрытых и открытых оболочек с использованием двухэкспонентного базиса функций слейтеровского типа с разложением по сокращенному набору примитивных гауссовых функций по Вейяру. Геометрич. параметры не варьировались. С использованием рассчитанных значений энергий возбуждений ЭВ и потенциалов ионизации ПИ построена полная «энергетическая» таблица, связывающая различные протони-

рованные формы формальдегида и их ионы с непрото-
 нированной формой. Показано, что функциональное по-
 ведение ПИ для состояний с n - и π -дырками отличается
 от поведения ЭВ, первые линейно меняются с увеличе-
 нием числа атомов Н, а вторые при этом практически
 не изменяются. Полученные результаты сопоставлены с
 данными оценок в рамках теоремы Купменса и прибли-
 жением виртуальных орбиталей. Показано, что одно-
 электронное приближение качественно воспроизводит
 данные Δ ССП, однако колич. отличия велики (2—4 эв).
 Отмечено, что одноэлектронное приближение значитель-
 но переоценивает энергетич. разности, тогда как метод
 Δ ССП их несколько недооценивает. В последнем случае
 это связано с корреляционными эффектами, для к-рых
 справедливо соотношение ${}^1E_{\text{кор}} > {}^3E_{\text{кор}} \approx {}^2E_{\text{кор}}$.

С. П. Долин

укту
 А

HCOH²⁺ summer 6/24 1978

Summers N. L. et al.

~~The~~ Theor. chim acta

1978, 47, 223-31

Ab initio • Studies of the
protonation of ...

H_2CO

1978

Chem
physics

90: 94645x Laser induced fluorescence emission spectroscopy of formaldehyde($A, {}^1A_2$). Tang, Kenneth Y.; Lee, Edward K. C. (Dep. Chem., Univ. California, Irvine, Calif.). NBS Spec. Publ. (U. S.) 1978, 526, 72-4 (Eng). The fluorescence emission spectra of H_2CO taken at 3207.0 Å and 3215.1 Å excitation using a flashlamp-pumped dye laser are given. The spectra characterize the emission from the levels 5^1 and 1^1A_1 , indicating that the intramol. energy flow between these 2 vibronic levels is slow compared to the time state of the unimol. decay processes. The present data indicate that the radiative transitions (even from the 5^1 level) show insignificant involvement of the ν_5 mode for the Herzberg-Teller type vibronic coupling but yet the overall radiative rate from the 5^1 level is 1.8 times greater than that from the 1^1A_1 level.

C. A. 1979. 90 N12

HCHO

number 6745 1978.

Tresic M., et al.

kv. ukr.
fact

Can. J. Chem., 1978,
56 (11), 1522-25

H_2CO

1978

8 Д180. Неэмпирический расчет методов КВ излучательного и безызлучательного распада формальдегида ($^1\text{A}_2$) и описание его фотохимического разложения. Van Dijk J. M. F., Kemper M. J. H., Kerp J. H. M., Buck H. M., Visser G. J. Ab-initio CI calculation of radiative and non-radiative decay of formaldehyde ($^1\text{A}_2$) with application to its photochemical decomposition. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 54, № 2, 353—356 (англ.)

Методом конфигурац. взаимодействия в двухэкспонентном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного и первого возбужденного состояний ($^1\text{A}_2$) молекулы H_2CO по 6 нормальным координатам основного состояния вблизи положения равновесия. Найденная ППЭ была использована для расчета излучательного и безызлучательного распада ряда электронно-колебательных уровней возбужденного состояния. Значения вычисленных частот нормальных колебаний удовлетворительно

КВ. иск.
расчет

Ф. 1672 N 8

согласуются с экспериментом, однако, в противоположность более ранним теоретич. работам нормальные колебания с частотами ν_4 , ν_5 и ν_6 играют практически одинаковую роль при возбуждении запрещенных по симметрии излучательных переходов. Безызлучательные переходы являются примером резонансного взаимодействия, определяющегося случайным взаимным расположением взаимодействующих уровней.

А. Чесный



H_2CO

264

расчет

М. М. Дик

37

ор. 1949/15

1978
5 Д195. Неэмпирический расчет с учетом взаимодействия конфигураций колебательной структуры перехода $^1(n\pi^*)$ в формальдегиде. Van Dijk J. M. F., Kemper M. J. H., Kerp J. H. M., Buck H. M. Ab initio CI calculation of the vibrational structure of the $^1(n\pi^*)$ transition in formaldehyde. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 6, 2453—2461 (англ.)

