

1971



XIV-288

1971

9 Д297. Сдвиги частот при ^{13}C - и ^{18}O -замещении в формальдегиде и фосгене: оптимальный выбор силовых постоянных. Becher H. J., Adrian A. Frequenzverschiebungen durch ^{13}C - und ^{18}O -substitution beim Formaldehyd und Phosgen; verbesserte Kraftkonstantenberechnung. «J. Mol. Struct.», 1971, 7, № 3—4, 323—335 (нем.; рез. англ.)

Определен сдвиг частоты $\nu \text{C}=\text{O}$ в ИК-спектре поглощения формальдегида (1744 см^{-1} для H_2CO и 1700 см^{-1} для D_2CO) при обогащении до 58% по ^{13}C . По величине сдвига ($38,40 \pm 0,03 \text{ см}^{-1}$) и частотам фундаментальных колебаний в предположении модели валентного силового поля рассчитаны значения силовых постоянных.

 $\nu_i, \text{см.н.}$

Ф. 1971. 97

+2

X

ы сдвиги основных частот в ИК-спектре (500—
t⁻¹) фосгена при ¹³C- и ¹⁸O-замещении; соот-
ющие значения составляют (все — в см⁻¹):
для ν CO, $28,2 \pm 0,2$ для $\nu_{\text{асим}}$ CCl₂ и 17,0 для
обогащении по ¹³C и $38,6 \pm 0,5$ для ν CO при
и по ¹⁸O. Приведены величины силовых по-
молекулы Cl₂CO. Библ. 14. С. Ф. Б.

исно

XIV-288

1971

CH₂O

16 Б245. Сдвиги частот при замещении C¹³ и O¹⁸ в формальдегиде и фосгене; расчет уточненных силовых постоянных. Becher H. J., Adrian A. Frequenzverschiebungen durch C¹³- und O¹⁸-substitution beim Formaldehyd und Phosgen; verbesserte Kraftkonstantenberechnung. «J. Mol. Struct.», 1971, 7, № 3—4, 323—335 (нем., рез. англ.)

см. н.

Из ИК-спектра формальдегида (I) с 58% H₂¹³CO был найден сдвиг $\nu(\text{CO})$. Из ИК-спектра фосгена (II) с 58% Cl₂C¹³O и 20% Cl₂C¹⁸O определены сдвиги $\nu(\text{CO})$ и $\nu_{\text{асим}}(\text{CCl}_2)$. Найденные сдвиги позволили в узких пределах уточнить силовые постоянные I и II в обобщенном валентно-силовом поле. Резюме

X. 1971. 16

(+1)

IX

H₂CO

XIV-288

1974

125381 Frequency shifts induced by carbon-13 and oxygen-18 substitution in formaldehyde and phosgene. Improved force constant calculation. Becher, Hermann J.; Adrian, A. (Anorg.-Chem. Inst., Univ. Muenster, Muenster, Ger.). *J. Mol. Struct.* 1971, 7(3-4), 323-35 (Ger). The ¹³C-shift of $\nu(\text{CO})$ has been detd. from the ir spectrum of formaldehyde enriched with about 58% ¹³C. This shift allowed narrow limits to be set up for the generalized valence force field type force consts. from the fundamentals of H₂CO and D₂CO. Likewise the ¹³C- and ¹⁸O-shift of some fundamentals of phosgene have been measured and used in force-const. calcns. Most of the force consts. and interaction terms could be fixed within small ranges.

Chem.
KOCI

(+1)

C.A. 1974. 752.



1941

CH_2O
ан. на об.

Boyd R.Y.,
Whitehead M.A.

J. Chem. Soc., 1941;

H , v 22, 3849.

(ан. - БН) IV

сравнение орбит. первых и последних
попыток именов. исследования (ЭV)

Система паравейров.

М-ла	Орбит.	I	II	III	IV	Диаметр.
CH ₂ O	b ₂	11.96	10.99	12.07	11.17	10.86
	b ₁	14.15	13.10	14.49	13.55	14.4
	a ₁	14.45	13.37	14.80	13.84	16.0
	b ₂	16.70	15.61	17.17	16.09	16.9
	a ₁	22.76	22.30	23.11	22.69	(21)
	a ₁	34.81	38.61	34.44	34.92	

H₂CO

Brabant C.
Salahub D.R.

