

1980

H₂O

1980

Ahlrichs R., et al.

Mol. Phys. and Quantum,

расчёт Chem. into '80's. Workshop,
молекулы Wollongong, Feb 2., 1980.

структура S.L., S.Q., 1/4. 1 - 1/4. 23.

1   BM; (11)

H₂O

1980

16 Б158. Неэмпирические исследования колебательной структуры $1s$ и $1b_1$ фотоэлектронных линий H₂O. Agren H., Müller J. Ab initio investigations of vibrational excitations in the core $1s$ and $1b_1$ photoelectron bands of H₂O. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1980, 19, № 3, 285—298 (англ.)

С использованием неэмпирич. волновых ф-ций (ВФ) различного качества изучена колебательная структура фотоэлектронных линий $1s$ и $1b_1$ молекулы H₂O. Факторы Франка—Кондона (ФФК) рассчитывались в гармонич. приближении двумя методами. Первый метод (А) основан на раздельном вычислении энергетич. поверхностей основного и фотоионизированного состояний, а второй (Б) — на использовании градиентов энергии ионизированного состояния по нормальным координатам при равновесных геометрич. параметрах для

кв. мех.
исслед.
фотоэл.
спектр



х 1980 N 16

нейтр. состояния. Рассматривались только полносимм. кол. молекулы. При расчетах ФФК использовались ВФ, полученные в приближении замороженных орбиталей (I) и рассчитанные ограниченным методом Хартри—Фока для открытых оболочек (II), а также с учетом конфигурац. взаимодействия (III). Найдено, что расчеты ФФК для $1b_1$ фотоэлектронной линии с помощью метода А и ВФ II количественно согласуются с экспериментом. При расчетах методом Б для достижения такого же соответствия необходимо использовать ВФ III. В случае фотоэлектронной линии $O1s$ недостаточное разрешение эксперим. спектра не позволило выявить преимущество какого-либо метода.

О. А. Басченко

1980

H₂O (пар)

6 Д354. Исследование спектра поглощения водяного пара в районе 590 нм. Антипов А. Б., Быков А. Д., Войцеховская О. К., Зуев В. Е., Капитанов В. А., Лопасов В. П., Макушкин Ю. С., Толмачев В. И., Улеников О. Н., Черепанов В. Н. «Докл. АН СССР», 1980, 251, № 1, 67—70.

На лазерном оптико-акустич. спектрометре измерен с высоким разрешением спектр поглощения водяного пара в районе 0,59 мк. Проведено теоретич. исследование особенностей спектра поглощения молекулы H₂O, обусловленного переходами на большое число сильно резонирующих колебательно-вращательных состояний. Идентификация полученного спектра позволила определить колебательно-вращательные энергии возбужденных колебательных состояний (401), (321) и (500), большая часть из которых получена впервые.

Автореферат

м.н. в.

Ф 1980 нв

H₂O

1980

4 Б217. О спектрах поглощения паров воды в области 586—597 нм. On the water-vapor absorption spectrum in 586—597 nm. Antipov A. B., Bykov A. D., Kapitanov V. A., Lopasov V. P., Makushkin Yu. S., Tolmachev V. I., Ulenikov O. N., Zuev V. E. «IRC 1980: Int. Radiat. Symp., Fort Collins, Colo, Aug. 11—16, 1980. Vol. Extend. Abstr.» S. 1, s. a., 215—216 (англ.)

С помощью лазерного оптоакустич. спектрометра измерены 282 линии поглощения паров воды в области 586—597 нм. Дано отнесение более, чем 85% наблюдаемых линий. Отмечено, что сложность теор. интерпретации полученных спектров связана с двумя причинами. Во-первых, линии поглощения слабы, так как связаны с возбуждением высоких колебательных состояний. Во-вторых, большое число колебательных состояний сильно усложняют наблюдаемые спектры поглощения. Полученные результаты имеют важное значение при исследовании паров воды в реальной атмосфере.

А. Т. Суходольский

X. 1983, 19,
N4

Vi;

1980

 H_2O CO_2 (ν_i)

и.к. спектр

(+1) ▣

ср. 1981. N2

2 Д506. Точное представление функций пропускания для ИК-полос H_2O и CO_2 . An accurate representation of the transmission functions of the H_2O and CO_2 infrared bands. Aoki Tadao. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1980, 24, № 3, 191—202 (англ.)

Предложен вариант статистич. модели колебательно-вращательных полос ИК-поглощения, допускающий произвольные расстояния между линиями, распределение интенсивности которых описывается двумя экспоненц. слагаемыми с разными показателями, и учитывающий вклад крыльев линий в поглощение для конечного спектрального интервала. Температурная зависимость рассчитанных с предложенной моделью ф-ций пропускания определяется температурной зависимостью параметров. Последняя определяется сравнением результатов модельного расчета с расчетом по данным каталога Макклатчи. Выполнены расчеты для полосы 6 мк H_2O и 4,3 мк CO_2 и вращательного спектра H_2O в азоте, приведены параметры модели. Отмечены систематич. расхождения рассчитанных данных с экспериментальными в случае H_2O , для CO_2 расхождения с экспериментом носят случайный характер. Библи. 29.

М. Т.

H₂O

1980

Aufderheide K.H.,
et al.

proceedings
v. n.

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

(see. LiH; III)

H₂O

1980

8 Б68. К вопросу о выборе частично-дырочных состояний в расчетах энергии ионизации по методам теории возмущений и КВ. Bacskaý George B. On the choice of particle/hole states in the calculation of ionization energies by perturbation and CI methods. «Mol. Phys. and Quantum Chem. into '80's. Workshop, Wollongong, Febr., 1980». S. 1., s. a., 3.4.1—3.4.19, (англ.)

Проведено сравнение результатов расчетов Пт ионизации молекул H₂O, CN⁻, N₂ и атома Ne, выполненных в рамках теории возмущений Рэлея — Шредингера (ТВРШ) и конфигурац. взаимодействия (КВ) и с использованием разных базисов частично-дырочных состояний, к-рые получены из одного и того же базиса АО. В кач-ве частично-дырочных состояний выбирались канонич. МО метода ОХФ для N электронов, т.е. «замороженные» МО, и соотв. N-1 электронные МО, т.е. «релаксированные» МО, к-рые использовались для вычисления полной энергии N-1 электронной системы. С целью исследования сходимости ряда ТВРШ поправ-



(+3)

Х. 1982, 19, 18

ки оценивались вплоть до 10 порядка и результаты сопоставляются с результатами соотв. КВ расчетов. Влияние эффектов несвязанных кластеров на Пт ионизации оценивалось в рамках метода связанных электронных пар. Все результаты сопоставляются с результатами расчетов по методу функций Грина, выполненных в сходных атомных базисах, и также с эксперим. значениями. В. Г. Закжевский

Had

[omitted 9749]

1980

Baerkey G. B.

Chem. Phys. 1980, 48, n 1,
21-38

(y)

•
see Ne i III

H_2O

1980
Barnes A. J. et al.

снимки
в май-
рце.

Opt. Pura Apl. 1980,
13 (2), 43-44.

(см. HCl; III)

H₂O

1980

Barnes A. J., et al

енектp

и.к. нонанс.

J. Mol. Struct., 1980, 59,
39-53.

• Cu HCl ; III

H₂O

Ornithura 9691

1980

Bartell L.S.

Зарянет
аузарм.
Каледан.

J. Mol. Struct; 1980,
63, 259-71

H_2O

CH_2

N_2

расчет
молекулы

(+2) ☒

X. 1980 и 19

1980

19 Б7. Построение модифицированных виртуальных орбиталей (МВО), которые удобны для расчетов методом конфигурационного взаимодействия. Bauschlicher Charles W., Jr. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 2, 880—885 (англ.)

Для получения компактной формы волновой функции метода конфигурац. взаимодействия предложено использовать вместо канонических модифицированные виртуальные орбитали (МВО). Эти орбитали определяются в подпространстве виртуальных орбиталей как собственные функции фокиана, построенного для молек. системы с использованием только МО остова, вычисл. методом ССП или многоконфигурац. методом

ССП. Расчеты молекул H_2O , CH_2 и атома аргона показали, что получаемые МВО обладают рядом преимуществ по сравнению с канонич. МО, а волновые функции представляются в компактной форме, близкой к той, которая получается при использовании натуральных орбиталей. Отмечено, что МВО дают удобный и эффективный способ отбора важнейших конфигураций в методе конфигурац. взаимодействия.

В. И. Пупышев



H₂O

000000 11290

1980

194:55243c Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy. Self-association of water. Bentwood, R. M.; Barnes, A. J.; Orville-Thomas, W. J. (Dep. Chem. Appl. Chem., Univ. Salford, Salford, Engl. M5 4WT). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(2), 391-404 (Eng). The mid- and far-IR spectra of H₂O in Ar and N matrices were reinvestigated. The H₂O mol. rotates in an Ar matrix, but in a N matrix 2 low-frequency bands are attributed to libration of the H₂O monomer about its A and C rotational axes. Combinations of these modes with the stretching and bending modes of the H₂O monomer were obsd. A detailed concn.-dependence study enabled bands to be attributed to dimer, trimer, and tetramer or high multimers. The dimer and trimer were both found to have open chain structures, whereas tetramer or high multimer species appear to be predominantly cyclic. Intermol. modes, obsd. for dimer and trimer in the far-IR spectra, are tentatively assigned.

И.К. Череп
в матрице

C.A. 1981.94, 18

1980

 H_2O (ж)

9 Д410. Спектр комбинационного рассеяния жидкой воды в области обертоновых колебаний связи О—Н. The overtone oh stretching Raman spectrum of liquid water. Belsley K., Sceats Mark G. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 70, № 3, 504—507 (англ.)

(2i')

Изучены поляризационные спектры комб. рас. ($5500-8000\text{ см}^{-1}$) жидкой H_2O (I) в обертоновой области частот вал. кол. связи О—Н при $t_{\text{ре}} 298^\circ\text{K}$ и возбуждении лазерными линиями 476,5 и 514,5 нм мощностью 10 вт. Обсуждены теоретич. модели для описания интенсивности обертоновых линий I. Проведено сопоставление интенсивности линий комб. рас. I в области частот фундаментальных колебаний и обер-

ф 1980 №9

тонной области. Выполнена оценка сечения рассеяния оберточной линии вал. кал. связи О—Н I. Обнаружено, что степень деполяризации оберточной линии вал. кол. связи О—Н составляет 0,45 и практически не меняется в пределах контура этой линии. Отмечено подобие контуров линий комб. рас. и ИК-полос оберточных линий I. Показано, что ангармоничность колебаний в значительной степени определяет распределение интенсивности в компонентах оберточной линии вал. кол. связи О—Н I. Сделан вывод, что теоретич. модель силового поля I должна учитывать механич. и электрич. ангармоничность колебательных движений I. Библ. 16.

И. В. А.

OH₂

1980

Bews J. R. et al

Inorg. chim. acta, 1980,
39, n 2, 217-25

pacrem
mol-1

Cu BH₂ ; III

1980

H₂O

Blaes R. et al.

J. Phys. B, 1980, 13(74),
2693-700

кв. мет.
расч; 8,
смысл неяс.

см. Effy-11

H₂O

[omnuck 9238]

1980

равновесн.
концентрации

Ei, Vi, μ

Binkley J. S., et al.

J. Amer. Chem. Soc.
1980, 102(3), 939-47

H₂O

1980

HNC → HCN

расчет
равнов.
конст.

(+1)

Ф. 1980 № 12

12 Д115. Аналитические производные для коррелированных волновых функций, выраженные через двухчастичную матрицу плотности и приближение унитарной группы. Analytic gradients from correlated wave functions via the two-particle density matrix and the unitary group approach. Brooks Bernard R., Laidig William D., Saxe Paul, Goddard John D., Yamaguchi Yukio, Schaefer Henry F., III. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 8, 4652—4653 (англ.).
Рассмотрена возможность построения аналитич. выражения первой производной от энергии по ядерной координате для произвольных волн. ф-ций метода конфигурац. взаимодействия (КВ) с использованием двухчастичной матрицы плотности. Бесспиновая двухчастичная ф-ция плотности может быть получена на основе

приближения, детально описанного ранее (Brooks B. R., Schaefer H. F., «J. Chem. Phys.», 1979, 70, 5092). Предложенная градиентная процедура применена для определения равновесной конфигурац. молекулы H₂O а также расчета переходного состояния КВ процесса изомеризации HNC→HCN. В. В. Россихин

H₂O

1980

Carr B. R., et al

И.К. спектр

ν_i

J. Mol. Struct., 1980, 62,
291-295.



see C₂N₂ ; III

H₂O

[commu 10758]

1980.

Connerade J. P., et al.

у. гр. чикр
полау.
Гидберг.
состоян.

J. Phys. B: Atom. and
Mol. Phys., 1980,
13, L 705 - L-710.

1980

H₂O

Chipman D. M., et al.,

расчет
молекул

J. Amer. Chem. Soc.,
1980, 102, N 10, 3377-3383

(calc. CH₄; III)

OH₂

ommuck 10581

1980.

Clark D. T., et al.

кв. мех.

расчет

показ. пов.

равнов. геом.

сил. постр

Chem. Phys., 1980, 52,

1-9.