Для расчета свойств молекулы формальдегида в основном состоянии 1A_1 и в возбужденном состоянии 1A_2 использован один и тот же набор МО. Неэмпирич. методом с учетом взаимодействия 175 конфигураций вычислены в хорошем согласии с эксперим. данными дипольные моменты и геометрич. параметры в обоих состояниях, частоты ИК-переходов в формальдегиде и его дейтероаналоге. В нормальных координатах рассчитаны кривые потенц. энергии, зависимости переходных электронных моментов от нормальных координат и интегралы Франка—Кондона для холодных и горячих полос. Вычислены силы осцилляторов и поляризации для 38 наблюдаемых вибронных переходов. Для частоты ν_3 получены значения 1429, 1290 и 1009 см^{-1} в формальдегиде, формальдегидах- d и $-d_2$. М. А. Ковнер

H_2CO

равновесная
геометрия

и.и.

Om 37264

№ 1949, N 4

1978
7 Б36. Неэмпирический расчет с учетом КВ колебательной структуры $^1(\pi\pi^*)$ перехода в формальдегиде. van Dijk J. M. F., Kemper M. J. H., Ketpr J. H. M., Buck H. M. Ab initio CI calculation of the vibrational structure of the $^1(\pi\pi^*)$ transition in formaldehyde. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 6, 2453—2461 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в большом гауссовом базисе (для С и О 9s5p сгруппированном в 4s3p, для Н 4s→2s) с учетом взаимодействия 175 моно-возбужденных конфигураций рассчитаны электронный спектр поглощения, равновесная геометрия и колебательные частоты в основном (1A_1) и нижнем возбужденном $^1\pi\pi^*(^1A_2)$ состояниях и интенсивности колебательных подуровней нижнего $^1\pi\pi^*$ электронного перехода в формальдегиде (I). Для того, чтобы получить в одном расчете МО, одинаково хорошо передающие распределение электронной плотности в основном и возбужденном состояниях, использован метод переходных МО («Chem. Phys. Lett.», 1973, 22, 167). Расчет колебательных частот и интенсивностей колебательных подуровней сделан в гармонич. приближении, в расчетах интенсивности использованы результаты численных

расчетов зависимости электронных волновых функций и моментов электронных переходов от координат атомных ядер. Интегралы перекрывания колебательных волновых функций вычисляли аналитически, изменение нормальных координат при возбуждении не учитывали. При расчете моментов электронных переходов использованы методы дипольной длины и дипольного ускорения. Получено хорошее согласие с экспериментом (в скобках приведены эксперим. величины): угол между плоскостью Н—С—Н и связью С=О 1A_1 О (0)°, 1A_2 30 (33,6)°, угол Н—С—Н 1A_1 116,5 (116,5)°, 1A_2 112,5 (118)°, С—Н 1A_1 1,10 (1,12) А, 1A_2 1,06 (1,09) А, С=О 1A_1 1,23 (1,21) А, 1A_2 1,36 (1,33) А, рассчитанные частоты в 1A_1 отличаются от эксперим. на 30—100 см⁻¹, для возбужденного 1A_2 состояния ошибки расчета достигают 300 см⁻¹, относит. изменения частот при возбуждении получены с существенно более высокой точностью. Рассчитанные интенсивности колебательных подуровней хорошо передают соотношение интенсивностей в эксперим. спектре. На основе полученных результатов уточняется отнесение колебательных подуровней. Авторы акцентируют внимание на то, что в их расчетах не используется разложение Герцберга—Теллера, и высказывается мнение, что использование этого разложения существенно ухудшает согласие с экспериментом.

К. Я. Бурштейн

H_2CO

M, n, ϵ_i

7 Б37. Неэмпирический расчет с учетом КВ безызлучательного перехода из $^1\pi\pi^*$ -состояния формальдегида. van Dijk J. M. F., Kemper M. J. H., Kerp J. H. M., Buck H. M. Ab initio CI calculation of the radiationless transition of the $^1(\pi\pi^*)$ state of formaldehyde. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 6, 2462—2473 (англ.)

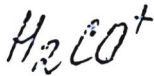
Рассчитана скорость безызлучательного распада нижнего $^1\pi\pi^*$ состояния формальдегида (I). Используются электронные волновые функции, рассчитанные неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в большом гауссовом базисе с частичным учетом конфигурац. взаимодействия (см. пред. реф.). Этим же методом вычислены все необходимые зависимости электронных волновых функций и матричных элементов от ядерных координат. Проанализированы допущения теории безызлучательных переходов и сформулированы кол. условия ее применимости для вычисления скорости безызлучательных переходов с использованием квантовохим. методов. Показано, что для I эти условия выполняются, если используется

2-1049, N 7

борн-оппенгеймеровское приближение адиабатичности. Получены общие ф-лы для вычисления матричных элементов взаимодействия между различными состояниями молекулы, пригодные для всех хим. соединений. Этот подход позволяет одновременно учесть колебательные и вращательные степени свободы, однако для I вращательные степени свободы оказались неэффективными. Аналогичные расчеты сделаны для дейтерированного I и показано, что при этом матричный элемент взаимодействия уменьшается в 10 раз. Безызлучательный распад нижнего 1_{ll}^* -возбужденного состояния I относится к резонансному случаю и для его описания непригодна модель Юнга и Мура, к-рая широко используется в изучении подобных процессов. Обсуждается применимость «золотого правила» для описания такого типа безызлучательных процессов.