1971

Theor. chim: acta, 23(3),
285

8₁

(con. H₂O) III

HCHO

1971

(9)

52052g Calculation of the vertical ionization potentials of formaldehyde by means of perturbation theory. Cederbaum, L. S.; Hohlneicher, G.; Peyerimhoff, S. (Inst. Phys. Chem., Tech. Univ. Muenchen, Munich, Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1971, 11(4), 421-4 (Eng). The vertical ionization potentials (VIP) of HCHO were calcd. with a perturbation theory based on Green functions. Comparison with the 1st 3 VIP obtained from the photoelectron spectrum indicates that ~80% of the influence of correlation and reorganization effects on ionization processes can be comprised with the self-energy part expanded to the 2nd order.

C.A. 1972. 76. 10

НСНО

1941

У 8 Б44. Расчет вертикальных потенциалов ионизации формальдегида с помощью теории возмущений. Cederbaum L. S., Hohlneicher G., Peyerimhoff S. Calculation of the vertical ionization potentials of formaldehyde by means of perturbation theory. «Chem. Phys. Lett.», 1971, 11, № 4, 421—424 (англ.)

Проведен расчет вертикальных потенциалов ионизации формальдегида. В качестве начального приближения для потенциала ионизации использовано значение, полученное по теореме Купманса на основании расчета неэмпирич. методом ССП в гауссовом базисе. Корреляц. поправки учитывались с помощью теории возмущений,

X. 1942. 8

основанной на применении функции Грина. Преимущество такого подхода заключается в возможности избежать вычисления разностей больших чисел, возникающих при нахождении потенциала ионизации обычным способом. Показано, что по теореме Купманса удовлетворительно оценивается только потенциал ионизации для π -орбитали. Во всех других случаях, теор. значение более чем на 1 эв отличается от экспериментального. Поправки, найденные по теории возмущений, приводят к значениям ПИ, отличающимся от экспериментальных на 0,2 эв.

И. Станкевич

H₂CO

1971

(y)

170623n Direct calculation of ionization potentials by means of a perturbation method based on the use of Green's functions. Hohlneicher, G.; Ecker, F.; Cederbaum, L. (Inst. Phys. Chem., Tech. Univ., Munich, Ger.). *Electron Spectrosc., Proc. Int. Conf.* 1971 (Pub. 1972), 647-59 (Eng). Edited by Shirley, David A. North-Holland: Amsterdam, Neth. A method is developed which allows one to calc. in an approx. but direct way the difference between exact vertical ionization potentials and the values derived from Koopmans' theorem. The method is based on a perturbation treatment of the 1-particle Green's function using the Dyson equation and an expansion of the self-energy operator up to the 2nd order. An application of this technique to H₂CO yields a good reproduction of the exptl. ionization potentials.

Ann A. Paulson

C.A. 1972, 77, 126

H_2CO

6 Б14. Применение гейзенберговского уравнения движения к расширенной хюккелевской модели. Heermann E. C. The application of Heisenberg's equation of motion to the extended Hückel model. «Chem. Phys. Lett.», 1971, 11, № 1, 1—5 (англ.)

1971

Гейзенберговское уравнение движения использовано для получения матричных элементов гамильтониана (F), моделирующего гамильтониан Борна—Оппенгеймера. Показано, что если даны определенные одноцентровые матричные элементы для F , то все его остальные матричные элементы могут быть определены с помощью известных коммутац. соотношений. В качестве иллюстрации эффективности нового метода использована расширенная хюккелевская модель, в рамках которой сопоставлены различные расчетные варианты на примере молекулы H_2CO . Выбранный оптимальный вариант применен для расчета потенциалов ионизации и дипольных моментов около 20 молекул.

Е. Шусторович

расчет

РЖХ, 1972, № 6

1971

H₂CO

YCN

(Pi)

058129 Analysis of the infrared spectra of formaldehyde and cyanogen iodide. Hemple, Stuart J. (Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). 1971, 198 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 71-26,029. From *Diss. Abstr. Int. B* 1971, 32(4), 2095.

(+1)

~~X~~

C.A. 1972. 46. 12

H_2CO

Ditchfield R. 1971
at all

param

J. Chem. Phys. 1971, 54,
v2, 724-28



(Ccl. H_2O) III

H_2CO

В 9р - 351 - XIV

1971

22 Б276. измерение сверхтонкой структуры уровней H_2CO с помощью мазера с двумя ячейками. Кукон-Тич S. G., Ruben D. J. Measurement of H_2CO hyperfine structure with a two-cavity maser. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 130—135 (англ.)

