

NM3, 1977

1947

NH₃

12-195. Вращение и инверсия нормального и дейтерированного аммиака в инертных матрицах. Aboouaf-Marguin Luce, Jacox Marilyn E., Milligan Dolphus E. The rotation and inversion of normal and deuterated ammonia in inert matrices. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 67, № 1—3, 34—61 (англ.)

В спектральных областях проявления нормальных колебаний изучены ИК-спектры аммиака и его дейтерозамещ. в тв. Ar-, Kr- и Xe-матрицах. На основании детального исследования т-рных и кинетич. зависимостей полос поглощения, связанных с вращательной структурой колебательных переходов, сделан вывод о почти свободном вращении молекул аммиака в матрицах инертных газов. С помощью теории Девоншира получены величины барьеров вращения NH₃ в этих матрицах. Отмечено, что инверсионные расщепления нормального колебания ν_2 NH₃, NH₂D и NHD₂ несколько ниже по сравнению с газовой фазой, но вычисленные барьеры инверсии больше только на 10%. О. Г. Гаркуша

И. К. Слесков

X, 1948, N 12

1944

 NH_3 NHD_2 NH_2D

и.к. спектр

 ν_2 ; ν_0

99, 1048, 105

5 Д413. Вращение и инверсия нормального и дейтерированного аммиака в инертных матрицах. Abouaf-Marguin Luce, Jacox Marilyn E., Milligan Dolphus E. The Rotation and Inversion of Normal and Deuterated Ammonia in Inert Matrices. «J. Mol. Spec. osc.», 1977, 67, № 1—3, 34—61 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области $400—4000\text{ см}^{-1}$ молекул NH_3 , NHD_2 и NH_2D , изолированных в матрицах из Ne, Ar, Kr, Xe и N_2 при $t = 8—40^\circ\text{K}$. Зарегистрированы полосы поглощения сложной структуры в области частот всех четырех фундаментальных колебаний аммиака. Особенно тщательно исследовано колебание ν_2 ($\sim 100\text{ см}^{-1}$ для NH_3). Изучена температурная зависимость интенсивностей различных компонент структуры полос поглощения. Анализ полной совокупности эксперим. данных показывает, что появление структуры обусловлено инверсионным удвоением и почти свободным вращением молекул аммиака в матрицах из благородных газов и заторможенным вращением вокруг оси C_3 в матрице из азота. Зарегистрированы

синие сдвиги частоты колебания ν_2 при переходе газ-матрица (в см^{-1}): 6,2 (Ne), 18 (Ar), 16,7 (Kr) и 14,6 (Xe). Эти величины удовлетворительно описываются (за исключением Ne) ф-лой Бауэра—Мага. Для описания вращения NH_3 в кристалле благородного газа использована теория Девоншайра и найдены барьеры для вращения (в см^{-1}): 4 (Ne), 23,8 (Ar), 29,7 (Kr) и 51,5 (Xe). Измерены величины инверсионного расщепления для состояния $\nu_2=1$, $J=0$ и определены барьеры для инверсии, равные соответственно (в см^{-1}): 27 и 2242 (Ne), 26,6 и 2261 (Ar), 29,5 и 2302 (Kr), 24,8 и 2292 (Xe). Библ. 30.

Ю. М. Л.

HO^+
 $+ \text{Ca}$

1977

NH₃

i. n.

encirp
b. scitruge

87:159430h The rotation and inversion of normal and deuterated ammonia in inert matrixes. Abouaf-Marguin, Luce; Jacox, Marilyn E.; Milligan, Dolphus E. (Lab. Photophys. Mol., Univ. Paris Sud, Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 67(3), 34-61 (Eng). The IR spectra were recorded for all of the vibrational fundamental regions of NH₃ in Ar, Kr, and Xe matrixes, for the ν_2 fundamental region of NH₃ in Ne and N matrixes, and for the ν_2 , ν_4' , and ν_4'' fundamental regions of the deuterated compds. in an Ar matrix. Detailed studies of the temp. and time dependence of absorptions attributed to rotational structure in the vibrational transitions have led to an assignment consistent with almost free rotation of the NH₃ mol. in rare gas matrixes. The theory of A. F. Devonshire (1936) was used to evaluate a barrier to rotation of NH₃ in these matrixes. The inversion splittings obsd. for the ν_2 fundamentals of NH₃, NH₂D, and NHD₂ are somewhat smaller than for the gas-phase mols., but the calcd. inversion potential barrier is increased by only ~10% in the rare gases. No structure in the ν_2 spectral region can be attributed to the rotation or inversion of NH₃-d_n in a N matrix. However, rotation of the mol. about its C₃ axis may occur in the N matrix.

C.A. 1977, 27 N20

1974

 NH_3 CH_4

(Di)

(+)

7

88: 128595g Recording of weak absorption bands of ammonia and methane in the visible spectrum by intracavity spectroscopy using a continuous-action dye laser. Antonov, E. N.; Berik, E. B.; Koloshnikov, V. G.; Mironenko, V. R. (USSR). *Teor. Spektroskopiya* 1977, 128-30 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1978, Abstr. No. 1B204. Title only translated.

C.A. 1978, 88, N18

NH₃

1977

Ломов М. Р.

министр.
исполн.

Авторский г. групповой
наук.

NH_3 (see, TP)

1977

86: 163067s Infrared spectrum of liquid and crystalline ammonia. Bromberg, A.; Kimel, S.; Ron, A. (Dep. Chem., Technion-Israel Inst. Technol., Haifa, Israel). *Chem. Phys. Lett.* 1977, 46(2), 262-6 (Eng). The vibrational spectra of liq. NH_3 and of the solid, grown from the melt under equil. conditions, were measured at several temps. in the range 202-77 K. Some new absorption features were obsd. The controversy regarding reported spectra of the cubic phase was resolved unambiguously.

U.K. check

C. A. 1977. 86 W22

NH_3 (ж, крас.б.)

1977

8 Д482. ИК-спектр жидкого и кристаллического аммиака. Bromberg A., Kimel S., Ron A. Infra-red spectrum of liquid and crystalline ammonia. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 46, № 2, 262—266 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения жидкого и кристаллич. аммиака при t -рах $77\text{—}202^\circ\text{K}$ в области $700\text{—}5000\text{ см}^{-1}$. Спектры получены в кювете со слоем 1 мк. Кристаллич. образцы приготовлены кристаллизацией из жидкой фазы; условия их приготовления обеспечивали отсутствие метастабильных фаз кристалла. Использование различных окон в кювете доказало независимость структуры спектра от материала окна. Приведены полученные спектры. Отнесение наблюдавшихся ранее полос совпадает с прежним. Наблюден ряд новых полос в области комбинационных и основных тонов. Отмечено, что их наличие в спектре требует осторожности в установлении факта возникновения метастабильной фазы по присутствию новых полос. Библи. 22.

М. Тонков

и.к.

спектр

ф. 1977

№ 8

1977

NH_3

20 B1435. Фотодиссоциация аммиака в системе поглощения $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$. Часть II. Поступательное возбуждение образующихся атомов водорода и механизм преддиссоциации. Back R. A., Koda S. The photodissociation of ammonia in the $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ absorption system. Part II. Translational excitation of the hydrogen atoms produced, and the mechanism of the predissociation. «Can. J. Chem.», 1977, 55, № 8, 1387—1395 (англ.; рез. франц.)

фото-
диссоц.

X. 1977
№ 20

Изучен изотопный состав водорода, образующегося при фотолизе NH_3 и ND_3 монохроматич. светом 2139, 2062 и 1850А в присутствии пропана и этилена. Найдены верхние оценки квантовых выходов Φ молек. отщепления D_2 из ND_3 при 2139 и 2062А равные 0,003 и 0,004; при 1850А $\Phi(\text{D}_2) = 0,009$. Аналогичные результаты получены и для NH_3 . На основании зависимостей выходов водорода от соотношения пропана и этилена сделан вывод, что атомы Н и D при фотолизе образуются с избыточной кинетич. энергией. Величины интегральных реакц. способностей горячих атомов Н при взаимодействии с пропаном равны 0,078; 0,070 и 0,045

при 2139, 2062 и 1850 Å соотв.; для атомов D из ND_3 соотв. величины равны 0,083; 0,062 и 0,029. Т. обр., с ростом энергии фотонов при фотолизе NH_3 и ND_3 реакц. способность горячих атомов H и D снижается. Этот результат объясняется тем, что по мере снижения длины волны фотолизующего света все больший вклад дает новый канал фотодиссоциации с образованием NH_2 в возбужденном состоянии 2A_1 . Предложен механизм преддиссоциации $\text{NH}_3(\tilde{A})$, согласующийся с этим результатом и наблюдавшимися ранее дейтериеводородными эффектами в фотодиссоциации. Предположено, что диссоциация NH_3 не определяется правилом корреляции состояний, справедливым для диссоциации в плоскости молекул, по крайней мере, при возбуждении

NH₃

summa 5935

1974

Barnes A. J.

Int. Conf. Matrix

Isolat. Spectrosc.

West-Berlin, 21-24 June
1974

сметр
в матрице

1977

NH₃

creat

88: 13921t Three-photon transitions in gases at microwave frequencies. Battaglia, A. (Ist. Fis., Univ. Pisa, Pisa, Italy). *Lett. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 1977, 20(10), 364-6 (Eng). An expt. in which NH₃ at a pressure of a few μ Hg was irradiated with 2 strong microwave fields, showed that amplification of amplitude modulation sidebands can be obtained with 2 sources of radiation at microwave frequencies in a process involving a 3-photon transition. The process occurs between the 2 energy levels of the (3,3) line of the inversion spectrum of NH₃. A gain at microwave frequencies was obtained from a 2-level system without population inversion as was obtained recently in the optical region. The schematic mechanism of a 3-photon transition is shown.



C.A., 1978, 88, 12

NH₃

1974

Bhattacharyya S.P. et al.
J. Phys. Chem. 1974, 78,
N16, 1602-1604 (ann.)

J. M. N.

ex. F₂ - III

NH_3

1977

Белавская Л. В. "Зр.