● (см. BetH₂; 10)

H₂O

[common 9447]

1980

Cacelli Y; et al.

Кв. секс
расчет.

Chem. Phys. Lett., 1980,

Фукенд
Гина

70 (3), 569-74.

An improved ● optical potential..
(см. LiH; III)

1980

 H_2O D_2O молекул.
структ.

⑦ ⊠

ф. 1981. N 6

У 6 Д473. Ровибронная структура ридберговых и неридберговых состояний молекул H_2O и D_2O . Rovibronic structure of Rydberg and non-Rydberg states of H_2O and D_2O . Connerade J. P., Baig M. A., McGlynn S. P., Garton W. R. S. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1980, 13, № 23, L705—L710 (англ.)

На дифракционном спектрографе с голографич. решеткой при разрешении 0,003 Å измерены спектры поглощения молекул H_2O и D_2O в области 900—1300 Å. В качестве источника использовано синхротронное излучение. Разрешена (но не идентифицирована) вращательная структура полос электронных переходов $1b_1 \rightarrow 3d, 5s, 5d, 6d, 6p$. В области 965—969 Å ($1b_1 \rightarrow 5s$) обнаружена регулярная структура, свидетельствующая о том, что конфигурация молекулы H_2O в состоянии 5s приближается к линейной.

М. Р. Алнев

1980

 H_2O

~~2.2.2.2.2.~~
~~2.2.2.2.2.~~

94: 129645j Rovibronic structure of Rydberg and non- ∞
 Rydberg states of water and water- d_2 . Connerade, J. P.;
 Baig, M. A.; McGlynn, S. P.; Garton, W. R. S. (Phys. Inst.,
 Univ. Bonn, Bonn, Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. B* 1980, 13(23),
 L705-L710, 1 plate (Eng). High-resoln. vacuum-UV absorption
 spectra of H_2O were detd. The results allow rotational
 structures of bands below 1200 Å to be resolved giving detailed
 rovibronic information above and below the first 2 ionization
 potentials. Rotational structure in the 5s state is analyzed using
 a group theor. characterization of the vacancy.

C.A. 1981-9, N15

H₂O

1980

(vi) ✓ 93: 158434z Fourier transform spectra of water excited in the oxyhydric flame between 2800 and 9200 cm⁻¹. Camy-Peyret, C.; Flaud, J. M.; Maillard, J. P. (Lab. Phys. Mol., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *Spectres Mol. Simples Lab. Astrophys., Commun. Colloq. Int. Astrophys.*, 21st 1977 (Pub. 1980), 423-33 (Eng). Univ. Liege, Inst. Astrophys.: Cointe-Sclessin, Belg. H₂O flame spectra were recorded from 2800 to 9200 cm⁻¹ with a high resolu. Fourier transform spectrometer at a limit of resolu. of ~0.015 cm⁻¹. In these conditions the emission spectrum of hot water vapor was obtained. The most intense bands are ν_3 , $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ and ν_1 in the 2.7 μ m region, $\nu_2 + \nu_3$ and $2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ in the 1.9 μ m region, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ in the 1.4 μ m region, and finally, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ in the 1.1 μ m region. The complete anal. of these bands resulted in a set of precise values for the high rotational energy levels belonging to the (000), (010), (100), (001), (011), (021), (101) and (111) vibrational states. A discussion of the assignment problem and of the least squares method for deriving the energy levels from the obsd. transitions is detailed.

C.A. 1980, 93, N 16

H_2O

оттиск 10095

1980

1 Д387. Полоса ν_2 изотопических молекул $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$. La bande ν_2 des espèces isotopiques $H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$. Camy-Peyret Claude, Flaud Jean-Marie, Papineau Nicole. «С. г. Acad. sci.», 1980, А В 290, № 24, В537—В540 (франц.; рез. англ.)

Выполнен повторный анализ спектра ИК-поглощения паров воды в области $1800-2200\text{ см}^{-1}$, полученного на фурье-спектрометре с разрешением $0,005\text{ см}^{-1}$, определены частоты линий полосы ν_2 молекул $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$. Выполнено отнесение линий к колебательно-вращательным переходам и определены уровни колебательно-вращательных энергий. С привлечением данных по вращательным спектрам этих молекул и использованием приведенного в работе гамильтониана Уотсона определены колебательные частоты, а также вращательные постоянные и константы центробежной деформации молекул в основном и возбужденном состояниях. Эти константы использованы для расчета полного спектра этих молекул в области полосы ν_2 . Приведен фрагмент рассчитанного спектра для области $1834-1840\text{ см}^{-1}$. Библ. 14. М. Т.

Д. И. М.

ф. 1981/1

H₂O

summary 9/13

1980

(Di)

V92: 171824a The 4ν band of water (oxygen-16). Camy-Peyret, C.; Flaud, J. M.; Maillard, J. P. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *J. Phys., Lett. (Orsay, Fr.)* 1980, 41(2), 23-6 (Eng). The 1st observation off the $4\nu_2$ band of H₂¹⁶O is reported. A hot water vapor Fourier transform (5930-6400 cm⁻¹) used for this purpose. About 30 lines of the $4\nu_2$ band were assigned leading to the band center $4\nu_2 = 6134.030 \pm 0.012$ cm⁻¹. Rotational consts. for the (040) vibrational state were detd. and an estn. of the total band intensity is: $X_r(4\nu_2) = 0.189 \times 10^{-22}$ cm⁻¹/mol.cm⁻² at 296 K.

CA 1980 92 r20

H_2O

М.П.; Л.

Ф 1980 №6

6 Д353. Полоса $4\nu_2 H_2^{16}O$. The $4\nu_2$ band of $H_2^{16}O$.
Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Barilard J.-P.
«J. phys. Lett.» (France), 1980, 41, № 2, 23—26 (англ.;
рез. франц.)

Получены спектры ИК-поглощения паров воды при $60^\circ C$ в слое 40 м в области $5930-6440\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,07\text{ см}^{-1}$. Для съемки использован фурье-спектрометр. Приведены частоты колебательно-вращательных линий, определенные с точностью $0,005\text{ см}^{-1}$, и их отнесение к вращательным переходам в полосе $4\nu_2 H_2^{16}O$. По частотам рассчитаны частота колебательного перехода и вращательные и центробежные константы молекулы в состоянии $4\nu_2$. Измерены интенсивности линий, из них определены параметры переходного дипольного момента. С помощью последних найдена полная интенсивность полосы $4\nu_2$, равная $0,19 \cdot 10^{-22}\text{ см}^{-1}/\text{молекул} \cdot \text{см}^{-2}$ при $296^\circ K$. Библ. 15. М. Т.

1980
Витис 9113

H₂O

1980

8 Д107. * Метод вычисления многоатомных интегралов Франка — Кондона. Применение к фотоэлектронному спектру воды. An approach to polyatomic Franck—Condon integrals. Application to the photoelectron spectrum of water. Caldwell James W., Gordon Mark S. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 2, 503—519 (англ.)

Предлагается метод вычисления коэф. Франка — Кондона для электронно-колебательных переходов между основным и возбужденным состояниями многоатомной молекулы. Использовано предположение о параллельности норм. координат в основном и возбужденном состояниях, а также гармонич. приближение для колебаний. В качестве примера рассчитана колебательная структура фотоэлектронного спектра молекулы воды.

Е. П. Смирнов

фотоэл.
спектр

ф. 1981 N 8

H₂O

1980

Douady J., et al

молек. Int. J. Quantum Chem.,
вол. 1980, 17, n 2, 211-233.



ср CH₄; III

H₂O

ВФ-Х/6254

1980

11 Д90. Расчет молекулы воды методом конфигурационного взаимодействия и интерпретация диаграмм Уолша. A configuration interaction study of the water molecule and interpretation of the Walsh diagram. Ferguson Ian, Puper Nicholas C. «Theor. chim. acta», 1980, 55, № 4, 283—292 (англ.)

Методами СПП и КВ рассчитана энергия молекулы воды как ф-ция валентного угла θ при фиксированном расстоянии О—Н (1,8111 ат. ед.). Расчеты проводились в гауссовом базисе Даннинга; расширенном за счет включения поляризующих ф-ций (типа $[5s4p2d/3s1p]$). Матрица КВ включала 4864 симметризованные конфигурации. Рассчитана также зависимость ряда одноэлектронных свойств H₂O от θ . Подтверждена разумность интерпретации ординаты диаграммы Уолша, данной Коулсоном и Дебом (Coulson C. A., Deb D. M. «Int. J. Quant. Chem.», 1971, 5, 411), согласно которой эта величина включает интегралы по орбитальным вкладам в силы Гельмана-Фейнмана, однако для получения минимума на потенц. кривой $E(\theta)$ необходим учет вклада, соответствующего межъядерным отталкиваниям.

В. И. Барановский

расчет
м.т.

Ф. 1980
IV 11

H₂O

B9-XI-6254

1980

93:54452n A configuration interaction study of the water molecule and interpretation of the Walsh diagram. Ferguson, Ian; Pyper, Nicholas C. (Dep. Theor. Chem., Univ. Chem. Lab., Cambridge, Engl. CB2 1EW). *Theor. Chim. Acta* 1980, 55(4), 283-92. (Eng). Large scale ab initio SCF and CI calcns. are used to investigate the bond angle dependence of the energy and one-electron properties of the water mol. The SCF wave functions are used to reinvestigate the Hellmann-Feynman force interpretation of Walsh diagrams. The results are much closer to the ideas of Walsh (1953) than those obtained by C. A. Coulson and D. M. Deb, (1971).

Кв. сек.
расст.
гидр.
Голма

QA 1980 93 N6

H₂O

ВФ-Х-6254

1980

21 Б14. Расчет молекулы воды методом конфигурационного взаимодействия и интерпретация диаграмм Уолша. Ferguson I., Pyper C. N. A configuration interaction study of the water molecule and interpretation of the Walsh diagram. «Theor. chim. acta», 1980, 55, № 4, 283—292 (англ.)

молекула
геометрия,
с.н.

Методом ССПМО с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) исследована угловая зависимость полной энергии и ряда одноэлектронных св-в молекулы воды при фиксированной длине связи О—Н, равной 1,8111 ат. ед. В разложение КВ включены все одно- и двухкратные возбуждения из основных хартри-фоковских орбиталей на все виртуальные. В расчетах использован базисный набор примитивных ГФ [О: 10s6p/Н: 5s] с группировкой [О: 5s4p2d/Н: 3s1p], расширенный поляризац. d-функциями О и p-функциями Н. Такой базис дает значение полной энергии ССП, равное —76,05886 ат. ед. (хартри-фоковский предел:

Х. 1980 № 24

— 76,067). Приведены данные по угловой зависимости дипольного и квадрупольного момента, градиента электрич. поля на атомах Н и О, второго момента, диамагнитного экранирования и компонент сил Гельмана—Фейнмана. Равновесное значение угла получено равным $104,90^\circ$. Путем расчетов методом ССП орбитальных вкладов в силы Гельмана—Фейнмана (с учетом отталкивания ядер), действующих на атомы Н в направлениях, перпендикулярных связям О—Н, проверена правильность модели Коулсона—Деба. Показано, что вклады от МО $2a_1$ и $1b_2$ (с обратным знаком) в этой модели передаются довольно правильно, а вклад от МО $3a_1$ сильно занижен. Поэтому истинная ситуация ближе к точке зрения Уолша, а не Коулсона—Деба.

С. Долин

H₂O

Оттиск 10833

1980

6 Д435. Положения и интенсивности линий полос $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 H₂¹⁸O. Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂O¹⁸. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Toth R. A. «Can. J. Phys.», 1980, 58, № 12, 1748—1757 (англ.; рез. франц.)

С использованием литературных данных об эксперим. значениях интенсивностей колебательно-вращательных линий полос $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 H₂¹⁸O методом наименьших квадратов определены колебательные матричные элементы дипольного момента молекулы для соответствующих колебательных переходов: $^{22}\mu_x = 0,013 \pm 0,003$, $^1\mu_x = 0,02090_8 \pm 0,0023$, $^3\mu_z = 0,09687_7 \pm 0,00099$ ед. Дебая. Полученные значения применены для расчета частот и интенсивностей 434 линий указанных полос. Н. Ф.

М. И.



Ф. 1981. № 6

$H_2^{18}O$

Onnu 10833

1980

(2i) ✓ 94: 55309d Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of water (oxygen-18). Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C.; Toth, R. A. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *Can. J. Phys.* 1980, 58(12), 1748-57 (Eng). A very good fit of 434 line intensities of the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of $H_2^{18}O$ was performed leading to the detn. of the consts. involved in the expansion of the transformed transition moment operators relative to these 3 bands. It was possible to derive the values of the coeffs. of the expansion of the dipole moment with respect to normal coordinates: ${}^2\mu_x = 0.013 \pm 0.003$ D, ${}^1\mu_x = 0.096867 \pm 0.00099$ D. Moreover, using the consts. detd. from the fit, the complete spectrum of the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of $H_2^{18}O$ was computed including line positions, intensities, and assignments.

C.A. 1981.94.18

1980

H₂O

94: 93029v Calculation of vibration-rotation energy levels and intensities for the water molecule. Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., 91405 Orsay, Fr.). Atmos. Water Vap., [Proc. Int. Workshop] 1979 (Pub.