На мазерном спектрометре с двумя ячейками (разрешение 0,3 кгц) измерена СТС линии вращательного перехода $1_{10} \rightarrow 1_{11}$ молекулы H_2CO в основном электронно-колебательном состоянии, состоящей из 6 компонентов. Из частот переходов вычислены значения постоянных спин-вращательного (C) и спин-спинового (D) взаимодействий: $C(1_{10}) = -0,80 \pm 0,05$; $C(1_{11}) = -3,07 \pm 0,05$; $D(1_{11}) = 8,87 \pm 0,06$ кгц. Частота центра линии равна $4829659,89 \pm 0,12$ кгц. Из полученных значений C и из лит. значения $C(2_{11})$ вычислены диагональные компоненты тензора спин-вращательного взаимодействия $M_{aa} = -4,0 \pm 0,7$, $M_{bb} = 2,4 \pm 0,7$, $M_{cc} = -2,1 \pm 0,7$ кгц.

М. Р. Алиев

ш. н.

X. 1971. 22

H_2CO

1971

Вр-351-XIV

11 Д468 Измерение сверхтонкой структуры H_2CO с помощью спектрометра с двухрезонаторным мазером.
Kukolich S. G., Ruben D. J Measurement of H_2CO hyperfine structure with a twocavity maser. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 130—135 (англ.)

Измерена сверхтонкая структура вращательного перехода $1_{10}—1_{11}$ молекулы H_2CO , расщепленного на 6 компонент. Использован двухрезонаторный мазер с шириной линии резонанса 0,3 кГц. Для увеличения отноше-

М.Н.

Ф. 1971. 11 Д

ния сигнал/шум применена фазовая модуляция поля подкачки на частоте 200 гц с последующим синхронным детектированием сигнала, полученного с выхода второго резонатора. Измерены постоянные спин-вращательно-го взаимодействия $C(1_{10}) = -0,80 \pm 0,05$ и $C(1_{11}) = -3,07 \pm 0,05$ кгц и сила спин-спинового взаимодействия водорода $D = 17,74 \pm 0,10$ кгц. Найден центр линии $1_{10} - 1_{11}$ при $4829659,86 \pm 12$ кгц.

Г. П.

H₂CO

B9p-351-XIV

1971

118029x Measurement of formaldehyde hyperfine structure with a two-cavity maser. Kukolich, Stephen G.; Ruben, D. J. (Dep. Chem., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass.). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 38(1), 130-5 (Eng). Hyperfine structure on the $1_{10} \rightarrow 1_{11}$ rotational transition in H₂CO was measured by using a 2-cavity maser spectrometer with 0.3 kHz resolu. The measured spin-rotation consts. at $C(1_{10}) = -0.80 \pm 0.05$ kHz and $C(1_{11}) = -3.07 \pm 0.05$ kHz. The H spin-spin interaction strength is $D = 17.74 \pm 0.10$ kHz. The line center is at $4,829,659.89 \pm 0.12$ kHz. Properties of the beam source and computer line resolving methods are discussed briefly. RCKP

C.A. 1971. 74. 22

H_2CO

1971

1 Д150. Расчет геометрии молекул в синглетных возбужденных состояниях. Kirby G. H., Miller K. Computations of molecular geometries for singlet excited states. «J. Mol. Struct.», 1971, 8, № 4, 373—381 (англ.)

Предложена модификация метода ССП для открытых оболочек в приближении полного пренебрежения диффер. перекрыванием Крото и Сантри (РЖФиз, 1968, 5Д77), учитывающая перекрестные члены между открытыми и полностью заполненными оболочками. Модифицированный метод имеет ряд ограничений: 1) требование различной симметрии для двух орбиталей из открытых

(+2)

9, 1972, 12



оболочек; 2) необходимость ортогональности с более низкими электронными состояниями. На основе предложенного метода рассчитаны геометрии состояний 1A_2 H_2CO , ${}^1A''$ HCN и 1A_2 H_2CCO (расчет A_1 не проходит из-за ограничения (1)). Для 1A_2 H_2CO в качестве наиболее стабильной получена неплоская конфигурация с углом HCH 122° , для HCN — конфигурация с углом HCH 127° и длиной связи CN $1,30\text{\AA}$, для H_2CCO — с углами HCH и CCO 116° и 142° ; для остальных геометрич. параметров были использованы эксперим. значения.