Сел. пост.

Теор. спектроск., 1977

54 - 58

(сер. CO_2 ; III)

1977

NH₃

Bezverkhnaya G.I. et al

chem.
noct.

Tezisy Dokl. Ukr. Resp.

Konf. Fiz. Khim., 12th

1977, 15-16

Chem CO₂ ; III

1977

 NH_3 H_2O HF

9 Д172. Теоретическое исследование электронных перераспределений, сопровождающих ионизацию остова и валентной оболочки в простых системах с водородными связями. Clark David T., Cromarty Benjamin J. A theoretical investigation of electronic reorganizations accompanying core and valence ionization in simple hydrogen bonded systems. «Theor. chim. acta», 1977, 44, № 2, 181—199 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты аммиака, воды, фтористого водорода и ряда образуемых ими димеров, а также тримера воды. Расчет выполнен в рамках метода МО ЛКАО ССП с использованием двухэкспонентного базиса из сгруппированных гауссовых ф-ций и с оптимизацией геометрии для мономеров и димеров. Найдены энергии основных состояний нейтральных молекул и энергии ионов, полученных ионизацией электронов с остовных орбиталей. Исследованы процессы релаксации, происходящие в таких молекулярных системах после ионизации. Показано, что релаксационные процессы существенно меняют энергии водородных связей.

Б. И. Жилинский

мб. мех.
расчет.

(+2)



ф 1977 №9

NH_3

omnuck 5874

1977

Carlsen N. R

geometers
vs. mex.
peckers

Chem. Phys. Lett
1977, 37, 192-196

NH_3
 PH_3

геометр;
мо

(+1) $\boxtimes$

24 Б31. Влияние взаимодействия занятой π и вакантной σ молекулярных орбиталей на структуру молекул. Cherry William, Epiotis Nicholas, Borden Weston Thatcher. Effects of filled π and unfilled σ molecular orbital interactions on molecu-

lar structure. «Accounts Chem. Res.», 1977, 10, № 5, 167—173 (англ.)

В рамках простого метода МО рассмотрен вопрос о влиянии взаимодействия высшей занятой МО (ВЗМО) и низшей вакантной МО (НВМО) на геометрию и барьеры инверсии (БИ) ряда простых молекул. Переход от плоской к пирамидальной геометрии в AH_3 ($\text{A}=\text{N}, \text{P}$) связан со стабилизирующим взаимодействием π ВЗМО и σ НВМО, величина которого обратно пропорциональна их расщеплению. Методом ППДП/2 рассчитаны плоские структуры NH_3 (I) и PH_3 (II) и установлено, что расщепление граничных орбиталей в II в 2 раза меньше, чем в I, что позволило объяснить известное из эксперимента высокое значение БИ II

III

Л. 1977 N 24

(> 24 ккал/моль) по сравнению с БИ I (5,78 ккал/моль). В рамках теории возмущений рассчитаны энергии стабилизации (ЭС) пирамидальной структуры с тетраэдрич. валентными углами по сравнению с плоской структурой в изoeлектронном ряду AH_3 ($\text{A} = \text{C}^-, \text{Si}^-, \text{N}, \text{P}, \text{O}^+, \text{S}^+$). Рассчитанные ЭС хорошо коррелируют с эксперим. и рассчитанными неэмпирически значениями БИ на атоме А. Аналогичный подход применим к рассмотрению изгиба в плоскости соединений AH_2 ($\text{A} = \text{N}^-, \text{O}, \text{F}^+ \text{ и } \text{S}$) и иминов $\text{H}_2\text{C}=\text{A}-\text{H}$ ($\text{A} = \text{C}^-, \text{N}, \text{O}^+$); влияния числа валентных электронов и чисел заполнения МО на геометрию соединений типа AH_3 и AH_2 . На примере ряда соединений показано, что сокращение угла BAВ в соединениях типа AB_3 приводит к значит. понижению энергии НВМО и, как следствие этого, к увеличению БИ, что и наблюдалось экспериментально. Отмечено, что рассматриваемые в данной работе эффекты ранее качественно объяснялись изменениями гибридизации, что в большинстве случаев приводило к тем же выводам. Данная работа может рассматриваться, как обоснование в рамках теории МО описания, использующего понятие гибридизации. В. Фаустов

NH₃Барьер
инверсии

88: 79437w The interaction of inversion with other vibrations in ammonia. Cress, Daniel H.; Quade, C. Richard (Dep. Phys., Texas Tech Univ., Lubbock, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(12), 5695-701 (Eng). The inversion energy levels of NH₃, ND₃, NH₂D, and NHD₂ were calcd. by using a theory for the interaction of a large-amplitude internal motion with other vibrations. A single-parameter potential-energy function that is the same for all isotopic species was used for the ground state of the other vibrations, and is given by $V(\alpha) = (33,120 \text{ cm}^{-1})(\alpha - \alpha_0)^2$, with $r = 1.014 \text{ \AA}$ and $\alpha_0 = 106.78^\circ$. The agreement between calcd. and obsd. energies is remarkably good; what has previously been presumed to be a dependence of the inversion potential

energy upon isotopic species can be accounted for from the interaction with the other vibrations. The inversion frequencies of NH₃ and ND₃ in the excited states for the other vibrations were calcd. from the introduction of a large-amplitude coordinate dependence into the force consts. for the other vibrations. This calcn. used a 4-parameter model; the results are as good, if not better, than those from the 8-parameter model used previously.

C. A. 1978. 88 w 12

1977

NH₃

particip

F. K.

89: 33475z A comparison of different approaches to the calculation of Franck-Condon factors for polyatomic molecules. Domcke, W.; Cederbaum, L. S.; Koepfel, H.; Von Niessen, W. (Fak. Phys., Univ. Freiburg, Freiburg, Ger.). *Mol. Phys.* 1977, 34(6), 1759-70 (Eng). In the calcn. of vibrational intensity distribution in electronic spectra of polyat. mols. it is advantageous to express the Franck-Condon factors in terms of the gradient of the final state potential energy surface at the equil. geometry of the initial electronic state. The ionization and excitation of NH₃ are considered as an illustration. Although the geometry change is known accurately for NH₃, poor Franck-Condon factors are obtained with the customary harmonic method. Using anharmonic potential energy functions gives no improvement. The reason for this failure is discussed. Expanding the final state potential energy around the initial state equil. geometry gives satisfactory Franck-Condon factors already in the lowest order of the expansion.

C.H., 1978, 29, N4

70519.1

B, Pb, Ch, TC

NH3771

1977

кол. таеи. таеи. #18367

Dewar Michael J.S., Ford

George P. Ground states of molecules. 37.

MINDO/3 calculations of molecular vibration frequencies. "J. Amer. Chem. Soc.", 1977, 99, N 6, 1685-1691 (англ.)

0882 БМК

839 844

ВИНИТИ

NH₃

1977

87-58607r On a double minimum vibrational potential.
David, Carl W. (Dep. Chem., Univ. Connecticut, Storrs,
Conn.). Comput. Chem. 1977, 1(2), 93-4 (Eng). A FORMAC
program was used to generate the matrix elements of a harmonic
oscillator perturbed by a Gaussian and the resultant expressions
were validated by comparison with pencil and paper results and
by direct quantum mech. computations of relevant energy levels
in the NH₃ case.

non-nucleic
sp-4 ucl

C.A. 1977-87 W8

ommes 5748

1977

NH_3

Fantucci P

Polezzo S.

normal
steepness,
 μ , γ_{N-H}
ref. acc.
factor

Theor. chim. acta,

1977, 45, 317-24

Direct minimization
of the Energy Functional in...
(em. LiH; III)

NH₃(ac).

#4-18832

1977

Farhataziz

cheap
normal.

J. Phys Chem.

1977, 81 N9, 827

70429.6742

Ch, Ph, TC

(Радар 96615-судж)
NH₃

1977

*4-18364

Gardiner Derek J., Haji Ali H.,
Straugham Brian P. The effect of elect-
rolytes on the Raman intensity of the
symmetric bending mode of ammonia in
the liquid phase. "J. Mol. Struct.",
1977, 37, N 1, 79-83 (англ.)

834 840

Q 5 Q

0007

ВИНИТИ

HNH₂

[Oum 5380] 1947

(J)

Gibson H. W.

Can. J. Chem. 1947
55 2637-41

NH_3

number 5888

1977

Goddard J. D., et al.

min.

Intern. J. Quant.

Chem., 1977, 12, 133-43

concentr
ref. see
paper

МНЗ

1977

17 Б29. Изменения молекулярных свойств при изменении геометрии молекулы. Разделение на электронную и ядерную составляющие. Goddard John D., Csizmadia Imre G. Changes in molecular properties with changes in molecular geometry: a partitioning into electronic and nuclear components. «Theor. chim. acta», 1977, 44, № 3, 293—303 (англ.)

Методом МО ССП в расширенном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций рассчитано изменение ряда одноэлектронных св-в (дипольных и квадрупольных моментов, потенциалов на атомах и градиентов электр. поля) в зависимости от изменения геометрии при инверсии в молекуле аммиака и внутреннем вращении в молекуле этана. Для каждого св-ва выделены вклады электронной и ядерной составляющих. В большинстве случаев эти две составляющие при изменении геометрии меняются в противофазе. Показано, что в изменениях

св-ва

2. 1977 N 17

мультипольных моментов при инверсии в отличие от внутреннего вращения доминирующим является ядерный вклад. Изменение потенциала на тяжелом атоме (N или C) в обоих случаях определяется электронным фактором, тогда как для атомов H существует различие: в аммиаке доминирует ядерный вклад, а в этане — электронный. Изменение электронной и ядерной составляющих градиента электр. поля при инверсии аммиака происходит в одинаковой фазе, что не позволяет выделить доминирующий вклад.

А. В. Абраменков

NH_3

кв. мех.
расчет

1977

3 Д91. Замечание о влиянии группировки базисного набора на одноэлектронные свойства. Goddard John D., Csizmadia G. A note on basis set contraction effects on one-electron properties. «J. Chem. Phys.», 1977; 67, № 3, 1281—1282 (англ.)