1980), 1-24 (Eng). Edited by Deepak, Adarsh; Wilkerson, Thomas D.; Ruhnke, Lothar H. Academic: New York, N. Y. After the presentation of some actual spectra showing the problems specific to the water mol., the method used to calc. precise vibration-rotation energy levels and wave functions is explained. This method is based on the diagonalization of an Hamiltonian matrix which takes explicitly into account the 3 resonances occurring for H₂O: Fermi, Darling-Dennison and Coriolis resonances. Then, by using the preceding wave functions and suitably chosen transition moment operators, how reliable line intensities are obtained is shown. In this way, centrifugal distortion, ΔK effect, and resonances are fully taken into account. Finally, some examples of application of these results are discussed.

M.D.

P.A. 1981.24.112

H₂O

21760

1980

расчет
магн.
геометр.
(γ)

Golebiewski A., et al
Acta phys. pol., 1980,
457, n4, 585-97.

● (ca O₂)III

H₂O_n

[Osmumuck 1035-6]

1980

Deepus,
clat. city.

Blidewell ch.

J. Mot. Street, 1980,

H₂O₂ }
H₂O₃ }
H₂O₄ }

67, 35-44

H₂O

PH₃

C₆H₆

расчет

(+2) ☒

X. 1980 № 21

1980

21 Б4. Распределение эффективных зарядов атомов в молекулах, [полученное] из расчетов методом рассеянных волн. Garritz Andoni, Vela Alberto. Effective atomic charge distribution in molecules from multiple scattering calculations. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 73, № 1, 84—88 (англ.)

Предложен метод расчета эффективных зарядов атомов в молекуле, зависящих от углового момента l , основанный на использовании самосогласованной электронной плотности молекулы, рассчитанной методом рассеянных волн. Метод основан на представлении электронной плотности каждого из атомов в виде суммы плотности внутри каждой из атомных сфер и некой спадающей ф-ции за пределами сферы. Кроме того к каждому из зарядов атомов добавляется определенная доля заряда, относящегося к межсферной и внешней областям молекулы. Подробно рас-

смотрен метод определения этих атомных вкладов, зависящих от углового момента l , в полный заряд межсферной и внешней областей. Возможности метода проиллюстрированы на примерах расчетов полных и парц. эффективных зарядов атомов в молекулах C_6H_6 , H_2O и PH_3 . Электронные плотности этих молекул вычислялись методом ССП- X_α -РВ с использованием приближения усеченных сфер и обменного X_α -потенциала. Для C_6H_6 парциальные заселенности (s , p_z , p_x , p_y на атомах С и s , p на атомах Н) хорошо согласуются с данными аналогичного анализа заселенностей МО по Малликену в методе ССП МО ЛКАО. Полные эффективные заряды атомов в H_2O и PH_3 также хорошо согласуются с величинами, рассчитанными методом ССП МО ЛКАО.

И. А. Тополь

H_2O

1980

кв. леек.
растений

фрагментов
молекул

Gaspar R., et al.

Успехи квантовой химии
и квант. биол.

Тр. Междунар. конф., Киев,
1978. Ч. 2 Киев, 1980, 84-92.

(См СНЧ; III).

H_2O

D_2O

1980

8 Б66. О решении ангармонической колебательной задачи с упрощенной потенциальной функцией. Ховрин Г. В., Павлючко А. И., Лозенко Г. Ф. } «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», 19780, № 1, 172—175 (рез. англ.)

44, 11, 84, 1-17.)

Обсуждена возможность решения ангармонич. колебательной задачи с упрощенной потенциальной функцией, представляемой в виде ряда по колебательным координатам. Применяя для решения метод, основанный на квантовомеханической теории возмущений, и вариационный метод на примере молекул H_2O и D_2O , удалось определить ангармонич. силовые коэф. f_{rrr} , f_{rrrr} , f_{aaa} , f_{aaaa} .

Автоматизирован

X. 1980 № 8

1980

H₂ONH₂Kb. sex.
pacer

94:163036w Optimized Gaussian expansion of atomic orbitals. Ho-Ampawanwong, Sirirat (Fac. Sci., Chulalongkorn Univ., Bangkok, Thailand). *J. Sci. Soc. Thailand* 1980, 6(4), 173-82 (Eng). Property-optimized Gaussian expansions of Slater-type orbitals (STO) were used to calc. the ground-state energy and 1-electron mol. properties of the water mol. and the NH₂ species. The effect of using simultaneously a weighting factor and pseudonormalization was studied. The weighting factor gives an improvement: in the energy calcs., the weighting factor r^{-1} gives satisfactory results, i.e., the energy is improved by ~ 0.7 a.u. (from -72.78278 to -73.52642 a.u.) compared to the unweighted expansion with STO-2G for the water mol. (at bond angle 105°). The weighting factor r^1 gives an extremely good result in the dipole moment calcn. For the water mol. with STO-2G it is 0.5633 a.u.; the unweighted fitting gives 0.4954 a.u. compared to the STO result of 0.5642 a.u.

④

☒



© A. 1981. G. N. R. V.

H₂O

Lämmchen 11250 1980.

кв. мех.
факт,

матр. св-ва

Höller R., et al.

Mol. Phys., 1980, 41
(5), 1017-40.

(см. Лит.; 14)

H₂O (neg)

Smith 9260

1980

Hagen W., et al.,

J. Mol. Struct.,
1980, 60, 281-86.

● (cm. OH; III)

U. K. Chivers
Netherlands
Molecular

1980

H₂O

9 Д166. Оптимизация геометрии в неэмпирических ССП расчетах. III. Оптимизация геометрии в приближении плавающих орбиталей с плавающими базисными функциями наружной оболочки. Geometry optimization in ab initio SCF calculations. III. Floating orbital geometry optimization (FOGO) with floating outershell basis functions. Huber Hanspeter. «Theor. chim. acta», 1980, 55, № 2, 117—126 (англ.)

кв. леех,
расчет
геометрии
молекул.

Предложенный ранее (см. Ч. I. Huber H., «Chem. Phys. Lett.», 1979, 62, 95) метод оптимизации геометрии молекул в неэмпирич. ССП расчетах, основанный на приближении плавающих орбиталей и применимый для случая атомов с неполяризованными валентными электронами, обобщен для произвольных систем. Вместо

(+10)

NH₃, CH₄, C₂H₄; C₂H₂, C₂H₄F; H₂CO,
C₂H₃F; HCN; HF, CO;
Ф 1980 № 9

☒



использованных ранее рассчитываемых аналитически гельман-фейнмановских сил также аналитически вычисляется специальным образом выбранный градиент и оптимизация проводится методом переменной метрики. В рамках этого метода проведена полная оптимизация геометрии воды, аммиака, метана, этана, этилена, ацетилена, фтористого этила, формальдегида, фторэтилена, HCN , HF , CO . Использован базис гауссовских ф-ций $7s3p/4s$, сгруппированный в двухэкспонентный. Рассчитанные длины связей согласуются с эксперим. данными примерно с такой же точностью, что и при стандартной оптимизации геометрии в том же базисе, тогда как для валентных углов результаты существенно лучшие (среднеквадратичное отклонение от эксперим. данных $0,4^\circ$, для обычной оптимизации в том же базисе $2,3^\circ$, в базисе OCT-4031ГФ $4,7^\circ$). Особенно хорошие результаты получены для дипольных моментов (указанные отклонения $0,08$; $0,42$ и $0,60$ ед. Дебая соответственно).

В. Л. Лебедев

H₂O, D₂O (см. н.) XI - 6270 ¹⁹⁸⁰

Коврич Г.В., Тавлотово А.И., Луценко
Г.Ф.

Изв. ттммуравен. с.-х. акад, 1980, №1,
172 - 175

О решении ангармонической проблемы
задачи с упрощенной по-
пулярной функцией.

РиХил, 1980, 8566 10 (Ф)

M₂O

1980

Mush N. S.

leol. Phys. and Quar-
turn Chem. into '80's.

кв. сех.

расрүү.

Workshop, Wollongong,
Febr., 1980, S. L., S. A., 1/7.1-
1/7.22. Dis  cuss., 1/7.23-1/7.24.

(arr. LiH ; III)

1980

H₂O(V) Banger
Baum.
M. W. 18.015

92:99705t Van der Waals volumes from densities and vaporization enthalpies. Jalehti, Roberto; Lopez, Antonio; Azzì, Alberto (Ist. Univ. Nav., Naples, Italy). *Thermochim. Acta* 1980, 35(3), 315-24 (Eng). A new criterion is given for the evaluation of the van der Waals vols. V_w for liq. substances. This criterion derivs. from simple hypotheses of the interdependence between the van der Waals vols., the molar volumes, V^0 , and the vaporization enthalpies, ΔH_v . For all the cases examd. the estd. values of V_w are slightly dependent on temp. and agree with those derived from crystallog. data. Water has a min. in V_w at 328 K in analogy with the behavior of the electron polarizability. For some selected org. substances, an exponential empirical correlation was found between the vaporization entropy (ΔS_v) and $[V_w/(V^0 - V_w)]^{1/2}$.

C.A. 1980.23 N12

H₂O
H₂O + (vacuum room. ch, 8; 11) 1980

Jacobs C.F., 6276-XI

J. Chem. Phys, 1980, 72, 19, 4873-4884

An ab initio potential-energy
surface study of several states of the
water cation. (vac)

CM. 10120

Pub 3, 1980, 122148 10 (P)

H_2O

1980

спус К.

рецепт.
от свай
(4)

Theor. chim. acta, 1980,
54, N 2, 107-30.



св. H_2 - III

H₂O

1980

Kapuy E., et al.

Кв. экв.
покр.

4 Acta phys. Acad.
sci. hung. ", 1980, 48,
no 2-3, 225-234.

● (see HF; IV)

H₂O

1980

Kapuy E., et al.

Характеристика
мощности
в. мех.
растет.

"Acta phys. Acad.
sci. hung." 1980,
48, No 2-3, 235-241.

(сер. HF; III)

pacur nov. cit., E; (HF, H₂O, NH₃) (1980)

Kapuy E., Kozmutza C.,
Daerdel R., XI-6274

Chem. Phys. Lett., 1980, 72, no. 2, 275-277
(in)

Study of localizability for
some small molecules.

Phys. 1980, 10D118 10 (90)

H₂O

1980

96: 58028p Ab initio self-consistent reaction field calculations. II. Dipolar molecules. Karelson, M. (Lab. Chem. Kinet. Catal., Tartu State Univ., Tartu, USSR). *Org. React. (Tartu)* 1980, 17(4), 366-83 (Eng). The results are given for ab initio self-consistent reaction field (SCRF) calcns. on the H₂O, HOF, MeOH, HF, MeNO₂, and (CH₃)₂CO mols. Macroscopic electrostatic solvent effects on their wave functions are discussed.

neopem.
racem

(+5)

⊗

HOF, CH₃OH, HF, CH₃NO₂,
(CH₃)₂CO

C.A. 1982, 96, 118

H_2O

время
вращения
релаксации

1980
6 Д426. Измерение константы скорости продольной релаксации для вращательного перехода молекулы H_2O методом микроволновой частотной подстройки.

Measurement of longitudinal relaxation rate constant of rotational transition of H_2O by the microwave frequency-switching method. Kasuga Takashi, Kano Satoru S., Shimizu Tadao. «Jap. J. Appl. Phys.», 1980, 19, № 11, 2031—2036 (англ.)

Методами микроволн. эха и затухания свободной индукции измерены времена вращательной релаксации T_1 (релаксация населенности) и T_2 (релаксация поляризации) для вращательного перехода $6_{16} \leftarrow 5_{23}$ основного колебательного состояния молекулы воды при различных давлениях p . Для величин $1/2\pi T_1 p$ и $1/2\pi T_2 p$ получены значения 22,3 и 15,1 МГц/мм рт. ст. соответственно. Измерения выполнены также во внешнем электрич. поле и показано, что T_2 не зависит от магнитного квантового числа M . М. Р. Алиев

Ф. 1981. № 6

H_2O

CH_4

LiH

H_2

англ.
9927

расчет
электрон.
структур

(+3) В

2.1981. N5

5) Б43. Орбитальная модель метода валентных схем, как средство интерпретации и понимания электронной структуры. 1980

структуры. Kirtman B., Palke W. E., Chipman D. M. The valence bond orbital model as an interpretive framework for understanding electronic structure. «Isr. J. Chem.», 1980, 139, № 1—4, 82—87 (англ.)

Рассмотрены возможности метода валентных схем (ВС) как средства интерпретации результатов расчетов электронной структуры молекул. Указано, что оптимизация орбиталей в рамках метода ВС позволяет получить наглядное представление об отдельных локализованных связях и неподеленных парах, а комбинация метода ВС и теории возмущений дает возможность рассмотреть орбитальные вклады в энергию и ряд др. св-в. Орбитальные вклады можно далее связать с изменениями валентного состояния атома и поляризацией связей. Применение такого подхода иллюстрировано результатами ранее проведенных авторами расчетов молекул H_2O , CH_4 , LiH и H_2 . Отмечено, что теория возмущений 2-го порядка в рамках метода ВС дает возможность учесть поправки не менее, чем третьего порядка теории возмущений.

ванной на традиц. методе МО. В. И. Пупышев

Ж И
202

H₂O

1980

Kosugi N, et al.