А. Клягина

H₂CO.

Legoux, J.

1971

"Rev. Phys. Appl.", 1971, 6,

(M. V. Ch.)

N 2, 259-61.

(see. NH₃, III)

(H₂CO)

1971

4 Д365. Фотоионизация и спектр поглощения формальдегида в УФ-вакуумной области спектра. Metall J. E., Gentieu E. P., Krauss M., Neumann D. Photoionization and absorption spectrum of formaldehyde in the vacuum ultraviolet. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 12, 5471—5479 (англ.)

(м.п)

Измерены коэф. фотоионизации и коэф. поглощения формальдегида (H₂CO) в области 600—1200Å при разрешении 0,25Å и в области 1200—2000Å при разрешении 0,5Å. Вычислены интегр. силы осцилляторов для сильных ридберговских переходов в области 1200—1750Å. Осуществлен анализ электронной структуры H₂CO с привлечением теории самосогласованного поля и модели, использующей представления о ридберговских и валентных конфигурациях. Сделан вывод, что полосы поглощения в области 1360—1430Å относятся к верхнему валентному состоянию ¹B₁, а поглощение в области 1100Å примыкает к валентному состоянию ¹A₁. Определена колебательная структура для трех ридберговских состояний в области 1200—1600Å. Библ. 29.

ф. 1972.40

Г. Е. Синельникова

1971

 H_2CO $\nu_i,$ $\gamma,$

м.п.

9 Б126. Фотоионизация и спектр поглощения формальдегида в области вакуумного ультрафиолета. Mentall J. E., Gentieu E. P., Krauss M., Neumann D. Photoionization and absorption spectrum of formaldehyde in the vacuum ultraviolet. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, № 12, 5471—5479 (англ.)

Измерены коэффициенты поглощения (КП) света и фотоионизации (КФИ) молекул H_2CO в области $\lambda\lambda$ 600—1200 Å (разрешение 0,25—0,5 Å). Для ряда интенсивных ридберговских переходов при $\lambda > 1200$ Å определены интегральные силы осцилляторов. Первый адиабатич. потенциал ионизации найден равным $10,87 \pm 0,01$ эв. КФИ обычно существенно ниже КП. При интерпретации спектров поглощения использованы расчеты ридберговских состояний в одноконfigurационном представлении

РЖХ, 1972, № 9

методом МО ССП и модель, учитывающая смешивание ридберговских и валентных состояний. На основании этих данных слабые полосы поглощения между λ 1340 и λ 1430 Å отнесены валентному состоянию $^1B_1(\sigma \rightarrow \pi^*)$. Определена колебательная структура для 3 ридберговских переходов. Ряд полос, наблюдавшихся выше 1-го потенциала ионизации, приписан ридберговским состояниям 3-го и 4-го потенциалов ионизации. Ридберговские серии, сходящиеся к пределу ионизации 2B_1 , довольно слабы и не идентифицированы. Поглощение при λ 1100—1000 Å в основном обусловлено автоионизацией валентным состоянием 1A_1 .

В. Е. Скурат

H₂CO

y. gp.

Chemist

C. A. 1942.

46 2

1941

8468y Photoionization and absorption spectrum of formaldehyde in the vacuum ultraviolet. Mentall, J. E.; Gentieu, E. P.; Krauss, M.; Neumann, D. (Lab. Extraterr. Phys., Goddard Space Flight Cent., Greenbelt, Md.). J. Chem. Phys. 1971, 55(12), 5471-9 (Eng). Absorption and photoionization coeffs. were measured for H₂CO in the 600-2000-Å region. Integrated oscillator strengths were detd. for a no. of strong Rydberg transitions above 1200 Å. From the photoionization curve the 1st-adiabatic ionization potential was found as 10.87 ± 0.01 eV. As an aid in interpreting the absorption spectrum, theoretical calcs. were made by using a single-configuration SCF procedure for the Rydberg states and a model which included mixing between the Rydberg and valence states. On this basis, weak absorption features between 1340 and 1430 Å were assigned to the $^1B_1(\sigma \rightarrow \pi^*)$ valence state. The $^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ valence state is deduced to be strongly autoionized just above the 3B_2 ionization limit.

H_2CO

Milligan D.E.,
Jacox M.E.

1971

ИК-спектр
получ.