С целью исследования влияния группировки базисного набора на результаты расчета одноэлектронных свойств молекул проведены расчеты NH_3 неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских ф-ций $9s5p/4s$, а также в этом же базисе, сгруппированном в $3s2p/2s$, $4s2p/2s$, $4s3p/2s$, $4s3p/3s$, $5s3p/3s$. Использованы фиксированная эксперим. геометрия. Обнаружено, что группировка базиса мало влияет на полную энергию (максим. различие в полных энергиях 0,0034 ат. ед.). Чуть более чувствительны к базису моменты зарядового распределения (разброс значений дипольного момента 0,0596 ед. Дебая, квадрупольного 0,0480 ат. ед.). Ма-

ф. 1978 № 3

лочувствительны к базису полные потенциалы на ядрах (0,007 и 0,0016 ат. ед. для N и H соответственно), сферические квадратичные моменты $\langle r^2 \rangle$ и средние диамагн. восприимчивости. Умеренно сильную зависимость от базиса обнаруживают полные градиенты электрич. поля и константы квадрупольного взаимодействия (наиболее сгруппированный базис дает 95,1% величины, полученной с несгруппированным). Сильно зависят от базиса компоненты электрич. поля и силы Геллмана—Фейнмана (различия в 2 раза).

В. Л. Лебедев

NH₃

Goddard John D. 1977

"J. Chem. Phys.", 1977,
66, N8, 3545-3549.

(E,
parent)

(see HF) III

NH₃

Guenge Harfried,
Janschek Rudolf.

1977

"Tetrahedron.", 1977,
35, N4, 443 - 448.

(AH⁺)



(con. N⁻) III

NH₃

1977

Haque W.

J. Chem. Phys., 1977,

67, 118, 3629-35.

Ei; fma

cm. CH₄-III

NH_3

1974

Hamnett A; et al.

enerp,
dreespus
ebizu

J. Electron. Spectrosc.
and Relat. Phenom.

1974, 11, N3, 263-274.

(see. PH_3 ; III)

$N_2 H^+$

Orion 5427 1977

Herbst E. et al.

discovery
2007

Astrophys J

1977, 215, 503-10

NH_3^+

Ammonia 5771 1974

Huntress W.T., Jr.

Astrophys. J. Suppl. Ser.,
1977, 33, (4), 495-514.

$(AH^+; J)$

(see. $H^+; \underline{III}$)

1977

NH₃

Ishida Kazuhiro,
et al.

(потенциал.
кривое
равновесн.
геометр.)

J. Chem. Phys., 1977,
66, N7, 2883-6.

● (ам. CH₄; III)

МНЗ

1977

22 Б166. К определению положения низшего возбужденного триплетного состояния аммиака. Johnson Kenneth E., Lipsky Sanford. On the location of the lowest triplet excitation in ammonia. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 10, 4719—4720 (англ.)
Изучены спектры энергетич. потерь электронов ($E=20-50$ эв), проходящих через газ. аммиак, и проведено сравнение кривых, полученных при углах наблю-

дения 0 и 90°. Обсуждается природа наблюдаемых переходов и противоречия полученных данных с имеющимися ранее.
Л. В. Серебренников

Х. 1977 № 22

1977

NH₃

87: 31611a On the location of the lowest triplet excitation in ammonia. Johnson, Kenneth E.; Lipsky, Sanford (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, Minn.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(10), 4719-20 (Eng). Electron impact energy-loss spectra of NH₃ at scattering angles $\theta = 0$ and 90° were compared for $E = 20-50$ eV to seek further evidence for the transition obsd. by R. N. Compton et al. (1969) and tentatively assigned as a triplet. For $\theta = 0^\circ$ there appears to be a very weak and broad transition at $\Delta E \approx 4.4$ eV, a feature that has been obsd. in background spectra run under identical conditions. A subtraction of the background from the spectrum gives a flat base line. For $\Delta E \leq 5.5$ eV, there is no transition with cross section exceeding ≈ 0.01 that at $\Delta E = 6.43$ eV under the exptl. conditions used. For $\theta = 90^\circ$, the increased width at low ΔE may be due to the presence of the transition to the 3s Rydberg triplet, enhanced at 90° by virtue of the angular dependence of the exchange amplitude at small E . From the max. of the difference spectrum, this triplet is estd. to be at $\Delta E \approx 5.9$ eV. A singlet-triplet gap $E_{st} \approx 2$ eV (if the triplet were located at 4.4 eV), appears to lie distinctly outside of the reasonable range.

Синглет-
-триплет.
расщепл.

C.A. 1977. 87 N 4

1977

 $\cdot NH_3$

10 Д424. О положении нижнего триплетного уровня в аммиаке. Johnson Kenneth E., Lipsky Sanford. On the location of the lowest triplet excitation of the lowest triplet excitation in ammonia. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 10, 4719—4720 (англ.)

Исследованы спектры электронных потерь NH_3 при энергиях электронов 20—50 эв и углах рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$ и $\theta_2 = 90^\circ$. Установлено, что дополнительное уширение полосы $A \leftarrow X$ с максимумом в области 6,4 эв в спектре с $\theta_2 = 90^\circ$ связано с существованием малоинтенсивного триплетного состояния с энергией 5,9 эв. Значение энергии синглет-триплетного перехода $E_{st} = 0,5$ эв хорошо согласуется с данными неэмпирич. расчетов. Библ. 18. Ю. В. Ч.

ф. 1977 IV 10

NH_3

CO_2

NH_3-CO_2

U.K. copyright,
copyright.

(+2) ☒

C. A. 1948, 88N2

ammua 5883

1948

88: 13729m Infrared spectrum and structure of an ammonia-carbon dioxide complex. A comparison between ab initio MO calculations and matrix isolation results. Jonsson, B.; Nelander, B. (Div. Phys. Chem., Chem. Cent., Lund, Swed.). *Chem. Phys.* 1977, 25(2), 263-9 (Eng). Ab initio SCF calcns. on NH_3 , CO_2 and an NH_3-CO_2 complex were carried out. The results were used to calc. force consts. matrixes for free and complexed NH_3 and a potential energy surface for the sym. vibrations of free and complexed CO_2 . The coupling between the bending vibration of CO_2 and the umbrella vibration of NH_3 was studied. The calcns. were compared with exptl. results from a matrix isolation study of the NH_3-CO_2 complex.

NH_3

CO_2

$\text{NH}_3 \cdots \text{CO}_2$

и.к. спектр,
структура

(+2) ∇

ф. 1978 N 3

оттиск 5883

1977

3 Д128. Инфракрасный спектр и структура комплекса аммиак—двуокись углерода. Сравнение результатов неэмпирического расчета методом МО с ИК-спектром в матричной изоляции. Jönsson B., Neland B. Infrared spectrum and structure of an ammonia—carbon dioxide complex. A comparison between ab initio MO calculations and matrix isolation results. «Chem. Phys.», 1977, 25, № 2, 263—269 (англ.).

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО выполнен расчет полной энергии, геометрич. параметров, силовых постоянных и частот колебаний молекул NH_3 и CO_2 и комплекса $\text{NH}_3 \cdots \text{CO}_2$, а также энергии образования комплекса. Вычисленные значения частот колебаний сопоставлены с измеренными в матрицах аргона и азота. Расчет дает правильную величину расщепления частоты деформ. колебаний молекулы CO_2 при комплексообразовании. Однако вычисленные величины сдвига частот симметричных колебаний ν_1 и ν_2 молекулы

NH₃

от тиски 5883

1977

7 Б146. Инфракрасный спектр и строение комплекса аммиака с двуокисью углерода. Сравнение данных, полученных при изоляции в матрицах, с расчетами молекулярных орбиталей методом *ab initio*. Jönsson B., Nelander B. Infrared spectrum and structure of an ammonia—carbon dioxide complex. A comparison between *ab initio* MO calculations and matrix isolation results. «Chem. Phys.», 1977, 25, № 2, 263—269 (англ.)

Проведены расчеты методом *av initio* МО ССП молекул NH₃ (I), CO₂ (II) и комплекса NH₃·CO₂ (III). Полученные результаты использованы для расчета силовых постоянных свободного и связанного I и поверхности потенциальной энергии для симм. вал. кол. свободного и связанного II. Обсужден вопрос о взаимодействии в молекуле III деф. кол. II и сим. деф. кол. I. Полученные данные сопоставлены с величинами, вычисленными из колебательных спектров I—III в матрицах при низких температурах.

С. Б.

Х. № 1978

оттиск 5444

1977

NH₃

12 Д440. Субмиллиметровый вращательно-инверсионный переход $J=1 \leftarrow 0$ $\Delta K=0$ между $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в состоянии ν_2 . Karyakin E. N., Krupnov A. F., Prousek D., Shohurin Ju. M., Urban S. Sub-millimeter-wave rotation-inversion transition $J=1 \leftarrow 0$, $\Delta K=0$ of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ in the ν_2 state. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 66, № 1, 171—173 (англ.)

субмилл.
переход

Сообщается о прямом наблюдении субмиллиметрового перехода $J=1 \leftarrow 0$, $\Delta K=0$, $K=0$ в газе аммиака, содержащем 12% $^{15}\text{NH}_3$. Измерения проводились на субмиллиметровом спектрометре со стабилизированной лампой обратной волны и акустич. приемником. Предварительные исследования показали аномально большую зависимость центров линий от давления газа. Из измерений частоты $\nu_{\text{эксп}}$ и полуширины $(\Delta\nu)_{1/2}$ линии, обусловленной ударным и доплеровским уширениями, получено, что сдвиг центра линии является линейной ф-цией давления. Частоты переходов, определенные линейной экстраполяцией к нулевому давлению, находятся в хорошем соответствии с ИК-измерениями высокого разрешения.

В. В. Строгонов.