Chem. Phys., 1980, 50,
N3, 343-49.

кв. макс.
раср.

сел. СН₄-III

$H_2^{16}O$

$H_2^{17}O$

$H_2^{18}O$

(i.h.)

Smuuea 11282

1980

✓ 94: 55244d High resolution pure rotational spectrum of water vapor enriched by water (oxygen-17, and -oxygen-18). Kauppinen, J.; Kyro, E. (Dep. Phys., Univ. Oulu, 90570 Oulu, 57 Finland). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(2), 405-23 (Eng). The pure rotational spectrum of a mixt. of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ between 50 and 730 cm^{-1} was recorded on a Fourier transform spectrometer. The resolu. achieved was about 0.010 cm^{-1} and the precision of the unblended lines was better than 0.001 cm^{-1} . About 1100 lines were assigned. The measured line positions of $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ were compared with the values derived from the rotation and distortion consts. given in the literature.

P. A. 1981. 94, 18

H₂O

Оттиск 11282

1980

15 Б263. Чисто вращательный спектр высокого разрешения паров воды, обогащенных H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. Kärppinen J., Kyrö E. High resolution pure rotational spectrum of water vapor enriched by H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 2, 405—423 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра при разрешении 0,01 см⁻¹ и точности определения частоты в случае неперекрывающихся полос лучше 0,001 см⁻¹ измерен вращательный спектр смеси H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O в области 50—730 см⁻¹. Проведено отнесение более 1100 линий. Измеренные положения линий H₂¹⁷O и H₂¹⁸O сопоставлены с вычисленными теоретически с использованием лит. данных по вращательным постоянным и константам центробежного искажения. С. С. Букалов

Д. И. М. Н.



д. 1981. № 15

ИЗД

1980

13 Б109. Использование синхротронного излучения в молекулярной спектроскопии. Koch E. E. The use of synchrotron radiation in molecular spectroscopy. Proceedings of the XIVth European Congress on Molecular Spectroscopy, Frankfurt, 3—7 Sept., 1979. «J. Mol. Struct.», 1980, 59, 321—329 (англ.)

спектр
возбужден

Краткий обзор св-в синхротронного излучения, эксперим. способов его получения и наиболее важных аспектов его использования в молек. спектроскопии:
В кач-ве отдельных примеров рассмотрено применение синхротронного излучения для получения спектров поглощения паров воды в области 20 эв, что позволяет исследовать полный спектр возбуждений валентной оболочки. Отмечены удобства использования синхротронного излучения для изучения фотоэлектронных спектров и спектров флуоресценции таких молекул, как углеводороды и фталоцианиды. Библ. 30.
Б. И. Жилинский

Х 1980 N 13

DH₂

1980

Krishnan R., et al

расчет
энергии
и равнов.
констр.

J. Chem. Phys., 1980, 72,
N 1, 650-654.

• See List I III

1980

 H_2O

(пар)

вращат.
спектр

с. 417.

9 Д449. Чисто вращательный спектр высокого разрешения водяного пара, обогащенного молекулами $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$. High resolution pure rotational spectrum of water vapor enriched by $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$. Кауппи-нен J., Кургё Е. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 2, 405—423 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $50—730 \text{ см}^{-1}$ измерен чисто вращательный спектр водяного пара, обогащенного изотопами ^{17}O и ^{18}O . Идентифицировано более 1000 линий вращательных переходов с $J \leq 140$ молекул $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$, $HD^{16}O$ в основном колебательном состоянии, а также ряда переходов $H_2^{16}O$ в возбужденном состоянии (010): идентификация выполнена по результатам расчета с использованием значений центробежных постоянных высших порядков из литературы. М. Р. Алиев

Ф. 198/19

На 0

Оттиски 10115

1980

3 Б70. Возбужденные валентные колебательные состояния. Квантовомеханическая теория. Lawton R. T., Child M. S. Excited stretching vibrations of water: the quantum mechanical picture. «Mol. Phys.», 1980, 40, № 4, 773—792 (англ.)

Рассчитаны возбужденные валентные колебательные состояния молекулы воды с квантовыми числами $v_1 + v_2 = v = 0-8$. Потенциальная функция, зависящая от двух переменных, получена из потенциала Сорби—Маррела при фиксированном значении валентного угла и представляет собой сумму произведений полиномов на экспоненту. Для нахождения собственных функций и собственных значений использован вариац. метод с пробными функциями, являющимися собственными функциями независимых осцилляторов Морзе. По най-

денным волновым функциям рассчитано распределение интенсивности в спектрах поглощения. Б. И. Жилинский

Лисей
Могилев

Х. 1981 N 3

Н2О

(номер 10440)

1980

Diegener С.-М.

кв. мех.
расчет,
функция
Грина

Theor. chim. acta,
1980, 57, 219-231.

1980

H_2O

постоян.
расщепл.

Lee W.S., et al.,

J. Am. Chem. Soc. 1980,
102 (16), 5184-7.

(см H_2O ; III)

1980

 H_2O D_2O T_2O

и, п.

18 Б101. Кориолисовы постоянные и постоянные центробежного искажения для некоторых нелинейных симметричных молекул XY_2 . Mohan By S. Coriolis coupling constants and centrifugal distortion constants of some XY_2 bent symmetrical molecules. «Acta phys. pol.», 1980, A57, № 3, 441—445 (англ.)

По известным молек. постоянным проведен расчет ζ -постоянных кориолисова взаимодействия и τ -постоянных центробежного искажения для трехатомных нелинейных молекул H_2O , D_2O , T_2O , H_2S , D_2S , H_2Se , D_2Se , $^{14}NO_2$, $^{15}NO_2$, SO_2 , ClO_2 , O_3 , SeO_2 , F_2O , Cl_2O , SCl_2 . Найденные величины хорошо согласуются с эксперим. данными.

Б. И. Жилинский

(+11)



№ 1980 № 18

H_2O

CH_4

1980

i Д55. Общее изотопическое правило сумм для частот колебаний, интенсивности полос и постоянных кориолисова взаимодействия. A general isotopic sum-rule for frequencies, band intensities, and coriolis coupling constants. Mohan N., Müller A. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 2, 455—458 (англ.)

Получены общие изотопич. соотношения для частот колебаний Λ

$$\sum_{\alpha}^N (m_{\alpha}^* / \Delta m_{\alpha}) \text{Sp} (\Delta \Lambda_{\alpha}) = -\text{Sp} (\Lambda),$$

интенсивности I колебательных (ИК и КР) полос

$$\sum_{\alpha}^N (m_{\alpha}^* / \Delta m_{\alpha}) \sum_k \Delta I_{k(\alpha)} = -\sum_k I_k$$

⊕ ⊗

изотопич.
правило
сумм

интенс. полос

Ф. 1981 № 1

и постоянных кориолисова взаимодействия ζ^α

$$\sum_{\alpha}^N (m_{\alpha}^* / \Delta m_{\alpha}) \text{Sp} [\Delta (\zeta^\alpha \Lambda_{\alpha})] = -\text{Sp} (\zeta^\alpha \Lambda),$$

где m_{α} — масса α -го атома, $\Delta m_{\alpha} = m_{\alpha}^* - m_{\alpha}$, а знак * относится к изотопу. Справедливость этих соотношений иллюстрирована на примерах молекул H_2O , CH_4 и их изотопозамещенных.

М. Р. Алиев

H_2O

1980

М.П.

3 Д159. Исследование методом самосогласованного поля в многоконфигурационном приближении важности трех- и четырехкратно-возбужденных электронных конфигураций для молекулы воды. Multiconfiguration self-consistent-field study of the importance of triply and quadruply excited electronic configurations in the water molecule. Laidig William D., Saxe Paul, Schaefer Henry F. III. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 4, 1765—1769 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО, а также в многоконфигурац. (МК) приближении и с учетом взаимодействия одно-, двух-, трех- и четырехкратно-возбужденных конфигураций (ОК, ДК, ТК и ЧК соответственно) исследовано электронное строение H_2O . Использована равновесная геометрия, полученная методом КВ с учетом ОК и ДК (длина связи и угол $0,976 \text{ \AA}$ и $110,6^\circ$), и базис гауссовых ф-ций $9s5p/4s$,

ф. 1981/13

агруппированный в двухэкспонентный. Обнаружено, что в МК ССП учет ОК дает лишь 52,3% корреляционной энергии, полученной с учетом ОК и ДК. В обычном КВ учет ТК дает лишь 0,8% корреляционной энергии, тогда как переход к МК ССП повышает этот вклад в ~5 раз, а учет только ОК дает лишь 3%. Различия в энергиях для КВ и МК ССП при учете только ОК и ДК или всех конфигураций незначительна. Учет ТК и ЧК приводит к примерно одинаковым поправкам.

В. Л. Лебедев



H₂O

1980

Mori Kazuhide, et al.

Waseda Daigaku Riko-

gaku Kenkyusho Hokoku

1980, (93), 60-65.

мерные
возбужд.
кв. мех.
расши.

(сер. LiH; III).

M20

Lammere 9954

1980

Murrell J. N

nominal.

текущий

обзор

Israel J. Chem., 1980,

19,

283-289

H₂O

1980

M. L. Cerni

(4) 12

93: 176322r Calculated microwave and infrared spectra of atmospheric and interstellar asymmetric molecules from microwave laboratory measurements. Monnanteuil, N.; Dutelage, B.; Depannemaecker, J. C. (Lab. Spectrosc. Hertzienne, Univ. Lille I, 59650 Villeneuve d'Ascq, Fr.). *Spectres Mol. Simples Lab. Astrophys., Commun. Colloq. Int. Astrophys.*, 21st 1977 (Pub. 1980), 469-79 (Eng). Univ. Liege, Inst. Astrophys.: Cointe-Sclessin, Belg. The microwave spectra of the following light asym. tops were studied in the range 10-500 GHz: H₂O, SO₂, O₃, H₂CO, HCO₂H and most of their isotopic species. The pure rotational spectra of the mols. in their ground vibrational states and in the lower energy excited states were obtained. Using the Watson's Hamiltonian, a least-square process yields mol. consts. and their statistical errors. Some examples of these calcd. IR spectra for SO₂ and O₃ are presented and compared with obsd. spectra. The calcs. of microwave and IR spectra of atm. and interstellar asym. mols. are given.

C. A. 1980. 93 N 78

$H_2O(ac)$

ВЗ-Х/6297

1980

12 Д364. Спектр УФ-поглощения жидкой воды. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. Quicken T. I., Irvin J. A. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 8, 4416—4428 (англ.)

Спектр
УФ. поглощ.

При комнатной т-ре исследованы спектры пропускания воды, подвергнутой многократной очистке. Измерения проведены в области 196—320 нм в кювете с длиной оптич. пути 9 см. Установлено, что коэф. поглощения в исследованной области монотонно увеличивается от 10^{-4} см при 320 нм до $1,26 \times 10^{-2}$ см $^{-1}$ при 196 нм. Полученные значения примерно на 2 порядка ниже результатов других измерений и хорошо согласуются с величинами, предсказываемыми теорией. Наблюдаемая спектральная зависимость ослабления света может быть отнесена к суперпозиции частотной зависимости сечения

Ф. 1980. № 12

релеевого рассеяния с крылом полосы поглощения ${}^1A_1 - {}^1B_1$, расположенной в вакуумной УФ-области. Высказано предположение, что более высокие значения коэф. поглощения, полученные в предшествующих работах, обусловлены примесью кислорода в исследованных образцах. Отмечено, что полученные спектры не содержат полос поглощения с максимумами 196 и 275 нм, отнесенных ранее к собств. поглощению молекул воды. Библ. 78.

С. П.

H₂O(ж)

ВУ-К-6297

1980

23 Б147. Ультрафиолетовый спектр поглощения жидкой воды. Quickenden T. I., Irvin J. A. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 8, 4416—4428 (англ.)

У. о. р. спектр
поглощения

С использованием дифференциальной спектрофотометрии измерены бугеровские коэф. поглощения α , м⁻¹, в интервале 196—320 нм с шагом 1 нм, тщательно очищенной жидк. воды при 297 К. Подробно описаны очистка воды, включающая 4-кратную перегонку после прохождения через ионнообменники, нагревание паров воды до 870 К в присутствии кислорода для удаления орг. примесей и послед. обезгаживание, калибровка шкал фотометрической и волновых чисел, учет потерь на отражение на окнах кюветы. Чистота воды контролировалась кондуктометрически и тензиметрически, ее проводимость составляла $4,5—4,9 \cdot 10^{-5}$ ом⁻¹·м⁻¹, а поверхн. натяжение $7,11—7,14 \cdot 10^{-2}$ Н/м для образцов разной чистоты. Измеренные значения α убывали мо-

Х. 1980 № 23

нотонно от $1,26 \pm 0,03 \text{ м}^{-1}$ при 196 нм до $0,0100 \pm 0,0006 \text{ м}^{-1}$ при 320 нм и были на два порядка меньше известных в лит-ре величин, однако находились в лучшем согласии с теорией и с данными по поглощению паров сверхчистой воды в вакуумной УФ-области. Сделан вывод, что расхождение с лит. данными связано с наличием кислорода и устойчивых примесей в воде в пред. экспериментах. Отмечавшийся в работе (Larzul Н. и др. «C. R. Acad. Sci.». Paris, 1965, 261, 4701) небольшой пик поглощения при 275 нм, связывавшийся с наличием низколежащего 3B_1 -состояния молекулы воды, не был обнаружен. Кривая поглощения воды в области 200—300 нм лишь незначительно превосходила суммарную величину релеевского рассеяния и длинноволнового крыла поглощения известного перехода $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ в молекуле воды.