J. Chem. Phys.,
1971, 54, ~3, 924.



$(Cu CO_2)_{III}$

OCH2

XIV-341

1971

12 Д214. Кориолисовы возмущения в полосах ν_4 и ν_6 формальдегида. Nakagawa Toru, Morino Yonezo. Coriolis interactions in the ν_4 and ν_6 bands of formaldehyde. «J. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 84—106 (англ.)

ш. н.

С разрешением около $0,3 \text{ см}^{-1}$ в области $800 \div 1440 \text{ см}^{-1}$ исследован ИК-спектр поглощения молекулы OCH2. Идентифицирована вращательная структура полос ν_4 и ν_6 , подверженных сильному взаимному резонансу Кориолиса. Теоретически рассмотрено кориолисовое взаимодействие в молекулах с симметрией C_{2v} . С учетом кориолисовых поправок 1-го и 2-го порядка получены общие вы-

Ф. 1971. 122

ражения для колебательно-вращательного гамильтониана, элементов матрицы энергии и интенсивности переходов. Составлены программы для проведения расчета разрешенной и неразрешенной вращательной структуры возмущенных полос и определения молекулярных постоянных из частот ИК- и микроволн.-переходов методом наименьших квадратов. Из частот 460 ИК- и микроволн.-переходов OSN_2 вычислены значения центров полос (невозмущенные) $\nu_4 = 1167,21$, $\nu_6 = 1249,08 \text{ см}^{-1}$, эффективных вращательных постоянных $A_6 - \bar{B}_6 = 8,2001$, $\bar{B}_6 = 1,2140$, $B_6 - C_6 = 0,1679$, $A_4 - \bar{B}_4 = 8,1516$, $\bar{B}_4 = 1,2115$, $B_4 - C_4 = 0,1510 \text{ см}^{-1}$ и постоянной кориолисового взаимодействия $|\xi_{64}| = 10,30 \text{ см}$, а из распределения интенсивности по неразрешенному вращательному контуру полос ν_4 и ν_6 найдено отношение производных дипольного момента по норм. координатам $(\partial \mu_c / \partial q_4) / (\partial \mu_b / \partial q_6) = -0,8 \pm 0,1$.

М. Р. Алиев

H₂CO

XIV-341

1941

ν_4

117816q: Coriolis interactions in the ν_4 and ν_6 bands of formaldehyde. Nakagawa, Toru; Morino, Yonezo (Dep. Chem., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 38(1), 84-106 (Eng). Infrared spectra of the ν_4 and ν_6 bands of H₂CO were measured in the 800-1440-cm⁻¹ region, and their rotational structures were assigned as an asymmetric-top mol. Strong Coriolis interaction between ν_4 and ν_6 was taken into account in a simultaneous least-squares anal. of the ir and microwave spectra. Weak Coriolis perturbations by the ν_2 state were also taken into account. The band origins (ν_4 = 1167.21 and ν_6 = 1249.08 cm⁻¹), unperturbed rotational consts. for the 2 states, and the Coriolis-interaction term (ξ_{64}^a [$\cong 2.4\xi_{64}^a$] = 10.30 $\pm$ 0.04 cm⁻¹) were detd. Theoretical band contours of ν_4 and ν_6 were computed by considering intensity perturbation due to Coriolis interaction, and the ratio ρ = ($\partial\mu_c/\partial q_4$)/($\partial\mu_5/\partial q_6$) = -0.8 $\pm$ 0.1 was detd. by comparison with the obsd. spectra. RCKP

C.A. 1941. 44. 22

H₂CO

1971

CH₂N₂

(ноет.

капуа.)

94815j Coriolis perturbations in slightly asymmetric top molecules. Nemes, L. (Hung.). *Izv. Fiz. Inst. ANEB (At. Nauchnoeksp. Baza)*, Bulg. Akad. Nauk. 1971, 21, 237-40 (Eng). A computer method for deriving Coriolis data for use in normal coordinate anal. is given and tested in formaldehyde, allene-1, 1-d₂ and diazomethane and also in the computer simulation of gas-phase contours. V. Ananthanarayanan

(+1)



C. A. 1972. 77. 14

XIV-2032 1971

H_2CO

H_2CO^+

ϵ_i

X. 1971

11 Б38. Расчет электронного спектра формальдегида. Peyerimhoff S. D., Buenker R. J., Kammer W. E., Hsu H. Calculation of the electronic spectrum of formaldehyde «Chem. Phys. Lett.», 1971, 8, № 1, 129—135 (англ.)