Ф. 1977, № 12

1906-111

NH_3

Оттиск 5444

1974

24 Б268. Субмиллиметровый вращательно-инверсионный переход $J=1 \leftarrow 0$, $K=0$ $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в ν_2 состоянии. Karyakin E. N., Krupnov A. F., Prousek D.; Shchurin Ju. M., Urban S. Sub-millimeter-wave rotation-inversion transition $J=1 \leftarrow 0$, $\Delta K=0$ of $^{14}\text{NH}_3$ and $^{15}\text{NH}_3$ in the ν_2 state. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 66, № 1, 171—173 (англ.)

Выполнено прямое измерение субмиллиметрового вращательно-инверсионного перехода $J=1 \leftarrow 0$, $\Delta K=0$ $^{14}\text{NH}_3$ (I) и $^{15}\text{NH}_3$ (II) в возбужденном колебательном состоянии ν_2 . Предв. измерения показали аномально большую зависимость положения центра линии от давления NH_3 . По линейной зависимости величины сдвига частоты центра линии от полуширины линии при изменении давления определены частоты линий при нулевом давлении. Для перехода $J=1 \leftarrow 0$, $\Delta K=0$ I и II, соотв., частоты равны: $466245,1 \pm 0,1$ и $430038,3 \pm 0,2$ Мгц.

С. Н. Мурзин

2. 1974 N 24

2909-4062
(XIII)

NH_3

ammonia 5444

1977

XIII - 4062

и.и.
снчтп

S7: 60249a Sub-millimeter-wave rotation-inversion transition $J = 1 \leftarrow 0$, $\Delta K = 0$ of ammonia (nitrogen-14 and -15) in the v_2 state. Karyakin, E. N.; Krupnov, A. F.; Papousek, D.; Shehurin, Yu. M.; Urban, S. (Radiophys. Res. Inst., Gorkiy, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 66(1), 171-3 (Eng). A direct sub-mm wave observation is reported of the $J = 1 \leftarrow 0$, $\Delta K = 0$ transition in the v_2 state of NH_3 gas contg. 12% $^{15}\text{NH}_3$. Preliminary measurements showed an anomalously large dependence of the line centers on the pressure of the NH_3 gas. The transition frequencies were obtained at zero pressure and agree with the predicted values to within the precision of the high resolu. IR measurements.

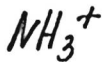
C. A. 1977. 87 n 8

NH3

18 нугр. сисл. 3363a/1947

(к. сел.
пастер
сбл 36 N-H)

Kazuhiko Ishida,
et al.
J. Chem. Phys., 66,
N 7, 2883-6



Klino Viliam,
Tiho Jozef.

1977

"Chem. Phys. Lett."

расчеты 1977, 46, №, 481-484.

методом

Харрис-Рока



$\overline{\text{III}}$
(сск. CH_3)

МНЗ

оттиск 5244

1974

20 Б1432. Фотодиссоциация аммиака в системе полос поглощения $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$. Часть I. Дейтериевые изотопные эффекты в фотодиссоциации. Koda S., Back R. A. The photodissociation of ammonia in the $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ absorption system. Part I. Deuterium isotope effects in the photodissociation. «Can. J. Chem.», 1977, 55, № 8, 1380—1386 (англ.; рез. франц.)

Изучали изотопный состав водорода, образующегося при фотолизе смесей $\text{NH}_3 + \text{ND}_3$ различного состава при давл. 50—400 мм в присутствии пропана, являющегося акцептором атомов Н или D (р-ция $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$). Фотолиз производили монохроматич. светом (2144, 2139, 2062 и 1850 Å) четырех ламп в 1-й полосе поглощения NH_3 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ (2200—1700 Å). В этих смесях имеются также NH_2D и ND_2H , содержания к-рых вычисляли на основании известных из лит-ры констант равновесия изотопного дейтериеводородного обмена. Показано, что главным перв. процессом фотодиссоциации

фото-
диссоц.

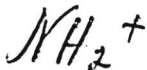
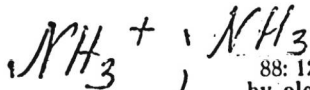
х. 1974

№ 20

(ФД) является процесс типа $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$, происходящий с квант. выходом $\phi \approx 1$ для NH_3 , NH_2D , ND_2H и ND_3 независимо от изотопного состава молекул. Процесс отщепления молекулы D_2 от ND_3 происходит с $\phi < 0,003$ и $\sim 0,009$ при 2139 и 1849 Å соотв. Определены внутримолек. изотопные эффекты (ИЭ) (отношения вероятностей отщепления H и D) в перв. процессе ФД NH_2D и ND_2H . При действии света 2062 и 1850 Å, соотв. возбуждению колебательных уровней $\nu_2' = 3$ и 9—10 А-состояния ИЭ, имеет обычную величину 1,9—3,2, характерную для перв. кинетического ИЭ. Однако при действии света 2144 и 2139 Å, что соответствует возбуждению А-состояния с колебательными уровнями $\nu_2' = 0,1$, ИЭ становится аномально большим (8—10 и больше). При этих длинах волн спектр поглощения ND_3 обнаруживает вращательную структуру, указывающую на большое время жизни возбужденного состояния. Большой ИЭ объяснен туннельным механизмом процесса преддиссоциации при малых энергиях колебательного возбуждения. Этот ИЭ вряд ли м. б. использован для разделения изотопов H и D путем селективной ФД NH_2D , содержащегося в кол-ве $\sim 0,03\%$ в аммиаке с природным изотопным составом, вследствие перекрывания спектров поглощения NH_3 и NH_2D , в результате к-рого селективность поглощения света в эквимолек. смеси NH_3 и NH_2D не превышает 10. Однако большой ИЭ при фотолизе м. б. использован для удаления примеси NHD_2 из ND_3 , если такая задача возникнет.

В. Е. Скурат

1977



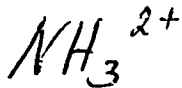
(J; A, P) (+4) $\square$

C. A., 1978, 88, 112

88: 12140a Ionization of ammonia and deuterated ammonia by electron impact threshold up to 180 eV. Maerk, T. D.; Egger, F.; Cheret, M. (Inst. Atomphys., Univ. Innsbruck, Innsbruck, Austria). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(8), 3795-802 (Eng). Electron impact ionization was studied in NH_3 and in a mixt. of NH_3 and ND_3 as a function of electron energy up to 180 eV with a double focusing mass spectrometer. Abs. partial ionization cross section functions were obtained in NH_3 for the prodn. of NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ , N_2^+ , H^+ , and NH_3^{++} by normalization against the Ar ionization cross section. The ions NH_2^{++} and N^{++} , produced by the process $\text{NH}_3 + e$, were found for the first time, and an est. of the ionization cross section is given. From the measured partial ionization cross section functions the total ionization cross section function of NH_3 was deduced. In addn., it has been possible to measure the ratio of the partial cross section for double and single ionization of the parent ions ND_2H and ND_3 as a function of electron energy. The ionization cross section results obtained are compared with previous detns. where available and with a recent semiempirical total ionization cross

section calcn. by Jain and Khare. From n th root extrapolation the following ionization and appearance potentials have been derived from the low energy cross section function: I.P. ($\text{NH}_3^+/\text{NH}_3$) = 10.4 ± 0.1 eV; A.P. ($\text{NH}_2^+/\text{NH}_3$) = 16.5 ± 0.2 eV; A.P. (NH^+/NH_3) = 22.9 ± 0.5 and 27.2 ± 0.5 eV; A.P. (N^+/NH_3) = 29.5 ± 0.5 eV; A.P. (H_2^+/NH_3) = 14.8 ± 0.2 eV; A.P. (H^+/NH_3) = 23.0 ± 0.2 , 27.7 ± 0.5 , and 30.6 ± 0.5 eV; I.P. ($\text{ND}_2\text{H}^+/\text{ND}_2\text{H}$) = 10.5 ± 0.1 eV; I.P. ($\text{ND}_3^+/\text{ND}_3$) = 10.7 ± 0.1 eV; I.P. ($\text{NH}_3^{++}/\text{NH}_3$) = 34.4 ± 0.2 eV; I.P. ($\text{NDH}_2^{++}/\text{NDH}_2$) = 34.6 ± 1.0 eV; I.P. ($\text{ND}_2\text{H}^{++}/\text{ND}_2\text{H}$) = 34.6 ± 0.5 eV; and I.P. ($\text{ND}_3^{++}/\text{ND}_3$) = 34.6 ± 0.5 eV. For the doubly ionized parent mols. a square law has been found from threshold up to some 20 eV above onset. The ionization and appearance potentials obtained are also compared with such earlier results as are available.





(2)

2. 1978
29

9 Б75. Ионизация аммиака и деутерированного аммиака электронным ударом с энергией от порога до 180 эв. Mark T. D., Egger F., Cheret M. Ionization of ammonia and deuterated ammonia by electron impact from threshold up to 180 eV. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 8, 3795—3802 (англ.)

С помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой измерена зависимость от энергии электронов E абс. парциальных сечений ионизации NH_3 (I) электронным ударом с образованием NH_n^+ ($n=0-3$), H_2^+ , H^+ и NH_2^{2+} . Приведение к абс. шкале осуществлялось путем нормировки на сечение ионизации аргона. Из парциальных сечений ионизации I определена зависимость полного сечения ионизации от E . Измерена также зависимость отношений парциальных сечений образования однократно заряженных ионов к парциальным сечениям образования двукратно заряженных ионов для молекул ND_2H (II) и ND_3 (III). Из полученных эксперим. результатов определены Пт ионизации (ПИ) и Пт появления (ПП) различных ионов для ПИ I получено значение $10,4 \pm 0,1$ эв, для ПП NH_n^+ из I при $n=3-0$, соотв. $16,5 \pm 0,2$, $22,9 \pm 0,2$, $29,5 \pm 0,5$; для ПП H_2^+ и H^+ из I, соотв. $14,8 \pm 0,2$ и $23,0 \pm 0,2$; для ПИ II $10,5 \pm 0,1$, для ПИ III $10,7 \pm 0,1$; для ПИ NH_3^{2+} $34,4 \pm 0,2$, ПИ NDH_2^{2+} , ND_2H^{2+} и ND_3^{2+} $34,5 \pm 0,5-1$. Е. Николаев

NH_3

1977

6 Д339. Ионизация аммиака и дейтерированного аммиака электронным ударом от порога до 180 эв. Märk T. D., Egger F., Cheret M. Ionization of ammonia and deuterated ammonia by electron impact from threshold up to 180 eV. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 8, 3795—3802 (англ.)