А. Н. Курский

1980

H₂O

Querry M., et al.,

Di

J. Chem. Phys., 1980, 72,
N 4, 2495-2499.

(cell. HNO₃; III)

H₂O

1980

Okwada Ken.

pacem J. Chem. Phys., 1980, 72,
cme. N1, 1-6.
room.

• cme CO₂; III

H_2O

1980

(3)

1 Д76. Схемы с использованием функционала перехода для энергий переходов молекул. Transition functional schemes for molecular transition energies. Pickup Barry Tennant, Sabo David Warren, Firsh David. «Theor. chim. acta», 1980, 56, № 3, 165—173 (англ.)

Предложены 2 функционала перехода для расчета энергий переходов молекул, представляющие собой усредненные функционалы для основного и ионизованного состояния молекулы. По такой схеме рассчитаны первый и второй потенциалы ионизации H_2O , которые согласуются с эксперим. данными с примерно такой же точностью, что и при расчетах методом Δ ССП (как разности энергий основного и ионизированного состояний). Отмечены затруднения сходимости схемы СП в ряде случаев и обсуждены пути преодоления этого затруднения.

В. Л.

А. 1981/2/1

H_2O

16 Б229. Колебательные спектры молекул H_2O , изолированных во льду D_2O Ic. Ritzhaupt Gary, Collier William B., Thornton Cynthia, Devlin J. Pauló Decoupled vibrational spectra for D_2O и H_2O $\nu_1=2367$, $\nu_2=1230$, $\nu_3=2444$ cm^{-1} . Рассчи- 294—298 (англ.)

(2i) Повторно измерены ИК-спектры молекул H_2O , изолированных во льду D_2O Ic, с использованием вакуумного фурье-спектрометра, а также спектры КР H_2O в тонких пленках D_2O и, соотв., D_2O в H_2O методом внутреннего отражения с интерференц. усилением рассеяния. Частоты фундаментальных колебаний молекул H_2O и D_2O составляют $\nu_1=3200$, $\nu_2=1732$ и $\nu_3=3270$ cm^{-1} , причем расстояние между ν_1 и ν_3 оказывается слегка завышенным за счет резонанса Ферми $2\nu_2 \leftrightarrow \nu_1$. Для молекул D_2O в H_2O $\nu_1=2367$, $\nu_2=1230$, $\nu_3=2444$ cm^{-1} . Рассчитаны колебательные частоты изолированных молекул H_2O с использованием трех различных наборов силовых постоянных. ————— Б. В. Рассадин

x 1980 n 16

H₂O

[ommuca 9751]

1980

Rossikhin V.V. et al.

расчет
поверхн.

Инт. J. Quant. Chem.
Норм. Ядер. 1980, 17, 327-38

Determination of Potential-
-Energy surface of Molecules..

H₂O

1980

потенц.
поверхн.

95: 157000j Possible determination of the potential energy surface of polyatomic molecules. Rossikhin, V. V.; Voronkov, E. O.; Kruglyak, Yu. A. (Inst. Inzh. Zheleznodorozhn. Transp. im. Kalinina, Dnepropetrovsk, USSR). *Usp. Kvantovoi Khim. Kvantovoi Biol., Tr. Mezhdunar. Konf.* 1980, 1, 378-89 (Russ). Edited by Petrov, E. G.; Loewdin, Per Olov; Zener, M. Izd. Naukova Dumka: Kiev, USSR. An anal. expression was derived for the potential energy surface of polyat. mols. As an example, the potential energy surface for H₂O as a function of internuclear distances was obtained and, based on it, the harmonic force consts. of H₂O were calcd.

C. A. 1981, 95, N 18.

H₂O

1980

Sakai, Hajime.

Gov. Rep. Announce. Index
чекір (U.S.) 1981, 81 (15) 3025.

●
(evr. CO₂; III)

H₂O

1980

Shimizu T., et al

и.в. спектр.

Appl. Phys., 1980, 21, N1,
29-34.

Сол NH₃ ; III

H₂O⁻

1980

Sizun-Dreyfus Muriel.

рабріа
номен.
меруа

Thèse doct. sci. Univ.

Paris-Sud, 1980, 122 p.
ill.

(cell. CO₂⁻; III)

H₂O

Commen 10384 / 1980.

Stoll H., et al.

кв. мет.
факт

Theor. chim. acta,
1980, 54, 169-178.

Расчет мн, счл. н (H_2Se , H_2S , NO_2 , SO_2 ¹⁹⁸⁰
 H_2O , F_2O) XI-6265
 $F_2O(Di)$

Скотников А.В., Ярославская Э.В., сверд-
лов Л.В.,

изв. вузов. физ. 1980, 23, №5, 11-14

Расчет полного кварцевого поглощения
молекулы диоксида кислорода методом
усреднения прибли- ● женных решений.

Рязань, 1980, 102165- 10 (90)

H₂O

Common 9702

1980

раств.
наследств.
м; де

Spielmann M.
et al.

Theor. chim. акт.
1980, 54, 201-203.



H_2O (пар)

1980

12 Д415. Измерение длинноволнового ИК-поглощения в промежутках между линиями водяного пара с помощью лазера с оптической накачкой. Measurements of far-infrared water vapor absorption between lines with an optically pumped laser. Simpson O. A., Bohlander R. A., Gallagher J. J., Perkowitz S. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 14, 1753—1755 (англ.)

И. К. спектр

поглощения

Измерено ИК-поглощение в промежутках между вращательными линиями паров воды при $t = 25^\circ C$ в области $8-104 \text{ см}^{-1}$ с помощью дискретно перестраиваемого лазера с оптич. накачкой. Для измеренных частот коэф. поглощения рассчитан как сумма вкладов отдельных линий, каждая из которых описана контуром Гросса. Для всех случаев наблюдаемое поглощение превышает рассчитанное, расхождение рассчитанных и измеренных коэф. растет квадратично с давлением плотностью паров. В ИЧ-части изученной области отклонения превышают замеченные ранее. Библ. 20. М. Т.

ф. 1980 № 12

H₂O

1980

Seger G., et al

Кв. мех.
расчет

Int. J. Quantum Chem.,
1980, 17, n 5, 955-68.

● (see H₂) III

H₂O

расчет

(Ei)

(44) 

Ф. 1980
N 11

ВФ-Х/1-6297

11 Д105. Ридберговские S←S и T←T переходы в воде, аммиаке, формальдегиде и n-алканах. Molecular Rydberg S←S and T←S transitions in water, ammonia, formaldehyde and n-alkanes. Singh A. N., Prasad R. S. «Chem. Phys.», 1980, 49, № 2, 267—277 (англ.)

Предложена модификация метода ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП с учетом конфигурац. взаимодействия для расчета ридберговских синглет-синглетных и синглет-триплетных переходов. Модификация заключается во включении в базис возбужденных АО и введении масштабного множителя перед интегралами перекрывания π -типа (0,585 для валентных и 0,595 для остальных взаимодействий). Подробно описаны эмпирич. схемы оценки интегралов. Рассчитаны потенциалы ионизации, распределения электронной плотности и энергии переходов для H₂O, NH₃, H₂CO, CH₄, C₂H₆. Получение энергии переходов и величины синглет-триплетных расщеплений в отличие от данных других полуэмпирич. методов хорошо согласуются с эксперим. данными. Для H₂CO получены лишь качественно правильные энергии синглетных и триплетных состояний, однако синглет-триплетное расщепление передается удовлетворительно. В. Л. Лебедев

1980

H₂O

[ammua 10544]

1980.

Slanina Z.

моиңа.

отрует.

несет

гидрогидрат.

Di

Z. Chem. Phys., 1980,

73 (5), 2579-21.

оттис 1-1206

1980

H_2O

NH_3

и др.

Кв. мех.
расчет



х. 1981. N12

12 Б19. О применении минимальных валентных базисных наборов в сочетании с безостовным эффективным потенциалом Хартри — Фока. Topiol Sid, Osman Roman. On the use of minimal valence basis sets with the coreless Hartree—Fock effective potential. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 10, 5191—5196 (англ.)

Исследовано использование миним. валентных наборов гауссовых орбиталей при расчетах молекул методом Хартри — Фока в приближении эффективного потенциала. Эффективный потенциал остова выбран в виде разложения по сферич. гармоникам с подбором параметров радиальных ф-ций (заданным разложением по гауссовым ф-циям) так, чтобы обеспечить гладкое поведение псевдоорбиталей внутри остова и воспроизвести правильный вид орбиталей в валентной области атома. Рассмотрены три варианта базисных наборов: базис (1), подобранный по расчетам атома с данным эффективным потенциалом; базис, полученный

аппроксимацией каждой из $2s$ - и $2p$ -псевдоорбиталей 4 гауссовыми ф-циями; базис, построенный удалением из станд. набора орбиталей ОСТ-3ГФ остова с перепараметризацией экспонент. Расчеты проведены для 10 распространенных молекул из атомов второго периода (H_2O , NH_3 и др.). Сделано заключение, что к рассчитываемым подобным способом структурным параметрам следует относиться с осторожностью (напр., молекула NH_3 получается плоской). Средн. погрешности в длинах связей оцениваются в 0,15 и 0,04 Å для связей А—В и А—Н соотв. Тем не менее, потенциалы ионизации и дипольные моменты молекул воспроизводятся хорошо. Наилучшим признан базис типа 1, худшим — валентный вариант ОСТ-3ГФ. А. В. Немухин

H_2O

1980

See John S.

J. Chem Phys. 1980, 73, no. 6,
3015-7.

кв. см.
раск.

см. CH₄ - III

H₂O

номер 10458

1980.

Tse L.-c., et al.

взросл.
club,
соотнесен.
De; Re;
кв. мх.
перес-

Chem. Phys. Lett;
1980, 75 (2), 350-56.

H₂O

спектр
поглощ.

ф. 1981 № 3

1980
3 Д588. Видимый спектр поглощения воды. The visible absorption spectrum of water. Tsubomura Hiroshi, Yamamoto Naoto, Matsuo Nobutaka, Okada Yoshio. «Proc. Jap. Acad.», 1980, B56, № 7, 403—407 (англ.)

Спектр поглощения жидкой воды в видимой и близкой ИК-области исследован с рекордной точностью с использованием специально сконструированного спектрофотометра. В результате целенаправленных изменений условий эксперимента показано, что наблюдаемое поглощение обусловлено самой водой, а не присутствующими в ней примесями. Поглощение H₂O быстро падает с уменьшением длины волны; однако слабое поглощение H₂O зарегистрировано даже при $\lambda=500$ нм. Полученные результаты хорошо согласуются с немногочисленными данными других авторов. Наблюдаемое поглощение приписано обертонам (0— ν) валентного колебания ОН ($\nu_{\text{OH}}=\nu$ (3620—720) см⁻¹) и комбинационным переходам $\nu'=\nu_{\text{OH}}$ (0— ν) + d ($d \approx 1510$ см⁻¹). Сделано заключение о том, что цвет морской (речной, озерной и других больших масс) воды обусловлен в основном ее собств. поглощением. Библ. 14. В. С. Иванов

H₂O

1980

*Dr. emerit
normal.*

93: 212703y The visible absorption spectrum of water.
Tsubomura, Hiroshi; Yamamoto, Naoto; Matsuo, Nobutaka;
Okada, Yoshio (Fac. Eng. Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan 560).
Proc. Jpn. Acad., Ser. B 1980, 56(7), 403-7 (Eng). The
measurement of the visible absorption spectrum of pure water
showed a very weak absorption, increasing from 500 nm to the
longer wavelength region; the results showed that water is not a
colorless liq., but a very weakly colored liq. The color of sea
water, as well as water in any large mass (lakes, rivers,
reservoirs) is mostly caused by the absorption due to its
vibrational higher overtones perceptible to the eye by daylight
reflected mostly from the bottom. Although the scattering effect
might be contributing to some extent, it is highly probable that
the intrinsic absorption of water is the dominant factor.

C.A. 1980. 93 v 22

расчет экстр. смр, ϵ_i , н.н. ($N_2, C_2, CO,$
 $CO_2, \underline{H_2O}, SO_2, HCN, C_2H_2$) XI-6309
Pavuktsoglov A.N., Huzinaga S.,
J.Chem. Phys, 1980, 72, v.2, 1385-1391/англ,
A new minimal Gaussian basis set
for molecular calculations.

Раф. 1980, 100120

10

(9)

1980

 H_2O расчет
молекулы

12 Б88. Влияние растворителя на структуру и электронные свойства простых молекул. Исследование методом самосогласованного поля реакции (ССПР) в приближении МЧПДП/3 теории МО. Tapia O., Silvi B. Solvent effects on the structure and the electronic properties of simple molecules. A MINDO/3—SCRF—MO study. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 20, 2646—2652 (англ.)