Расчет энергий молекулы формальдегида выполнен по методу самосогласованного поля с учетом взаимодействия конфигураций и с использованием базиса из 68 гауссовых функций. Приводится таблица включенных в расчет орбитальных МО. Вычислены энергии

11

МО и основного состояния ($-113,81286$ ат. ед.), а также энергии возбуждения из основного состояния в 15 возбужденных состояний ридбергова типа с возбуждением одного электрона. Энергия иона H_2CO^+ равна $-113,4649$ ат. ед. Вычисленные энергии синглетных и триплетных состояний молекулы сопоставлены с результатами расчетов других авторов и превосходят эксперим. значения на $0,2-0,3$ эв. Это расхождение объяснено различием в энергиях корреляции основного и возбужденных состояний. Состояние S выше основного на $8,0$ эв и возникает при возбуждении $n \rightarrow 3pb_2$ аналогично переходу $V \leftarrow N$ в этилене.

М. А. Ковнер

HCHO

1981

42598e High-resolution spectroscopy of small molecules in the gaseous state. Robinson, George Wilse (Dep. Chem., California Inst. Technol., Pasadena, Calif.). *U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.*, AD 1970, No. 715321, 8 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *U.S. Govt. Res. Develop. Rep.* 1971, 71(2), 63. A summary of the author's research is given. It includes the anal. of the HCHO singlet-triplet spectrum, techniques for the study of very weak transitions in gas-phase mols., a moderately well-resolved vibronic spectrum of C_6H_6 near 2000 Å, and the effect of intermol. interactions on the measured intensities of the red and ir electronic transitions of O₂.

check

C. A. 1981. 45. 6

CH₂O

ВВ-ХIV-3570

1971

Рi;

ш.п.

8 Б237. Синглет-триплетное резонансное взаимодействие в состояниях A_2 формальдегида. Stevens C. G., Garcia A. M., Brand J. C. D. Singlet-triplet resonance interaction in the A_2 states of formaldehyde. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, № 25, 7098—7099 (англ.)

Проведен анализ возмущений, наблюдавшихся в электронно-колебательной полосе 3260 Å ($2\nu_2 + \nu_4$) системы

X. 1972.8

полос ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1[{}^1(n\pi^*)]$ CH_2O (I) (газ). Для 25 линий из 800 линий, входящих в эту полосу I, при наложении внешнего магнитного поля (13 кгс), наблюдался эффект Зеемана. Обнаружено, что каждая из линий, для которой наблюдался эффект Зеемана, возмущена уже в спектре поглощения в отсутствие магнитного поля. Этот факт интерпретирован в предположении, что возмущение, проявляющееся в отсутствие магнитного поля, приводит к появлению магнитного момента, к-рый проявляется в уширении или сдвиге линий при наложении магнитного поля. Предположено, что вероятным возмущением I будет, по-видимому, $2\nu_2 + \nu_4({}^1A_2) \leftrightarrow \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_4({}^3A_2)$, имеющее характер спин-вращательного взаимодействия.

А. П. Александров

H_2CO

1971

спектр
рассеяния

21 Б114. Неупругое рассеяние электронов на формальдегиде. Weiss M. J., Kuyatt C. E., Mielczarek S. Inelastic electron scattering from formaldehyde. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, № 10, 4147—4150 (англ.)
При неупругом рассеянии электронов с начальной энергией 250 эв для H_2CO получен спектр рассеяния электронов в области потерь энергии от 0 до 16 эв. Наблюдавшиеся в области 7—11 эв три серии Ридберга соответствуют s-, p- и d-сериям в УФ-спектрах поглощения. При сопоставлении сил осцилляторов, найден-

X. 1971.21

ных этими двумя методами, обнаружено заметное несоответствие для 3 sa_1 уровня s -серии Ридберга. Предполагается, что другие серии Ридберга, наблюдавшиеся в области 12,4—14,0 эв, сходятся у третьего ионизац. потенциала H_2CO . Странное поведение квантовых дефектов первых серий Ридберга, а также отсутствие в спектре признаков $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода для H_2CO , обсуждены на основе последних теорий, учитывающих валентные состояния, к-рые могут оказывать заметное влияние на вид спектра.