С помощью сдвоенного масс-спектрометра в диапазоне электронных энергий от порога до 180 эв измерены полные абс. сечения образования различных ионов-фрагментов при ионизации молекул NH_3 и ND_3 электронным ударом. Определены также потенциалы ионизации и потенциалы появления ионов. Так, первые потенциалы ионизации NH_3 , ND_2H , ND_3 соответственно равны $10,4 \pm 0,1$; $10,5 \pm 0,1$; $10,7 \pm 0,1$ эв. Вторые потенциалы ионизации (для образования двухкратных ионов) соответственно $34,4 \pm 0,2$; $34,6 \pm 0,5$; $34,6 \pm 0,5$ эв. Потенциалы появления ионов-фрагментов NH_2^+ , NH^+ , N^+ , H_2^+ , H^+ при ионизации NH_3 соответственно $16,5 \pm 0,2$; $22,9 \pm 0,5$; $29,5 \pm 0,5$; $14,8 \pm 0,2$; $23 \pm 0,2$ эв.

Б. Ф. Гордиец

(+5) 17

Ф., 1978, № 6 (NH_2^+ ; NH^+ ; N^+ ; H_2^+ ; H^+ (А-Р))

NH_3

1977

расчет
энергии
молекулы

Metzgar T.D. et al
"Theor. chim acta" 1977,
"45, N3, 235-237, (англ.)

с.м. С/4 - III

NH_3

1977

9 Д547. Исследование столкновительной релаксации методом двойного резонанса с использованием совпадения частот линии $\nu_2 R(2,0)$ $^{15}\text{NH}_3$ и $R(42)$ -линий CO_2 -лазера. Morita Norio, Kano Satoru, Ueda Yoshifumi, Shimizu Tadao. Double resonance study of collisional relaxation on the frequency coincidence between the $\nu_2 R(2,0)$ line of $^{15}\text{NH}_3$ and the $R(42)$ line of CO_2 laser. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 5, 2226—2228 (англ.)

столкнов.
релаксация

Методом двойного радиооптич. резонанса исследованы процессы столкновительной релаксации в молекуле $^{15}\text{NH}_3$. Оптич. излучение (непрерывный и импульсный CO_2 -лазеры, линия $R(42)$) возбуждало переход ($V_2=0$, $J=2$, $K=0 \rightarrow V_2=1$, $J=3$, $K=0$), поглощение микроволн. излучения измерялось на нескольких инверсионных переходах молекул $^{15}\text{NH}_3$ и $^{14}\text{NH}_3$ в зависимости от давления газа. Обнаружены три вида сигналов резонанса в зависимости от типа симметрии исследуемых состояний. Предварительная интерпретация полученных ре-

зультатов проведена на основе правил отбора для столкновительной релаксации.

Х. В.

ф 1977 №9

NH₃

[журн. от 3363a]

1977

Narber A. M.

спирит
корреляция
ф-ция

J. Chem. Phys. 66,
N 7, 3117-20

NH_3

сттис 5640

1974

2 Д386. Определение электрического дипольного момента N^{15}H_3 в колебательном состоянии ν_2 го двойному резонансу. Огг В. J., Ока Takeshi. Determination of electric dipole moment for the ν_2 vibrational state of $^{15}\text{NH}_3$ by infrared-infrared double resonances. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 66, № 2, 302—313 (англ.)

С помощью техники двойного ИК-резонанса на боковых линиях лазера CO_2 , возникающих при электроопт. модуляции радиочастотой, изучен эффект Штарка 2 порядка для перехода ν, J, K ($0,3,0 \leftarrow 0,2,0$). Преимущества метода перед обычной техникой эффекта Штарка заключаются в возможности измерения дипольного момента молекулы в основном и возбужденном колебательных состояниях молекулы. недостаток — тре-

ф. 1978 № 2

бование точного совпадения частот лазера и исследуемого колебательно-вращательного перехода. Определены дипольные моменты $N^{15}H_3$ в состояниях основном и $v_2=1$, измерены интенсивности компонент М-расщепления и форма их контуров, свободных от доплеровского уширения. Значительное изменение дипольного момента связано с возможностью инверсии молекулы. Измеренные интенсивности в пределах точности опыта согласуются с результатами расчета. Библ. 23. М. Тонков



NH₃

omni 5640

1974

(ν_2)

87: 93036a Determination of electric dipole moment for the ν_2 vibrational state of ammonia (nitrogen-15) by infrared-infrared double resonances. Orr, B. J.; Oka, Takeshi (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 66(2), 302-13 (Eng). An IR-IR double-resonance technique, employing the sidebands produced by electro-optic amplitude modulation of a single-frequency CO₂ laser, is used to observe the 2nd-order Stark effect of the ν_2 as $R(2, 0)$ transition of ¹⁵NH₃. The technique enables the Stark shifts in ground and vibrationally excited states to be obsd. sep. and yields the elec. dipole moments: $\mu(\nu_2 = 1) = 1.253 \pm 0.003$ D, $\mu(\nu = 0) = 1.469 \pm 0.004$ D. The relative intensity distribution, linewidths, and line shapes of features in the double-resonance Stark spectra are also examd.

C.A. 1974. 87 N 12

NH₃

omnuek 4960 1977

Owen T., McKellar A.R.W.
et al.

чекер
насел

Astron. and Astrophys.

1977, 54, 291-95

A study of the 1.5 μ NH₃ band
on Jupiter and Saturn.

ЛНЗ

Ж-25 - 18881

1977

20 Б310. Колебательная зависимость сверхтонкой квадрупольной константы для $^{14}\text{NH}_3$, наблюдаемая методом спектроскопии насыщения поглощения. Ouhayoun M., Bordeé C. J., Bordé J. Vibrational dependence of the hyperfine quadrupole constant in $^{14}\text{NH}_3$ observed by saturated absorption spectroscopy. «Mol. Phys.», 1977, 33, № 2, 597—600 (англ.)

сверх
тонкая
квадруп.
конст.

Для молекулы $^{14}\text{NH}_3$ методом двухчастотной лазерной спектроскопии насыщения, с использованием 2 лазеров на NO_2 и линии излучения $P(13)$, исследована квадрупольная СТС компонент перехода $aSQ(8,7)$ полосы ν_2 . Получено подтверждение колебательной зависимости константы квадрупольного взаимодействия eqQ . Определена разность между значениями этой константы для верхнего и нижнего уровней $\delta(eqQ) = -350$ кгц.

Л. А. Корытко

Ж. 1977 № 20

1977

NH₃

11 Д180. Теоретические исследования инверсии в молекуле аммиака. Radzio E. Theoretical studies of inversion in ammonia molecule. «Acta phys. pol.», 1977, A51, № 4, 601—608 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в базисе лепестковых гауссовских ф-ций 6s3p/3s рассчитаны потенциальные кривые инверсии в молекуле аммиака и в линейном (атом Н лежит на прямой, соединяющей атомы N) и раздвоенном (атомы N лежат на оси 3-го порядка) димерах аммиака. В расчетах молекулы проведена частичная оптимизация геометрии. Найдено, что наиболее стабильная конформация обладает симметрией C_{3v}. Расчеты димеров показали, что наиболее стабильным является линейный димер с длиной связи N—N 5,75 ат. ед. В линейном димере инверсия в молекуле аммиака, являющейся донором протона, наиболее предпочтительна. Инверсия в акцепторе протона невыгодна из-за большой величины барьера. В раздвоенном димере инверсия как одной так и двух молекул аммиака очень затруднена. Полученные результаты согласуются с эксперим. данными.

В. А. Корсунов

потенц.
кривые
инверсии
стабильн.
молекулы

ф. 1977
N 11

NH₃

1977

Radzio E.,

(инверсия
диполь)

Acta Phys. Pol. A. 1977,

A51 (4), 001-8.

Theoretical studies of inversion
in the ammonia molecule:

C. A. 1977, 86, N26, 195502 W

NH₃

Katerink H.J.

1977

exemplar
UK no. 1000.

" Opt. Communs " 1977,
20, N 3, 415-417 (a.u.u.)

(all CO₂; 10)

МНЗ

ХУ-17493

1977

14 Б34. Низколежащие состояния аммиака; исследование обобщенным методом валентных схем с учетом конфигурационного взаимодействия. Rianda Ronald, Frueholz Robert P., Goddard William A., III. The low lying states of ammonia; generalized valence bond and configuration interaction studies. «Chem. Phys.», 1977, 19, № 2, 131—136 (англ.)

расчет
возбужд.
состояний

Обобщенным методом валентных схем с учетом конфигурац. взаимодействия изучены низколежащие возбужденные состояния молекулы NH_3 . Расчеты проводились при эксперим. равновесной геометрии. Базис состоял из ГФ $9s5p/4s2p$ на атоме N и $4s/2s$ на атоме H с добавлением на атоме N поляризац. d -функций и набора диффузных функций $3s2p$ для лучшего описания ридберговских орбиталей. Найдены энергии вертикальных возбуждений электрона с неподеленной пары азота в ридберговские состояния. Вычисленные значения составляют 6,140 и 6,370 эв для перехода $n \rightarrow 3s$, 7,860

Х. 1977. №14

и 7,877 эв для $n \rightarrow 3p_{x,y}$, 7,865 и 8,145 эв для $n \rightarrow 3p_z$, 8,844 и 8,855 эв для $n \rightarrow 4s$ (соотв. энергии триплетных и синглетных переходов). Эти результаты хорошо согласуются с эксперим. данными (полученными методом электронного удара для синглетных возбуждений): 6,392 эв (A^1A_2''), 7,927 эв (B^1E''), 8,258 эв (C^1A_1'), 9,25 эв (D^1A_2''). Полученные в расчете малые величины синглет-триплетных расщеплений согласуются с ожидаемыми для ридберговских возбужденных состояний. В расчетах не найдено обнаруженного экспериментально низколежащего (4,4 эв) триплетного состояния (специально проведенные расчеты дают для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$ энергию, на несколько эв большую).