Предложенный ранее одним из авторов («Theor. Chim «Acta», 1978, 47, 157) метод ССПР применен для

(+8)



2. 1981. N 12

исследования молекул в полярной среде. Описаны новые черты метода, обсуждена процедура оптимизации геометрии. В рамках приближения МЧПДП/3 проведены расчеты молекул H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3F , CH_3CN , H_2CO , CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и HCONH_2 при значениях силы поля r -ции F от 0 до 2 В/А. Найдено, что длины связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ увеличиваются с ростом F (приводя к увеличению дипольного момента), причем для карбонильной группы эта зависимость практически линейна. Анализ эффективных зарядов показал, что их изменения также направлены в сторону увеличения дипольного момента. Индексы Вайберга изменяются в согласии с длинами связей. Из расчетов тензора электронной поляризуемости следует, что $\alpha_{\text{ср}}$ и $\alpha_{\parallel}$ уменьшаются с ростом F , а поведение анизотропии поляризуемости зависит от конкретной молекулы. Вычислены силовые постоянные для связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$. В случае $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ силовые постоянные уменьшаются с ростом F (в области малых F зависимость линейная). Обсуждена зависимость от F r -ных дипольного момента. Проведено сопоставление с выводами др. моделей влияния r -рителя на электронные характеристики молекул.

М. М. Гофман

1980

 H_2O H_2S N_2

расчет
энергий E ,
равновесных
параметр.

6 Д98. Метод одноцентрового разложения с модельными потенциалами. Формулировка и тестовые расчеты. One-center expansion method with model potentials. I. Formulation and test calculations. Tindimubona Alex R. «Int. J. Quantum Chem.», 1980, 18, № 6, 1415—1429 (англ.; рез. франц., нем.)

Метод одноцентрового разложения скombинирован с приближением модельного потенциала, аппроксимирующего основные МО. Такая модификация метода одноцентрового приближения, по замыслу авторов, позволит применять его для расчетов волн. ф-ций молекул с тяжелыми нецентральными ядрами, т. к. валентные МО достаточно хорошо аппроксимируются одноцентровыми разложениями. Проведены тестовые расчеты полных энергий, равновесных геометрич. параметров и волн. ф-ций молекул H_2O , H_2S и N_2 в основных электронных состояниях. Базис состоял из слэтеровских АО, центрированных на тяжелом ядре. В качестве модель-

(+2) $\boxtimes$

Ф. 1981. № 6

ного потенциала выбирался потенциал Бонифация — Хузинаги. Полученные результаты сравнены с результатами расчетов этих же характеристик молекул в канонич. одноцентровом приближении и с результатами расчетов ССП в широких гауссовых базисах. Результаты свидетельствуют, что предложенная модификация метода одноцентрового разложения может успешно конкурировать с другими квантовохимич. методами при изучении молекул.

А. И. Дементьев



1980

 H_2O NH_3 HF Ne

1 Д92. Расчеты корреляционной энергии десяти-электронных систем в четвертом порядке теории возмущений Релея — Шрёдингера с использованием диаграммной техники. The fourth order diagrammatic MB-RSPT calculations of the correlation energy of ten electron systems. Urban Miroslav, Hubač Ivan, Kellö Vladimir, Noga Jozef. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 5, 3378—3385 (англ.)

В четвертом порядке многочастичной теории возмущений (МЧТВ) выполнены расчеты энергии корреляции для валентных оболочек H_2O , NH_3 и HF , а также Ne . Приведены и проанализированы все необходимые диаграммы, соответствующие двух- и четырехкратным возбуждениям. Расчеты проводились в гауссовых базах преимущественно двойного экспоненц. типа с добавлением поляризующих ф-ций. Результаты расчета для H_2O , выполненные в двойном экспоненц. базисе методами МЧТВ и КВ хорошо согласуются между собой. Вклад четырехкратных возбуждений увеличивается в ряду $Ne-HF-H_2O$ и слегка уменьшается у NH_3 ; этот вклад составляет $\leq 1,7\%$ от вклада двухкратно возбужденных конфигураций.

В. И. Барановский

расчет энергии
корреляции
валентн.
оболочек

(43)

☒

1981
2-1

H₂O

1980

2 Д86. Влияние полноты базисного набора на относительный вклад трех и четырехкратно возбужденных конфигураций в расчетах энергии корреляции. Effect of basis-set completeness on the relative importance of triply and quadruply excited configurations in correlation energy calculations. Wilson Stephen, Guest Martyn F. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 73, № 3, 607—611 (англ.)

На примере расчетов молекулы воды методом многоконфигурационной теории возмущений с различными базисными наборами (гауссовыми и слэтеровскими, число ф-ций M менялось от 14 до 40) изучено влияние базиса на относит. вклад R трехкратно возбужденных конфигураций в энергию корреляции по сравнению с вкладом четырехкратно возбужденных конфигураций. Предварительно показано, что расчеты в четвертом порядке теории возмущений дают правильную оценку этих вкладов. При увеличении M величина R возрастает от 0,2 до 0,7. В. И. Барановский

расчет
энергии
корреляции

ф. 1981. 1/2

ammuch 9526

1980

H₂O

Кб. все
факт
номер,
ноб. ст.

92: 99815d A theoretical study of the potential energy surface for atomic oxygen (3P) + diatomic hydrogen. Walch, Stephen P.; Dunning, Thomas H., Jr.; Raffenetti, Richard C.; Bobrowicz, Frank W. (Chem. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, IL 60439 USA). *J. Chem. Phys.* 1980, 72(1), 406-15 (Eng). Barrier heights and transition state geometries were calcd. for the reaction $O(^3P) + H_2 \rightarrow OH + H$ using large scale POL CI (POL = polarization) wave functions (based on GVB [generalized valence bond] wave functions using basis sets of up to triple zeta valence plus double zeta polarization quality). A detailed study was made of the effects on the calcd. barrier height and saddle point geometry of (i) basis set, and (ii) choice of orbitals, and (iii) choice of ref. configurations. Calcs. using a [4s3p2d/3s2p] basis lead to a collinear saddle point with $r_{OH} = 0.92$ Å and $r_{HH} = 1.23$ Å with a corresponding barrier height of

12.5 kcal/mol. There are two surfaces which connect the reactants with the products: one of $^3A'$ symmetry and one of 3A symmetry (these correspond to the two degenerate components of the 3H state in collinear geometries). In the transition state region, the $^3A'$ surface has a steeper bending curve than the 3A surface leading to significantly different reaction rates on the two surfaces.

C.A. 1980, 92, N12

$O + H_2$

Оттиски 9911

1980

12 Д263. Теоретическое изучение реакции $O + H_2$.
Theoretical studies of the $O + H_2$ reaction. Walch Stephen P., Wagner Albert F., Dunning Thom H., Jr., Schatz George C. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 4, 2894—2896 (англ.)

Приведены результаты неэмпирич. расчетов поверхностей потенц. энергии и скоростей реакции $O(^3P) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH(X^2\Pi) + H(^2S)$. Поверхности потенц. энергии комплекса OH_2 вычислялись с использованием метода поляризационного конфигурационного взаимодействия (POL—CI) с $(11s6p2d)/[4s3p2d]$ и $(5s2p)/[3s2p]$ гауссовыми базисами соответственно для атомов O и H. POL—CI расчеты H_2 и OH дали для равновесных расстояний R_e и фундаментальных частот ω_e зна-

расчет
поверхности
потенц.
энергии,
скоростей
реакции
геометрии

Ф. 1980 № 12

чения, отличающиеся от экспериментальных не более чем на 3%, однако совпадение величин энергий диссоциации хуже. Расчеты геометрии седловой точки реакции показали, что расстояния Н—Н и О—Н на 0,16 Å (22%) и 0,25 Å (24%) длиннее соответствующих расстояний в Н₂ и ОН. Вычисленная высота барьера 12,5 ккал/моль. Расчеты константы скорости реакции проводились в рамках теории переходного состояния и дали хорошее согласование с экспериментом в диапазоне т-р 300—2000° К.

В. А. Куликов

1980

оттиски 10585

 H_2O Cl^- Br^- I^- OH^-

(3)

(4)



Ф. 1981/4

4 Д570. Вакуумная УФ-фотоэлектронная спектроскопия воды и водных растворов. Vacuum ultraviolet photoelectron emission spectroscopy of water and aqueous solutions. Watanabe Iwao, Flanagan James B., Delahay Paul. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 5, 2057—2062 (англ.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследованы: вода, растворы фосфорной кислоты, ряда фосфатов и галогенидов щелочных металлов в жидком состоянии. Сущность методики состоит в измерении полного тока фотоэлектронов, вылетающих с поверхности тонкой пленки исследуемого раствора или чистой воды под действием вакуумного УФ-излучения. Длина волны ионизирующего излучения варьировалась в диапазоне 6—10,5 эв с помощью вакуумного монохроматора с водородным источником света. Тонкая пленка раствора вытягивалась в вакуум (давл. 5 мм рт. ст.) из ванны с раствором вращающимся кварцевым диском (диаметр

диска 52 мм), частично погруженным в жидкий раствор. Т-ра раствора поддерживалась постоянной $\sim 1,5^\circ \text{C}$. Установлено, что влияние примесных поверхностно-активных в-в, существенно (на 1—2 эв) понижающих работу выхода фотоэлектронов из раствора в вакуум, может быть сведено к минимуму увеличением скорости вращения диска до 200 оборотов в минуту. Анализ кривых эффективности фотоионизации растворов в рамках теории Бродского—Царевского позволил определить пороги ионизации (в эв): $9,3 \pm 0,3$; $8,7 \pm 0,2$; 7,9; 7,2 и 8,4 для H_2O , Cl^- , Br^- , I^- и OH^- соответственно. Обсуждены предварительные результаты исследования растворов H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO . Библ. 36.

М. Тимошенко

ink

H₂O

summen 10580 1980

Yamaguchi Y. et al.

J. Chem. Phys., 1980, 73,
N5, 2310-8

св. уел.
расч.

СМ. АСН-III

H₂O

1980

12 Д60. Решение механической ангармонической спектроскопической задачи для нелинейных XV молекул. Ярославская Е. В., Скотников А. И., Свердлов Л. М. «Спектроскопия атмосф. газов и распротр. оптич. волн». Томск, 1980, 124—130

В рамках полуэмпирич. теории колебательно-вращательного взаимодействия, основанной на теории возмущений и обобщенной в работах Нильсена, проведено решение механич. ангармонич. спектроскопич. задачи для нелинейных трехатомных молекул. При этом параметры потенц. ф-ции находятся последовательно с привлечением всей имеющейся экспериментальной спектроскопич. информации. Алгоритм решения реализован на языке Фортран-4 применительно к машинам серии ЕС с операционной системой. После решения обратной задачи решается прямая задача для заданного из $n=20$ числа изотопов молекулы. В качестве примера приведены результаты для молекулы воды. Б. Д. Ф.

расчет М.П.

ср. 1983, 18, N12

H₂O

1980

Yoffe Jonathan A,
et al.

расшир
материал

Theor. Chim. acta 1980,
56, N3, 191-98.



сер. H₂ 5/11

H₂O

1980.

Зюбин А. С.; Чаркин О. П.

Кв. мех.
расчет

Ис. Структ. Хемми,
1980, 21 (3), 3-8.

● (ссыл. Lit., III)

H₂O

1981

Heiba Y., et al.

photo-

ionization

J. Electron Spectrosc.
and Relat. Phenom.
1981, 22, v2, 187-190.

(see. CH₄; III).

H₂O

1981

H₂O⁺

D₂O⁺

97:79174u Dissociative ionization of water and heavy water by electron impact. Allam, S. H.; Migahed, M. D.; El-Khodary, A. (Fac. Sci., Cairo Univ., Egypt). *Egypt. J. Phys.* 1981, 12(1), 9-16 (Eng). The ionization potentials of H₂O, H₂O⁺, D₂O⁺, and OH, the appearance potential and heat of formation of OH⁺, and the threshold for D₂O⁺ + e⁻ → OD⁺ + D + 2e⁻ were obtained in mass-spectrometric studies of the electron-impact ionization and dissociation of H₂O and D₂O. Within exptl. error, no isotope effects were obsd.

y,

(+2) ~~H₂O⁺~~ 

OH⁺ (ΔfH)
OH (y)

C.A. 1982, 97, N10

H₂O

Оттиск 12397

1981

6 Б227. Спектр поглощения водяного пара в области 0,59 мкм. Antipov A. B., Bykov A. D., Kapitanov V. A., Lopasov V. P., Makushkin Yu. S., Tolmachev V. I., Ulenikov O. N., Zuev V. E. Water-vapor absorption spectrum in the 0.59- μ m region. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 449—459 (англ.)