О. Г. Гаркуша

H_2CO

XIV-418

1971

22 Б271. Анализ контуров полос частот нормальных колебаний ν_1 и ν_5 формальдегида. Yamada Koichi, Nakagawa Toru, Kuchitsu Kozo, Morino Yonezo. Band contour analysis of the ν_1 and ν_5 fundamentals of formaldehyde. «I. Mol. Spectrosc.», 1971, 38, № 1, 70—83 (англ.)

Д.И. М.Н.
Мом. сбр.

Измерены с разрешением $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ полосы ν_1 и ν_5 в ИК-спектре поглощения ($\sim 2720\text{—}2970 \text{ см}^{-1}$) H_2CO (I) (газ). Анализ вращательной структуры этих полос проводился в приближении асимм. волчка с помощью модельного расчета контура этих полос методом наименьших квадратов. При анализе полосы ν_5 использовались МВ-значения вращательных и центробежных постоянных I в основном колебательном состоянии, причем τ -постоянные принимались равными для основного и возбужден-

ар,
полос
чива

X. 1971.22

ного ν_5 состояния. Определены след. начала полос и вращательные постоянные I: полоса $\nu_1 - \nu_0 = 2782,40 \pm \pm 0,07 \text{ см}^{-1}$, $A = 9,2466 \pm 0,0027$, $B = 1,2961 \pm 0,0024$, $C = 1,1326 \pm 0,0024 \text{ см}^{-1}$; полоса $\nu_5 - \nu_0 = 2843,24 \pm 0,03$, $A = 9,2179 \pm 0,0015$, $B = 1,2921 \pm 0,0006$, $C = 1,1305 \pm 0,0006 \text{ см}^{-1}$. Вычислены дефекты инерции I: $\Delta = 0,036 \pm \pm 0,010$ ат. ед. м. A^2 для состояния ν_5 и $0,05 \pm \pm 0,04$ ат. ед. м. A^2 для состояния ν_1 . С использованием α -постоянных вычислены равновесные вращательные постоянные и определены параметры r_e = структуры I в предположении $r_e(\text{C—O}) = 1,203 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $r_e(\text{C—H}) = 1,099 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $\Phi_e(\angle \text{HCH}) = 116,5 \pm 1,2^\circ$. Наблюдавшиеся аномальные сдвиги линий в полосе ν_1 объяснены существованием кориолисовых взаимодействий этого состояния с другими колебательными состояниями, в частности кориолисовым взаимодействием с-типа с ν_5 . В приближении симм. волчка проведен анализ вращательной структуры составной полосы I $\nu_2 + \nu_6$. Начало этой полосы оценено при 3001 см^{-1} . Отмечено существование кориолисова взаимодействия a-типа этой полосы с полосой $\nu_2 + \nu_4$, начало к-рой, согласно оценке, лежит на 120 см^{-1} ниже начала полосы $\nu_2 + \nu_6$. А. П. Александров.

H₂CO

Di
спуки.
нарав.

(117815p) Band contour analysis of the ν_1 and ν_3 fundamentals of formaldehyde. Yamada, Koichi; Nakagawa, Toru; Kuchitsu, Kozo; Morino, Yonezo (Fac. Sci., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 38(1), 70-83 (Eng). Infrared ν_1 and ν_3 bands of H₂CO in the CH-stretching-frequency region were measured with resolu. of 0.3 cm^{-1} . Rotational structures of these bands were analyzed as asymmetric-top bands by means of band-contour calcs. and least-squares fits. The band origins and the rotational consts. of the upper states were detd. The band origin of ν_3 , $2843.24 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$, is in good agreement with that obtained by Blau and Nielsen using a symmetric-top approxn., whereas the ν_1 band origin, $2782.40 \pm 0.07 \text{ cm}^{-1}$, is significantly higher than the value 2766.4 cm^{-1} assigned by them. Small anomalous shifts were obsd. in the ν_1 band, indicating the presence of Coriolis interactions with other states. Possible cases are discussed. Equil. rotational consts. were calcd. by the use of the α consts. detd. in the present and previous studies, and the r_e structure was estd. as $r_e(\text{C-H}) = 1.099 \pm 0.009 \text{ \AA}$, and $\phi_e(\text{H-C-H}) = 116.5 \pm 1.2^\circ$, on the assumption that $r_e(\text{C-O}) = 1.203 \pm 0.003 \text{ \AA}$. RCKP

1971

811-111

C.A. 1971 24. 22