М. Гофман

86-17493

1977

NH₃

86: 1479281 The low lying states of ammonia; generalized valence bond and configuration interaction studies. Rianda, Ronald; Frueholz, Robert P.; Goddard, William A., III (Arthur Amos Noyes Lab. Chem. Phys., California Inst. Technol., Pasadena, Calif.). *Chem. Phys.* 1977, 19(2), 131-6 (Eng). The 9 lower singlet and triplet states of NH₃ were studied using ab initio generalized valence bond (GVB) and configuration interaction (CI) wavefunctions. The 8 lowest (vertical) excited states were found to be Rydberg in nature. Vertical excitation energies were detd. to be (in eV): 6.14 and 6.37 for $n \rightarrow 3s$; 7.86 and 7.88 for $n \rightarrow 3p_{\text{av}}$, and 7.87 and 8.15 for $n \rightarrow 3p_z$ (in each case the triplet energy is 1st). These results are in excellent agreement (0.06 eV av. error) with the obsd. electron impact excitation energies (in eV), 6.39 (A ¹A₁⁺), 7.93 (B ¹E⁺), and 8.26 (C ¹A₁⁺). The small singlet-triplet energy splittings are consistent with those expected for Rydberg-like excited states. No vertical transition was found consistent with the small peak at 4.4 eV apparently obsd. in the shield electron impact expts.

изучено
экспериментально
совмещено



C.A. 1977, 8:6 v20

МНЗ

1977
7Д175. Низколежащие состояния в аммиаке. Исследование методом обобщенных валентных схем и методом конфигурационного взаимодействия. Rianda Ronald, Frueholz Robert P., Goddard William A., III. The low lying states of ammonia; generalized valence bond and configuration interaction studies. «Chem. Phys.», 1977, 19, № 2, 131—136 (англ.)

Низко-
лежащие
состояния

Неэмпирическим методом обобщенных валентных схем в двухэкспоненц. базисе сгруппированных лепестковых гауссовских ф-ций, $4s2p/3s$ с включением $2p, 3s$ и $3d$ поляризационных ф-ций для атома азота и методом конфигурационного взаимодействия с учетом всех однократно возбужденных конфигураций исследовано электронное строение основного и восьми нижних синглетных и триплетных состояний аммиака ($\tilde{A}^3, ^1A_2''$, $\tilde{B}^3, ^1E''$, $\tilde{C}^3, ^1A_1'$ и $\tilde{D}^3, ^1A_2''$). Во всех расчетах использована эксперим. геометрия для основного состояния. Найдено, что все возбужденные состояния — ридберговские. Вертикальные энергии возбуждений найдены равными (в эв) 6,14 и 6,37 ($n \rightarrow 3s$); 7,86 и 7,877 ($n \rightarrow 3p_{x,y}$); 7,865 и 8,145 ($n \rightarrow 3p_z$); 8,844 и 8,885 ($n \rightarrow 4s$) для триплетных и синглетных состояний соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с эксперим. данными по электронному захвату.

СбМТ-543

92.1977 №7

NH₃

photodissoc.

C.A. 1944 24
N 24

1944
87: 191313h Ab initio study of the photodissociation of ammonia. Runau, Ralf; Peyerimhoff, Sigrid D.; Buenker, Robert J. (Inst. Phys. Chem., Univ. Bonn, Bonn, Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 68(2), 253-68 (Eng). An ab initio SCF and CI treatment of the electronic spectrum of NH₃ in both the pyramidal and planar conformation is reported which employs an [8, 6, 1/4, 1] AO basis of near Hartree-Fock quality; the ground state CI energy obtained for the equil. conformation is -56.4241 a.u. In addn., further calcns. were carried out at the SCF level to study various photodissocn. reactions of NH₃. The calcd. CI transition energies agree with corresponding exptl. values to within 0.0-0.3 eV, usually in the 0.1-eV range. Photodissocn. to the NH₂ (²B₁) + H(²S) products is confirmed thereby to proceed via the $\bar{A} 1a''_2 \rightarrow 3s$ state of ammonia, but contrary to earlier speculation it is found that the transformation between reactant and products is already satisfactorily described at the SCF or orbital level, i.e., a Rydberg 3s of NH₃ is gradually converted into a pure hydrogenic 1s species as dissocn. proceeds. In addn. the photolysis of NH₃ to NH₂ (²A₁) + H(²S) is argued to occur via the $\bar{C} 1a''_2 \rightarrow 3pz \ ^1A'$ state and as such is a symmetry allowed process, in contrast to the previous assignment involving the $\bar{B} 1a''_2 \rightarrow 3px, y \ ^1E''$ species. Finally an attempt is made to analyze the mechanisms of various NH + H₂ photodissocn. processes with the help of SCF calcns. and symmetry arguments for various higher-lying excited states of NH₃.

1977

ЛНЗ

5 Д201. Неэмпирическое исследование фотодиссоциации аммиака. Runau Ralf, Peyerimhoff Sigrid D., Buenker Robert J. Ab initio study of the photodissociation of ammonia. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 68, № 2, 253—268 (англ.)

фотодиссоциация

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в большом базисе сгруппированных гауссовских ф-ций и с учетом взаимодействия большого числа одно- и двухкратновозбужденных конфигураций исследовано электронное строение NH_3 (1). Рассмотрены экспериментальные пирамидальная и плоские (симметрия C_{2v} , D_{3h} и C_s) конформации. Рассчитаны их электронные спектры, а также поверхности потенц. энергии для разных возможных путей фотодиссоциации 1. Энергии переходов отличаются от экспери. значений максимально на 0,3 эв, а чаще всего не более, чем на 0,1 эв. Подтверждено предположение, что фотодиссоциация 1 на $\text{NH}_2(^2B_1) + \text{H}(^2S)$ протекает через состояние $A\ 1a_2'' \rightarrow 3s$, причем процесс адекватно описывается на уровне ССП: в процессе дис-

ф. 1978, № 5

социации ридберговские орбитали 1 постепенно переходят в чисто водородные $1s$ -орбитали. Фотолиз на $\text{NH}_2(^2A_1) + \text{H}(^2S)$ протекает через состояние $C\ 1a_2'' \rightarrow 3p_z\ ^1A_1'$, а не через $B\ 1a_2'' \rightarrow 3p_{x,y}\ ^1E''$, как это предполагалось ранее, и является разрешенным по симметрии процессом. Проведены также расчеты и проанализированы на основании соображений симметрии различные пути фотодиссоциации 1 на $\text{NH} + \text{H}_2$. В. Л. Лебедев

NH_3

Вытиски 5983

1977

с.п. по геометрии

(+3)

7 Д197. Явное представление орбиталей неподеленных пар в расчетах NH_3 , H_2O , N_2H_4 и H_2O_2 методом молекулярных орбиталей. Руз и Р. Баггу, Todd H. David. Explicit representation of lone-pair orbitals in molecular orbital calculations for NH_3 , H_2O , N_2H_4 , and H_2O_2 . «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 11, 4787—4793 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах гауссовских ф-ций ОСТ-4ГФ и $9s5p/4s$, сгруппированных в $4s3p/2s$ и в $5s4p/2s$, исследовано электронное строение NH_3 , H_2O , N_2H_4 и H_2O_2 . Проведены расчеты с дополнительным включением в базис орбиталей связи (ОС), центрированных на серединах связей, и/или орбиталей неподеленных пар (ОНП) вида $\exp(-\alpha(r-R)^2)$, где r — вектор, указывающий направление неподеленной пары, R — ее расстояние от атома, α — орбитальная экспонента. При расчетах оптимизировались величины α , r и R , а также геометрия молекул. Приведены энергетич. характеристики, дипольные моменты, равно-

ф. 1978, № 7

весная геометрия, потенц. кривые и барьеры вращения (БВ). Обнаружено, что ОНП располагаются волизи ядер N и O, и их оптимальные расположения и экспоненты малочувствительны к окружению. Сделан вывод, что ОНП могут обычным образом включаться в сгруппированный базис для описания поляризационных эффектов, причем их использование с точки зрения необходимого на расчеты машинного времени экономичнее, чем использование обычных поляризационных функций. С точки зрения понижения полной энергии использование ОС и ОНП примерно одинаково эффективно, однако с применением ОНП гораздо лучше передаются такие характеристики, как БВ и барьеры инверсии.

В. Л. Лебедев



1977

 NH_3 $(\nu_3 + \nu_4)$

87:143606j Analysis of the $\nu_3 + \nu_4$ band of ammonia. Sarangi, Sunil (Phys. Res. Lab., Ahmedabad, India). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1977, 18(3), 257-88 (Eng). The 2- μm band of NH_3 was studied with a spectral resolu. of 0.05 cm^{-1} . Most of the strong lines, belonging to the $\nu_3 + \nu_4$ (perpendicular) band, were identified and spectroscopic consts. were derived.

C.A. 1977, 27 18

1977

NH₃

unpublished
 $\nu_3 + \nu_4$
 2 μ

87: 143607k Measurements of line intensities in the two- μ micron band of ammonia. Sarangi, Sunil (Phys. Res. Lab., Ahmedabad, India). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1977, 18(3), 289-93 (Eng). Intensities of about 400 lines of NH₃ in the 2- μ region were measured using Doppler-broadened lines. Comparison with rigid-rotor calcs. gives fair agreement between theory and expt. The total integrated intensity of the $\nu_3 + \nu_4$ (perpendicular) band was estd. at 17.19 cm² atm⁻¹ at 296 K.

C. A. 1977. 87 N18

NH_3

Оттиск 5510 ?

1977

Оттиск 5510

2 Б150. Постоянные кориолисова взаимодействия некоторых тригидридов и дейтеридов элементов V группы, определенные с помощью метода прогрессирующей жесткости. Siva Sarma K. V., Babu Rao P., Sreeramamurty K. Coriolis coupling constants of some trihydrides and deuterides of group X elements by the method of progressive rigidity. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1977, 15, № 3, 307—308 (англ.)