спектр
поглощения

Представлены результаты теор. и эксперим. исследования спектра поглощения водяного пара в области 586,9—596,6 нм. Спектр записан на диодном лазерном оптоакустич. спектрометре при комн. т-ре и давл. 930 Па с разрешением $7 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Идентифицировано 282 линии поглощения, принадлежащие полосам $4\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1 + 2\nu_3$. Теор. анализ спектра выполнен с учетом Ферми резонанса между (401) (321) и (222) и кориолисова резонанса между (401), (321) и (302), (222) колебательными состояниями и скалярных колебательно-вращательных взаимодействий и определены константы этих взаимодействий. Вычислены величины колебательно-вращательных уровней энергии для коле-

X. 1982, 19, № 6.

бательных состояний: (401) для $J=0-10$, (321) для
 $J=0-10$, (302) для $J=0-8$. В. М. Михайлов

H₂O

1981

UK chempr

/ 95: 159017u Water vapor absorption spectrum in the 0.59 μ m region. Antipov, A. B.; Bykov, A. D.; Kapitanov, V. A.; Lopasov, V. P.; Makushkin, Yu. S.; Tolmachev, V. I.; Ulenikov, O. N.; Zuev, V. E. (Inst. Atmos. Opt., 634055 Tomsk, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 89(2), 449-59 (Eng). The water-vapor absorption spectrum was measured at 586.9-596.6 nm. In the given range, 282 water-vapor absorption lines were recorded and were identified as belonging to the bands $4\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1 + 2\nu_3$. Theor. justification of the technique for interpreting the obsd. spectrum was made. The values of more vibration-rotation levels of energy were detd.: for state (401) up to $J = 10$, for state (321) up to $J = 10$, and for state (302) up to $J = 8$. The rotational and centrifugal consts. of the reduced Watson's Hamiltonian for the vibrational states (401), (321), (302), and (222) and consts. of Fermi resonance (401)-(321), (302)-(222), and Coriolis resonance between the states (401), (321), and (302), (222) were detd.

C, A. 1981, 95, N18

H₂O

Оттиск 12397 1981

4 Д533. Спектр поглощения паров воды в области 0,59 мкм. Water-vapor absorption spectrum in the 0.59- μ m region. Antipov A. B., Bykov A. D., Kapitanov V. A., Lopasov V. P., Makushkin Yu. S., Tolmachev V. I., Ulenikov O. N., Zuev V. E. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 449—459 (англ.)

В. И. М. Л.

При комнатной т-ре исследованы спектры колебательного поглощения паров воды (давление 930 Па) в области 586,9—596,6 нм. Источником света служил перестраиваемый лазер на красителе (родамиин 6Ж), работающий в непрерывном режиме, регистрация спектра осуществлялась оптико-акустич. приемником. Частота модуляции возбуждающего света составляла 66 Гц. В исследованной области зарегистрировано 282 линии поглощения, отнесенных к тонкой структуре колебательно-вращательных переходов $4\nu_1 + \nu_3$ (4, 0, 1), $3\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ (3, 2, 1) и $3\nu_1 + 2\nu_3$ (3, 0, 2). Подробно описана процедура теоретич. обработки полученных спектров.

Ф 1982, 18, № 4.

H_2O

1981

6 Б8. Метод Хартри—Фока с квадратичной сходимостью (КС—ССП). Приложение к системам с замкнутыми оболочками. Bascskay G. B. A quadratically convergent Hartree—Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems. «Chem. Phys.», 1981, 61, № 3, 385—404 (англ.)

метод
расчета

Развита процедура оптимизации орбиталей для одностермнантной волновой ф-ции приближения Хартри—Фока, обеспечивающая квадратичную сходимость. С использованием формализма конфигурац. взаимодействия выведены общие ур-ния типа ур-ний Ньютона—Рафсона для коэф. преобразования орбитального подпространства и рассмотрены частные случаи, приводящие к др. известным схемам оптимизации орбиталей. Предложен приближенный метод решения полученных ур-ний, позволяющий избежать четырехиндексного преобразования интегралов. Проанализировано соотношение между данным подходом и связанной теорией возмущений Хартри—Фока. Приведены результаты расчетов молекул H_2O , CO , $C_2H_2N^+$ и N_2 . Продемонстрирована высокая эффективность предложенной процедуры даже в простейшем ее варианте. А. Н.

(+3)

X.1982, 19, N 6.

H₂O

1981

Beleznyay F.

Физикрон.
Изотопов.

Chem. Phys. Lett.;
1981, 81, N2, 311-314.

●
(см. H₂; III)

НОМ

одиннадцатый 12815

1981

420

Bohn M.C., Gleiter R.

обзор,
теоретический.
расчетный.
линейный.
орбитальный,
геометрический.
у

Theor. chim. acta, 1981,
59 (2), 153-179.

H₂O

omruca 11654

1981

Bohme D.K., et al.

(A⁺)

J. Amer. Chem. Soc., 1981, 103
2173-75

H₂O

1981

срещно
полюс,
визам.
ноч., 93

95: 88440p Analysis of absorption spectra of water-d₂, water-d and water vapors in the 1.06 μ m region. Bykov, A. D.; Zuev, V. E.; Lopasov, V. P.; Makushkin, Yu. S.; Sinita, L. N.; Ulenikov, O. N. (Inst. Opt. Atmos., Tomsk, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1981, 258(4), 854-8 [Phys.] (Russ). The absorption spectrum at 9160-9400 cm^{-1} of a H₂O-HDO-D₂O vapor mixt. at lab. conditions contains >300 absorption lines which are assigned to the (111) and (012) bands of H₂O, (112) and (013) bands of D₂O, and (310) and (121) bands of HDO. The theor. treatment of the exptl. results included interpretation of the lines, detn. of the vibrational-rotational energies in the upper vibrational states, and detn. of rotational and centrifugal consts.

(+2)

C.A. 1981, 95, 2110

1981

 H_2O HDO D_2O спектр
поглощ.

10 Д393. Анализ спектра поглощения паров D_2O , HDO и H_2O в районе 1,06 мкм. Быков А. Д., Зуев В. Е., Лопасов В. П., Макушкин Ю. С., Синица Л. Н., Улеников О. Н. «Докл. АН СССР», 1981, 258, № 4, 854—858

В лабораторных условиях зарегистрированы и теоретически обработаны спектры поглощения паров D_2O , HDO и H_2O в области 9160—9400 cm^{-1} . Зарегистрировано более 300 линий поглощения, отнесенных к полосам (111) и (012) H_2O , (112) и (013) D_2O , (310) и (121) HDO . Проведена интерпретация полученного спектра и проделан анализ возможности решения обратной спектроскопич. задачи на основе полученных эксперим. данных. Определены вращательные и центробежные постоянные, описывающие спектр в пределах ошибок измерений. Автореферат

(+2) $\boxtimes$

Р.10.1981

H₂O

1981

Breuer Y., et al

Vi

J. chim. phys. et phys.-
chim. biol., 1981, 78,
N2, 119-125

● (see H₂; III)

H₂O

[Оттиск 1948] 1981

24 Б276. Взаимодействующие состояния (020), (100) и (001) H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. Camy-Peyret C., Fland J.-M. The interacting states (020), (100), and (001) of H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 87, № 1, 233—241 (англ.)

По эксперим. значениям энергий более 350 колебательно-вращательных уровней состояний (020), (100) и (001) молекул H₂¹⁷O и H₂¹⁸O рассчитаны вращат. и колебат. параметры этих состояний (51 параметр для каждой изотопной модификации). В каждом случае ν -диагональная часть гамильтониана представлялась в виде гамильтониана типа Уотсона. Взаимодействия типа Кориолиса и резонанса Ферми учитывались подбором соотв-щих вращательно-колебательных операторов. Из полученных параметров рассчитаны энергии вращат. уровней состояний (020), (100) и (001) и отмечено, что

д. н., в.

X. 1981, 19, № 24.

энергии $\sim 87\%$ рассчитанных уровней в пределах $15 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ совпадают с экспериментальными. Постоянные H_2^{17}O и H_2^{18}O отлично согласуются с данными для H_2^{16}O . Рассчитаны волновые функции, к-рые могут быть использованы для расчета интенсивностей линий в полосах $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 H_2^{17}O и H_2^{18}O . С. Б. Осин

$H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$ / Оттиск 12/48/1981

12 Д79. Взаимодействующие состояния (020), (100) и (001) $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$. The interacting states (020), (100), and (001) of $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$. Camy Puyret C., Flaud J.-M., Toth R. A. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 87, № 1, 233—241 (англ.)

~~Оттиск~~ М.П. На основе эксперим. результатов для 350 вращательных уровней трех колебательных состояний (020), (100) и (001) изотопов воды $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ методом наименьших квадратов определены 51 вращательная константа и константа связи для каждого изотопа. Для всех колебательных состояний гамильтониана уотсоновского типа учтены резонансы Ферми и два типа кориолисовых взаимодействий. При этом 87% эксперим. уровней воспроизводится в пределах $15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Найденные в работе волн. ф-ции могут быть использованы для вычисления интенсивностей линий $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 полос $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$. Б. Д. Ф.

ф. 1981, Л8, N 12.

H₂O

Оттиски 11542

1981

20 Б181. Положения и интенсивности линий полос $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 молекулы H₂¹⁷O. Camy-Peyret C. Flaud J.-M., Toth R.-A. Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of H₂¹⁷O. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 3, 595—604 (англ.)

Разработанным авторами методом («J. Molec. Spectrosc.», 1975, 55, 278), учитывающим вибровращательные резонансы, рассчитаны интенсивности линий колебательно-вращательных структур полос $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 молекулы H₂¹⁷O и сравнены с эксперим. интенсивностями для 280 линий. Найдены постоянные во вращательном разложении трансформированных операторов моментов перехода относительно нормальных координат ${}^1\mu_x = -0,021500 \pm 0,00030$ и ${}^3\mu_z = 0,09596 \pm 0,0012$ D. На основании этого рассчитан полный спектр полос $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 H₂¹⁷O.

Б. В. Рассадин

44.12.

X. 20. 1981

H₂O

Ominum 11542 1981

(?)

(95: 32762c Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of water-¹⁷O. Camy-Peyret, C.; Flaud, J. M.; Toth, R. A. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *Mol. Phys.* 1981, 42(3), 595-604 (Eng). The consts. involved in the rotational expansion of the transformed transition moment operators of the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁷O were detd. through a fit of 280 measured line intensities. The coeffs. $^1\mu_x$ and $^3\mu_z$ of the dipole moment with respect to normal coordinates were $^1\mu_x = -0.021500$ and $^3\mu_z = 0.09596$ D. The whole spectrum of the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁷O was calcd. from the transition moment operators.

C. A. 1981. 95 N4

$H_2^{17}O$

Оттиск 11542

1981

11 Д61. Положения и интенсивности линий в полосах $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 спектра $H_2^{17}O$. Line positions and intensities for the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of $H_2^{17}O$. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Toth R. A. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 3, 595—604 (англ.)

По опытным значениям интенсивностей 280 линий в полосах $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 спектра $H_2^{17}O$ определены численные значения колебательных переходных моментов, выраженных через коэф. разложения оператора дипольного момента по норм. координатам. Для производных дипольного момента получены значения $\mu_x = -0,021500$ ед. Дебая и $\mu_z = 0,09596$ ед. Дебая с оценками погрешностей. Полные интенсивности полос равны (в единицах $cm^{-1}/молекула \cdot cm^{-2}$) $0,717 \cdot 10^{-19}$, $0,461 \cdot 10^{-18}$ и $0,681 \cdot 10^{-17}$ при 296 К. Приводится таблица частот и интенсивностей всех линий, соответствующих значений верхнего и нижнего вращательных квантовых чисел и энергий отдельных уровней. Рассмотрено влияние изотопозамещения на интенсивности.

М. А. Ковнер

ф. 1981, 18, № 11.

H₂O

1981

7 Д393. Локальные и нормальные колебательные состояния. Модель ангармонических осцилляторов с гармоническим взаимодействием. Local and normal vibrational states: a harmonically coupled anharmonic-oscillator model. Child M. S., Lawton R. T. «Faraday Discuss. Chem. Soc.», 1981, № 71, 273—285 (англ.)

Теоретически исследована структура состояний высоких обертонов простых молекул. Нерегулярность спектров обертонов определяется взаимодействиями связей в молекуле, эти взаимодействия усиливаются при возбуждении. Показано, что существенное влияние на строение спектра оказывает конкуренция взаимодействия и ангармоничности связей. Предложена модель, включающая в себя прямое и косвенное (через третью координату) гармонич. взаимодействие ангармонич. осцилляторов. Модель применена для расчета обертонов валентных колебаний H₂O, C₂H₂, C₂D₂ и SO₂. Парамет-

расчет
структур

43

ф. 1982, 18, N 7.

ром модели является отношение константы взаимодействия и ангармоничности. Его величина мала для молекул H_2O и C_2H_2 , вследствие этого они близки по строению обертонов к «локальному пределу», и велика для C_2D_2 и SO_2 , близких к «норм. пределу». Библ. 28.
М. В. Т.

H₂O

1981

10 Б72. Локальные и нормальные колебательные состояния: модель гармонически связанных ангармонических осцилляторов. Child M. S., Lawton R. T. Local and normal vibrational states: a harmonically coupled anharmonic-oscillator model. «Faraday Discuss. Chem. Soc.», 1981, № 71, 273—285 (англ.)

Предложена модель, позволяющая объяснить нерегу-

лярную структуру сильно возбужденных обертонов и составных колебательных частот на основе представлений о квазивыврождении локальных колебаний. Два предельных случая модели соответствуют локальным и нормальным колебаниям. Модель применена к описанию колебательных состояний H₂O, C₂H₂, C₂S₂ и SO₂.

— Б. И. Жилинский

расчет
м.п.

⊠
(+3)

Х. 1982, 19, N10.