К. Я. Бурштейн





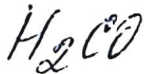
1978

5 Д164. Механизмы бесстолкновительного распада электронно-возбужденных молекул. I. Ион H_2CO^+ . Vaz Pires M., Galloy C., Lorquet J. C. ~~Unimolecular~~ decay paths of electronically excited species. I. The H_2CO^+ ion. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 7, 3242—3249 (англ.)

Проведен неэмпирич. расчет низших потенц. поверхностей (ПП) для иона H_2CO^+ и исследованы пути на ПП, ведущие к диссоциации иона в возбужденных электронных состояниях на различные фрагменты. Наличие конич. пересечений потенц. поверхностей для возбужденных $\bar{\text{A}}^2\text{B}_1$ и $^2\text{A}_1$ (1) состояний обеспечивает существование путей сложной формы, но почти не требующих энергии активации. Адиабатич. прохождение ведет к образованию иона CO^+ . Из-за наличия пересечения с ПП основного $\bar{\text{X}}^2\text{B}_2$ состояния молекулы возможно также образование иона HCO^+ в результате неадиабатич. прохождения. Рассматриваются механизмы, обеспечивающие связь между ПП, а также возможные объяснения изотопич. эффектов. В. Н. Островский

расчет
потенц.
пов-сти.

ф. 1979, N 5



флуоресц.
(τ)

1978
11 B1329. Бесстолкновительное затухание, колебательная релаксация и промежуточный случай тушения S_1 -состояния формальдегида. Weisshaar J. C., Vagopavski A. P., Cabello A., Moore C. B. Collisionless decay, vibrational relaxation, and intermediate quenching of S_1 formaldehyde. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, № 11, 4720—4731 (англ.)

Изучена зависимость кинетики затухания флуоресценции (Фл) с 4^0 и 4^1 уровней S_1 (A^1A_2) состояния H_2CO (I) и D_2CO (II) от давл. г. ров. молекул. Селективное фотовозбуждение I и II осуществлялось излучением лазера на красителе, накачиваемого N_2 -лазером, и третьей гармоникой Nd:YAG-лазера. Кинетика Фл I в интервале давл. (p) $4 \cdot 10^{-5}$ —4 мм и II при $p > 0,1$ мм описывалась экспоненциальной зависимостью, что обусловлено переносом энергии $4^0 \leftrightarrow 4^1$. Времена жизни Фл (τ) II при $p=0$ $\tau_0(4^0)=7,8 \pm 0,7$ мксек. и $\tau_0(4^1)=6,0 \pm 0,4$ мксек. по-видимому, являются излучательными временами жизни молекулы. Скорость $4^1 \rightarrow 4^0$ -переноса энергии в II $(9,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ см³/сек в три раза выше газокинетич. скорости. Затухание Фл I с колебательных уровней 4^0 и 4^1 при $p=2 \cdot 10^{-4}$ —0,1 мм описывается

ex. 1979, N 11

двумя экспоненциальными процессами. τ I при $p=0$, по крайней мере, в 20 раз меньше, чем излучательное время жизни молекулы ≈ 5 мксек. Из зависимостей Штери — Фольмера (ЗШФ) τ^{-1} от p определены константы скорости тушения быстрой и медленной компонент Фл при $p \leq 0,02$ мм, к-рые находятся в интервале $k_q = (2,2-6,5) \cdot 10^{-9}$ см³/сек. Вклад быстрой компоненты с увеличением p быстро уменьшается и равен нулю при $p=0,1$ мм. Наклон ЗШФ для медленной компоненты резко уменьшается с увеличением p и $k_q \approx 2,2 \cdot 10^{-11}$ см³/сек при $p > 1$ мм. Значения k_q при низких p и τ при $p=0$ для I определяются гл. обр., вращательным квантовым числом K' в пределах уровня 4° . Двух-компонентное затухание Фл I, по-видимому, обусловлено изменением времени жизни I' -состояний, возбуждаемых лазерным излучением. Большие значения k_q и кривизна ЗШФ качественно объясняются ускорением внутренней конверсии за счет столкновения молекул или вращательной релаксацией короткоживущих состояний, или обоими механизмами сразу.

По резюме