Для пирамидальных молекул NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 и их дейтероаналогов составлены матрицы форм колебаний типа симметрии E путем разложения соответствующих матриц кинематич. коэф. на произведения треугольных матриц в соответствии с методом прогрессирующей жесткости. Из полученных матриц форм колебаний для перечисленных 8 молекул рассчитаны постоянные кориолисова взаимодействия $S^2_{4,4}$, а затем $S^2_{3,3}$, линейно

М.И.

(+3) π

Р. 1978, № 2 (+3)

зависящие от $\zeta_{4,4}^z$. Полученные значения $\zeta_{4,4}^z$ сопоставлены с эксперим. либо с рассчитанными из точных наборов силовых постоянных. Отмечено, что вычисл. значения несколько выше эксперим., что объяснено использованной моделью силового поля, в к-рой силовая постоянная $F_{4,4}$ минимальна. Точные силовые поля дают более высокие значения для $\zeta_{4,4}^z$. Из хорошего согласия рассчитанных по методу прогрессирующей жесткости и эксперим. значений постоянных кориолисова взаимодействия сделан вывод о характеристичности по форме деф. кол. триггидридов и тридейтеридов элементов V группы.

Ю. Н. Панченко

X4-18930

1977

NH_3
 NH_2F
 NF_3
 PH_3
 PH_2F
 PHF_2
 PF_3

87:73703n Ab initio investigation of geometry changes during inversion of NH_3 , NH_2F , NHF_2 , NF_3 and PH_3 , PH_2F , PHF_2 , PF_3 . Schmiedekamp, Ann; Skaarup, Steen; Pulay, Peter; Boggs, James E. (Dep. Chem., Univ. Texas, Austin, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(12), 5768-76 (Eng). Ab-initio SCF MO calens. with complete geometry optimization were done by using consistent basis sets for each member of the

new overalls

(Empyrt. nafam, kv. mex. factor)

C.A. 1977. 87 N 10

(+6) 18

МН₃

45 - 18930

1977

12 Д120. Неэмпирическое исследование изменения геометрии при инверсии молекул NH_3 , NH_2F , NHF_2 , NF_3 и PH_3 , PH_2F , PHF_2 , PF_3 . Schmiedeknecht Апп, Skaarup Steen, Putay Péter, Boggs James E. Ab initio investigation of geometry changes during inversion of NH_3 , NH_2F , NHF_2 , NF_3 and PH_3 , PH_2F , PHF_2 , PF_3 . «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 12, 5769—5776 (англ.)

гемисф.

М.Н.

Методом ССП МО ЛКАО в базисе сгруппированных лепестковых гауссовских ф-ций $7s4p$ (для Р), $5s3p$ (для N и F) и $3s$ (для H) исследовано электронное строение плоской и пирамидальной конформаций в ряду молекул XH_3 , XH_2F , XHF_2 и XF_3 ($\text{X}=\text{N}$, Р) и построены потенциальные кривые инверсии. Все расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии. Найдено, что во всех молекулах в плоской конформации длины связей $\text{X}-\text{H}$ и $\text{X}-\text{F}$ меньше, чем в пирамидальной, а углы HXH , HXF и FXF почти равные в пирамидальной конформации, становятся различными в плоской, причем угол $\text{HXH} >$ угла HXF и больше угла FXF . Добавление поляризационных d -ф-ций на атомах N и Р приводит к

(+7) X

Ф. 1977 N 12

укорочению связей $X-F$. Расчет d -вклада в связи $X-H$ и $X-F$ для обоих рядов показал, что в пирамидальной конформации он возрастает с увеличением числа атомов F в молекулах ряда. В плоской конформации d -вклад в связь $X-H$ возрастает при переходе от молекулы XH_3 к XH_2F и уменьшается в молекуле XHF_2 . Найдено, что при увеличении орбитальной экспоненты d -АО длина связи $X-H$ в молекуле XH_3 уменьшаются, а углы HXH увеличиваются. Расчет потенциального барьера показал, что его величина не зависит от длины базиса и возрастает при замещении атома H на F . Возрастание барьера при замещении водорода фтором коррелирует с возрастанием s -характера неподеленной пары центрального атома. Анализ локализации орбиталей в зависимости от гибридизации показал, что отношение s/p для неподеленной пары центрального атома и для связей $X-H$ и $X-F$ в плоских конформациях возрастает при замещении водородов на фторы, а для связей в пирамидальной конформации остается постоянным. Подробно обсуждается поведение дипольных моментов, моментов связей и моментов неподеленных пар при инверсии в обоих рядах соединений.

В. А. Корсунов

МНЗ

*4-18930

1977

26.05.77

Рис. 1

21.1977
N 22

22 Б42. Неэмпирическое исследование изменений геометрии в процессе инверсии NH_3 , NH_2F , NHF_2 , NF_3 и PH_3 , PH_2F , PHF_2 , PF_3 . Schmiedeknecht Aпп, Skaarup Steen, Putay Péter, Boggs James E. Ab initio investigation of geometry changes during inversion of NH_3 , NH_2F , NHF_2 , NF_3 and PH_3 , PH_2F , PHF_2 , PF_3 . «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 12, 5769—5776 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах Р [7s, 4p], N, F [5s, 3p], H [3s] (Б1) и в Б1, дополненном поляризац. функциями (ПФ) на атомах N и P, с полной оптимизацией геометрии, рассчитаны пирамидальная и плоская структуры NH_3 (I), NH_2F (II), NHF_2 (III), NF_3 (IV), PH_3 (V), PH_2F (VI), PHF_2 (VII) и PF_3 (VIII) (IV и VIII рассчитывали только в Б1). Расчет без ПФ занижает, а с ПФ завышает примерно на одну и ту же величину значение барьера инверсии (БИ) в I; 2,04 и 9,01 ккал/моль, соотв. (эксперимент 5,78). По сравнению с результатами в базисе с ПФ, значения БИ, рассчитанные в Б1, занижены в I—III на ~7 ккал/моль, в V—VII на ~10 ккал/моль. Накопление атомов F приводит к резкому увеличению БИ; с 2,04 ккал/моль в I до 67,20 ккал/моль в IV и с

15

15

15

31,94 ккал/моль в V до 154,26 ккал/моль в VIII (расчет в Б1). Равновесные структуры II, III, VI, VII имеют почти одинаковые валентные углы у атомов N и P, плоские структуры существенно асимметричны, валентные углы убывают в порядке $\text{NHN} > \text{NXF} > \text{FXF}$, а длины связей N—F, N—H и P—H укорочены на 0,02—0,04 Å. Обсуждается влияние изменений экспоненты $d\text{-AO}$ на значения энергий, длин связей и валентных углов. Рассчитанные дипольные моменты завышены в 1,3—2,3 раза по сравнению с эксперим. значениями.

В. Фаустов

ОМ
етрии
(N—

1977

МНЗ

22 В289. Лазерная штарковская спектроскопия высокой чувствительности и высокой точности. Shimoda Koichi. Laser stark spectroscopy of high sensitivity and high accuracy. «3. Int. Tag., 28.3—1.4». 1977, Dresden. Laser und ihre Anwend.» S. 1., s. a., 4—6 (англ.)

штарк.
спектроск.

В лаборатории Токийского ун-та построен лазерный штарковский спектрометр повышенной чувствительности и высокой точности измерения частот. Лазер способен генерировать любую из линий от P(56) до R(52) в полосе 10,6 мк, от P(56) до R(44) в полосе 9,4 мк CO₂ и от P(41) до P(2) и от R(2) до R(40) N₂O. Точность измерения спектральной частоты достигает ± 1 МГц и соответствует относит. точности $\pm 3 \cdot 10^{-8}$, что на несколько порядков превосходит точность обычной ИК-спектроскопии. Чувствительность лазерного спектромет-

(+6)

Л. 1977 N 22

ра составляет $3 \cdot 10^{-11}$ см⁻¹. На приборе записаны
штарковские спектры $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{NH}_2\text{D}$, $^{14}\text{NHD}_2$,
 AsH_3 , PH_3 , CH_3Br и OCS . Создан лазерный штарков-
ский спектрометр в видимой области спектра с пере-
страиваемым лазером непрерывного действия на кра-
сителе с областью перестройки около 400 Ггц и точ-
ностью частотных измерений $\pm 0,2$ Ггц. В процессе со-
здания ИК-лазерный штарковский спектрометр с частот-
ным разрешением 0,1 Мгц и чувствительностью
 $1 \cdot 10^{-13}$ см⁻¹. С. Н. Мурзин



1977

NH₃

M.A.

C.A. 1977

86 n 18

86: 127581w Calculations of absolute values of equilibrium and rate constants. VII. Applicability of semiempirical methods in calculations of equilibrium constants of gas-phase chemical reactions. Slanina, Z.; Berak, P.; Zahradnik, R. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., Prague, Czech.). *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1977, 42(1), 1-15 (Eng). The applicability of the CNDO/2, INDO, and MINDO/2 methods for the evaluation of the rotational and vibrational contributions to equil. const., was tested with 12 mols.: NH₃, HCHO, CH₄, MeOH, MeNH₂, MeCN, CH₂CH₂, CH₃CHO, ethylenimine, C₂H₆, CH₃CH=CH₂, and C₃H₈. A simple model reaction was used with the stoichiometric coeffs. equal to unity; the error in the logarithm of the equil. const. (log K) introduced by the use of mol. parameters obtained from the semiempirical methods instead of expt. parameters was calcd. The calcs. were performed in the ideal gas, rigid rotator, and harmonic oscillator approxns. The error in log K is smaller than 0.5 at ≤2000 K. The MINDO/2 method failed with all compds. contg. σ-bonded O or pyramidal N. The CNDO/2 results are a little better than the INDO results. In spite of the poor quality of the calcd. stretching modes, the values of vibrational partition functions are rather accurate. The reactions with no change in the no. of moles are esp. suited for semiempirical treatment.

E. Erdos

+10

12

NH₃

[Ommuck 5371]

1947

Svensen E. et al.

фрагмент
поверхности

"Theor. chim acta," 1947,
45, N 1, 53-59
(англ.)

(см. № III)

NH₃

ammun 5659 1974

Topiol S., Frost A.

Rb. mex.
pacer

Theor. chim. acta

1974, 45, 177 - 183,

группа V элементов

1977

NH₃

N₂

NT₃

и т.д.

* 4 - 18254

(ред. Кафед.)

86: 179659x Some molecular constants of Group V hydrides. Thirugnanasambandam, P.; Gnanasekaran, S. (Dep. Phys., Pres. Coll., Madras, India). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1977, 86(1-2), 11-15 (Eng). The Coriolis coupling consts. and the centrifugal distortion consts. relating to the hydrides and their isotopic analogs of Group V elements were studied with the help

of kinetic consts. The values of these mol. consts. are in good agreement with the obsd. values, showing the significance of the procedure adopted in the present study.

C.A. 1977. 86 N24

NH₃ND₃NT₃

3 - 18254

1977

19 Б280. Некоторые молекулярные константы гидридов V группы. Thirugnanasambandam P., Gnana Sekaran S. Some molecular constants of group V hydrides. «Bull. Soc. chim. belg.», 1977, 86, № 1—2, 11—15 (англ.)

Вычислены Кориолисовы постоянные и константы центробежного растяжения для соединений XY₃ (симметрия C_{3v}), где X=N, P, As, Sb, Y=H, D, T. Приведены алгебраич. выражения для элементов матрицы, обратной матрице кинематич. коэф. в координатах симметрии (K), выражения для кориолисовых постоянных и у-ния, связывающие ξ-постоянные с элементами матрицы K в координатах симметрии C_{3v} для изученных молекул. Рассчитанные значения ξ-постоянных удовлетворяют правилу сумм и хорошо согласуются с экспериментальными, что свидетельствует о пригодности использованного способа расчета. Е. Разумова

М.Н.

(+3) X

N. 1977 N19

NH₃

1977

PH₃

AsH₃

Cced. no. 1.

86: 130204f Parameter representation of harmonic force field: method of equal coordinates. Vallamattam; Annie J.; Joseph, K. Babu; Pillai, M. G. Krishna (Dep. Phys., Cochin Univ., Cochin, India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1977, 15(1), 49-51 (Eng). Harmonic force fields of NH₃, PH₃, and AsH₃ are detd. using the frequencies of 3 isotopic species in the parameter representation. In the absence of a unique intersection of parameter curves, a self evident principle, termed as the "principle of equal coordinates", is proposed and it is applied to the evaluation of the force fields. The equal coordinates criterion renders the parameter method a powerful calculational tool for the harmonic field force field; also, it may be invoked to test the reliability of exptl. data when more than 2 isotopic substituents are present.

(+2) ☒

C. A. 1977. 86. N18

NH_3 · Van Streaten A. J., et al. ¹⁹⁷⁴
/

(vi) J. Mol. Spectrosc.,
1974, 65(2), 202-18.

●
(see. PH_3 ; III)

ЛН₃

Оттиск 5637

1977

1 Б60. Потенциал для основного состояния аммиака. Varandas Antonio J. C., Murrell John N. Potential for the ground state of ammonia. «J. Chem. Soc. Faraday Trans», 1977, Part 2, 73, № 7, 939—942 (англ.)

потенц.
ф-ция

Получена аналитич. потенциальная функция для основного состояния молекулы аммиака, охватывающая область минимумов, барьера инверсии, а также области тех конфигураций, в к-рых атомы водорода не расходятся достаточно далеко. Выражение для потенциала, включающее в себя двух-, трех- и четырех-частичные члены, составлено на основе пространственных и спиновых корреляц. диаграмм так, что оно правильно описывает диссоциац. пределы. Для подбора параметров использована совокупность эксперим.

21. 1978 л. 1

данных и результатов неэмпирич. расчётов для след. систем: NH (в состояниях $^3\Sigma^-$ и $^1\Delta$), $\text{H}_2(^3\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_g^+)$, $\text{NH}_2(^2A'')$ и $\text{H}_3(^4A'$ и $^2A')$. Показано, что без учета 4-частичного члена в целом достигается удовлетворительное описание поверхности потенциальной энергии, однако значение барьера инверсии получается примерно в два раза меньше эксперим. значения. С добавлением 4-частичного члена, параметры к-рого подбираются по эксперим. величинам энергии и угла между связями, значения барьера инверсии и длины связи NH улучшаются, но при этом ухудшаются значения силовых постоянных. А. В. Немухин

NH₃

Dimmell 5637

1977

nonrelax,
empirical,
DO

S7: 141601c Potential for the ground state of ammonia. Varandas, Antonia J. C.; Murrell, John N. (Sch. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, Engl.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1977, 73(7), 939-42 (Eng). An anal. potential function in 6 variables is presented for the ground state of NH₃ which encompasses the regions of the min. and the inversion barrier, and any other region where the 3 H atoms are relatively close. The potential is dominated by the 2- and 3-body terms which were derived from the potential functions of the dissocn. fragments. The calcd. bond length, bond angle, force consts., and dissocn. energy are compared with exptl. values.

C.A. 1977, 87, 118

NH₃

1977

опис.
смет.

86:148211r Experimental Auger electron spectrum of ammonia. White, J. M.; Rye, R. R.; Houston, J. E. (Sandia Lab., Albuquerque, N. Mex.). *Chem. Phys. Lett.* 1977, 46(1), 146-50 (Eng). The 1st electron excited Auger electron spectrum for gas-phase NH₃ was obtained and is compared with an existing theor. prediction. The decompn. of the spectrum with a Gaussian approxn. reveals close agreement in both intensity and energy for the higher energy components provided the theor. data is shifted toward lower energies by ≈ 2.7 eV. As the transitions involve progressively deeper final state levels, there is a general trend of increasing widths and increasing discrepancy towards lower energy with respect to their predicted positions. Such behavior has been seen in other exptl.-theor. comparisons for gas-phase Auger results and while the variation in widths is interpreted in terms of transitions to a manifold of final state variataion levels, the nature of the differential shift in the lower energy components is unclear.

C.A. 1977, 8C N.20

МНЗ

1977

8 Д514. Угловое разрешение и исследование изотопов для инверсной релаксации в NH_3 . Williams J. R., Kukolich S. G. Angular resolution and isotope studies for inversion relaxation in NH_3 . «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 1, 251—255 (англ.)

*вращат,
постоян.*

Пучковый мазерный спектрометр использован для измерения эффективных сечений (ЭС) чистых состояний σ_I , перекрывающихся состояний σ_{II} и общего ослабления пучка $\sigma_{\text{общ}}$. Исследовано влияние углового разрешения на σ_I и σ_{II} для NH_3 — NH_3 -рассеяния $J=3$, $K=2$ молекул пучка. При изменении углового разрешения от $1,5^\circ$ до $0,2^\circ$ ЭС менялись незначительно. Проведены измерения σ_I , σ_{II} , и $\sigma_{\text{общ}}$ для NH_3 , ND_3 , HCl , H_2O рассеивающих газов. Т-ра рассеивающего газа $300 \pm 3^\circ \text{K}$. Наибольший вклад в ошибки вносило изме-

лебат
ра:

фр. 1977. №8

рение давления в рассеивающем объеме. Содержание ND_3 в рассеивающей камере 90%. Оказалось, что большое изменение в инверсной частоте и вращательной постоянной от NH_3 к ND_3 не имеет существенного влияния на ЭС, которые для $\text{NH}_3\text{—NH}_3$ - и $\text{NH}_3\text{—ND}_3$ -рассеяния совпадают в пределах эксперим. ошибок. Обсуждается относит. независимость ЭС пучка мазера от углового разрешения. Отмечается, что на ЭС влияют эффекты малоуглового диполь-дипольного рассеяния, которое является неупругим по отношению к инверсным уровням, в результате чего ЭС мазера очень близки к истинным общим ЭС. Вычисленные коррекции углового разрешения для получения 95% от истинного значения ЭС составляют $0,23^\circ$ для диполь-дипольного рассеяния с потенциалом $1/r^6$ и $0,04^\circ$ для резонансного диполь-дипольного рассеяния первого порядка с потенциалом $1/r^3$. Проводится сравнение между σ_1 и σ_{11} и микроволн. данными времен релаксации T_1 и T_2 , полученными с помощью газовых волноводов. Полагается, что оба метода дадут хорошее соответствие для малоуглового рассеяния.

В. В. Строгонов.

№ 3

1977

19 B245. Обобщение данных спектроскопических исследований, объемного образования комплексов и на поверхности твердых тел, в частности окисей. Winde Harald, Fink Peter, Köhler Adelhard. Gemeinsamkeiten bei der Komplexbildung in der Volumenphase und an Festkörperoberflächen, insbesondere von Oxiden anhand spektroskopischer Ergebnisse. «Z. Chem.», 1977, 17, № 2, 41—53 (нем.)

хим.
связь на
поверхн
тв. тел

И. 1977
№ 19

На основании исследований электронных и колебательных спектров проведено сравнение данных для объемных (I) и поверхностных (II) комплексов и показана общность и аналогия их спектроскопич. св-в, что обусловлено одинаковым характером хим. связи. На примерах кетонов, нитрилов, аммиака, пиридина, олефинов и ароматич. соединений рассмотрено образование H-мостиков и электронное донорно-акцепторное взаимодействие. Отличия между I и II обусловлены, в основном, геометрией и энергетикой (гетерогенность распределения центров в случае II). Библ. 170.

М. Дейчмейстер

NH_3

ommuc 5661 1974

Zahradnik P.

Leska J.

pravob.

geometr.

Coll. Czech. Chem.

Comm., 1974, 42,

2060-65

(ex. CH_2 ; III)

NH₃

1977

Exel B. E. u Sp.

3 Int. Tag., 28.3.-1.4. 1977,

Dresden. Laser und ihre
Anwend. " S. 1., S. a., 448-449

(ex. H₂O; III)