H_2O

1981

1 Д130. Расчеты электронных оже-спектров H_2O , HF и C_2H_4 с помощью полуэмпирического метода молекулярных орбиталей ХАМ/3. Calculation of Auger electron spectra of H_2O , HF and C_2H_4 with the semi-empirical HAM/3 molecular orbital method. Chong Delano P. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 82, № 3, 511—516 (англ.)

интенсивн.
электрон.

ОЖЕ - переход

ф2 

С помощью полуэмпирич. метода молекулярных орбиталей ХАМ/3 рассчитаны энергии и оценены интенсивности электронных оже-переходов в молекулах H_2O , HF и C_2H_4 . Сравнение рассчитанных оже-спектров с экспериментальными и полученными в результате неэмпирич. расчетов показывает пригодность метода ХАМ/3 для таких расчетов. Отмечается, что в случаях расчетов энергий переходов с вырожденной МО на вырожденную МО следует критически относиться к результатам, полученным по схеме ХАМ/3. А. И. Дементьев

р. 1982, 18, №1.

H₂O

1981

Chojnacki H., et al.

Acta Phys. Pol. A 1981,
A60 (5), 687-695.

у, кв. мех.
ра оіііі.



(см. N₂ ; III)

M₂O

1981

кв. сек.
расчет,
геометрия
Vi;

De Frees D. J., et al.

Inorg. chim. acta,
1981, 47, N 1, 19-23.


(см. MF; III).

H₂O(hν)

[ommua 12862] 1981,
Delabray P, et al.

гетеронукл.
спектр.
исследования

Chem. Phys. Lett;
1981, 83 (2),
250-254.

H₂O

1981

спектр в
магн. поле.

Durig J. R., et al.
Matrix Isol. Spectrosc.
Lect. and Discuss. NATO
Adv. Study Inst., Montpe-
lier, July 17-31, 1980.
Dordrecht et al., 1981, 397-
414. ●
(ver. HCl; III)

H₂O

Vi;

(1) A

H₂O⁺
(ΔH_f⁰, D₀)

ф. 1982, 18, N 8.

1981

18 Д621. ВУФ-фотоэлектронная спектроскопия неустойчивых соединений. Ч. 13. Наблюдение состояния HO₂⁺(X³A''). Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Part 13. Observation of the X³A'' state of HO₂⁺. Dyke J. M., Jonathan N. B. H., Morris A., Winter M. J. «Mol. Phys.», 1981, 44, № 5, 1059—1066 (англ.)

1) Методом фотоэлектронной спектроскопии исследовано основное состояние иона HO₂⁺. Гидропероксильный радикал HO₂ получали из перекиси водорода при взаимодействии с атомарным F. Зарегистрированная в спектре колебательная структура (1560±50 см⁻¹) приписана валентному колебанию ν₂ иона H₂O(X³A''). Полученные результаты подтверждены расчетами методом МО и сопоставлением с фотоэлектронным спектром D₂O. Уточнено значение адиабатич. потенциала ионизации HO₂ (11,35±0,01 эВ). Определены значения теплоты образования ΔH_{f(293)}(H₂O₂⁺) = 1104±4 кДж/моль и энергий диссоциации HO₂⁺: D(H—O₂)⁺ = 278,0±4,5 кДж/моль и E(HO=O)⁺ = 438,2±5,1 кДж/моль.

А. В. Головин

H₂O

геометрия

[Оммуз 12639] 1981

Зыкин М. Д., Креденцев
- 8.11.

21. Структур. хим.
1981, 22 (3), 155-157.

H_2O

1981

16 Б234 К. Параметры линий паров воды из данных измерений в микроволновой и средней инфракрасной областях. Атлас интенсивностей и положений линий $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ между 0 и 4350 cm^{-1} . Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Toth R. A. Water vapour line parameters from microwave to medium infrared: an atlas of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ line positions and intensities between 0 and 4350 cm^{-1} . Oxford e. a.; Pergamon Press, 1981. 260 pp. (Int. Tables Select. Constants, N19) (англ., фр.)

ν_i , ξ_i , ω_i —
интенсивн.

Составлен атлас интенсивностей и частот линий $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ в области частот 0— 4350 cm^{-1} на основе анализа многочисленных спектров и численных расчетов. Представлена подробная теория расчета энергетич. уровней и интенсивностей линий колебательно-вращательных переходов для молекул XY_2 типа асимм. волчка. Приведенные данные могут быть использованы в лаб. и атмосферной спектроскопии и астрофиз. исследованиях.

С. Н. Мурзин

X. 1982, 19, N 16.

H₂O

1981

Vi;

7 Д356 К. Параметры линий паров воды в интервале от микроволновой области до средней ИК-области. Атлас положений и интенсивностей линий H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O в спектральном интервале от 0 до 4350 см⁻¹. Water vapour line parameters from microwave to medium infrared: an atlas of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O and H₂¹⁸O line positions and intensities between 0 and 4350 cm⁻¹. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Toth R. A. Oxford e. a.; Pergamon Press, 1981. 260 pp. (Int: Tables Select. Constants, № 19) ISBN 0-08-026181-7 GB (англ. фр.)

ср. 1982, 18, №4.

H₂O Osmium 12732 | 1981.

Fliszar S., et al.

кв. лех,
расчет

Canad. J. Chem., 1981,
59, 1074-82

M_2O

1981

Тадеев Т. В. и др.

расшир.
до, м.н.

Ис. структур. химии,
1981, 22, N5, 36-40.

●
(см. Si_2 ; III)

$H_2O(aq)$

1981

1 Д528. Применение модели связанного волчка для анализа микроволновых спектров и длинноволнового ИК-поглощения ряда полярных жидкостей. Application of the confined rotator model for microwave and far-infrared absorption of some polar liquids. Gaiduk Vladimir I., Kalmykov Yury P. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1981, Part 2, 77, № 6, 929—946 (англ.)

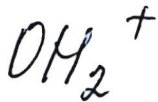
спектр

В рамках модели связанного волчка проведен теоретич. анализ микроволнового и длинноволнового ИК-спектров ряда полярных жидкостей. Показано, что либрационные и релаксационные колебания исследованных систем могут быть описаны с помощью двух величин: среднего времени τ между столкновениями молекул и полуширины потенц. ямы β . Отмечено, что с увеличением τ -ры значение 2β возрастает, тогда как величина τ уменьшается. Предположено, что ИК-полоса $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ в спектре жидкой H_2O , не имеющая аналогов в спектрах других простых молекул, соответствует почти свободному вра-

ср. 1982, 18, №1.

щательному движению малых агрегатов молекул H_2O . ИК-полоса $\sim 680 \text{ см}^{-1}$ в спектре H_2O отнесена к либрационному движению этих молекул в льдоподобной структуре. Определена величина комплексной пропускающей способности и дипольная автокорреляционная ф-ция молекул H_2O . Сделан вывод, что молекулы H_2O в жидкой фазе образуют 2 различные структуры. Библ. 50.
И. В. А.





1981

Gernnell D. S.

волеуар,
сѣрукѣ.

Nucl. Instrum. and
Meth., 1981, 191, N1-3,
425 - 431.

●
(сѣр. H_2^+ ; III)

H₂O

оттиск 12984

1981

9 Б213. Инфракрасный спектр H₂O, изолированной в матрицах CO при 10 К: Доказательство существования бифуркатных димеров. Hagen W., Tielens A. G. G. M. Infrared spectrum of H₂O matrix isolated in CO at 10 K: Evidence for bifurcated dimers. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 9, 4198—4207 (англ.)

Измерены ИК-спектры поглощения H₂O (4000—550 см⁻¹) при 10° К при помощи фурье-спектрометра. Из анализа изменений интенсивностей полос в зависимости от соотношения H₂O/CO сделан вывод, что начальная стадия самоассоциации молекул H₂O происходит с образованием бифуркатных димеров, в к-рых плоскости молекул H₂O развернуты перпендикулярно относительно друг друга.

Б. В. Рассадин

ИК спектр

Х. 1982, 19, № 9.

H₂O

ОММук 12984

1981

спектр
в матрице
CO

, 95: 194685g Infrared spectrum of water matrix isolated in carbon monoxide at 10 K: Evidence for bifurcated dimers. Hagen, W.; Tielens, A. G. G. M. (Lab. Astrophys. Group, Rijksuniv., 2300 RA Leiden, Neth.). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(9), 4198-207 (Eng). The spectrum of H₂O in a CO matrix is qual. different from that of H₂O in other matrixes. Not only are the frequency shifts of the monomeric absorptions with respect to the gas phase larger than in any other matrix, the pattern of the dimeric absorptions is also markedly different. The H₂O dimer in a CO matrix has a bifurcated structure. A no. of absorptions due to CO strongly interacting with H₂O are also reported.

C.A. 1981, 95, 422

оттиск 12984 1981

4 Д540. ИК-спектр молекул H_2O , изолированных в матрице CO при температуре 10 K: свидетельство разветвленной структуры димеров. Infrared spectrum of H_2O matrix isolated in CO at 10 K: evidence for bifurcated dimers. Hagen W., Tielens A. G. G. M. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 9, 4198—4207 (англ.)

Получены ИК-спектры ($4000\text{—}550\text{ см}^{-1}$) молекул H_2O (I), изолированных в CO-матрице при т-ре 10 K. Обсуждены вариации относит. интенсивности ИК-полос I при изменении конц-ии I в матрице. Показано, что наблюдаемые ИК-спектры димерных форм I в CO-матрице не согласуются с циклическим или линейным строением этих димеров, характерным для димеров I в матрицах Ar, N_2 и D_2 . Сделан вывод, что димеры I в CO-матрице обладают разветвленной структурой, стабилизированной посредством взаимодействий с решеткой матрицы. И. В. А. Библ. 47.



(71)

Сб. 1982, 18, № 4.



$(\text{H}_2\text{O})_2$ (Di)

H₂O

Lambeck 12842 | 1981

Hilderbrandt R. L.
et al.

Monkyl.
empyl.

J. Mol. Struct., 1981,
85, 25 - 36.

H₂O

онлайн 11882

1981

Hirao K., et al

метод
расчета,
Ei

Chem. Phys. Lett., 1981,
79, № 2, 292-298

● (see Be) III

H₂O

Оттиск 13028

1981

поверхн.
потенц.
энергии,
расчет м.п.

SO₂

7 Б39. Проверка различных схем приближения уровней колебательной энергии и сумм по состояниям трехатомных молекул: H₂O и SO₂. Isaacson Alan D., Truhlar Donald G., Seaton Kerin, Overend John. Tests of approximation schemes for vibrational energy levels and partition functions for triatomics: H₂O and SO₂. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 6, 3017—3024 (англ.)

Рассмотрены три приближенных выражения для поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для всех трех ППЭ рассчитаны колебательные уровни и суммы по состояниям. Полученные результаты сравнены с результатами прямого расчета, использующего исходную ППЭ. Наименее точным найдено приближение независимых нормальных координат. Остальные приближения приводят к удовлетворительным результатам.

В. Б. Павлов-Веревкин

X. 1982, 19, № 7.

H₂O

Оммуек 13028 1981

' 95: 157025w Tests of approximation schemes for vibrational energy levels and partition functions for triatomics: water and sulfur dioxide. Isaacson, Alan D.; Truhlar, Donald G.; Scanlon, Kerin; Overend, John (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(6), 3017-24 (Eng). Various approx. schemes are used to obtain vibrational energy levels and partition functions for H₂O and SO₂. These results are then compared with accurate quantum mech. values computed for the same original quartic force fields. The neglect of interaction force consts. in internal coordinates and the use of a Morse model to describe stretching anharmonicity are both shown to provide reasonably accurate perturbation theory energy levels and partition functions, while the neglect of interaction force consts. in normal coordinates yields much less accurate results. In addn., the method of Pitzer and Gwinn (1942) to calc. partition functions without 1st calcg. energy levels is shown to provide a good approxn. to the accurate partition functions.

колебат.
уровни.
сумма
по состоян.



C. A. 1981, 95, N 18.

H₂O

Оттиск 13028 1981

4 Д120. Проверка точности различных приближенных схем расчета уровней колебательной энергии и статистических сумм для трехатомных молекул. H₂O и SO₂. Tests of approximation schemes for vibrational energy levels and partition functions for triatomics: H₂O and SO₂. Isaacson Alan D., Truhlar Donald G., Scanlon Kerin, Overend John. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 6, 3017—3024 (англ.)

Путем сравнения с результатами точных квантовых расчетов проводится проверка точности следующих приближенных схем расчета уровней колебательной энергии и статистич. сумм для трехатомных молекул: 1) приближения сепарабельных норм. мод, учитывающего только внутримодовую ангармоничность и пренебрегающего связью норм. мод; 2) комбинированного приближения общего гармонич. поля сил и ангармонич. поля валентных сил; 3) приближения Морзе для ангармоничности продольных колебаний и пренеб-

расчет $\bar{\nu}_i$,
 $\bar{\epsilon}_i$, стат.
суммы

④ SO₂

ф. 1982, 18, № 4.

прежняя ангармоничностью деформационных колебаний и т. д. Сравнение проводится на примере молекул H_2O и SO_2 с использованием известных в литературе потенциалов взаимодействия. Найдено, что чисто гармонич. приближение приводит к заметным ошибкам: в пределах $111\text{--}479\text{ см}^{-1}$ для уровней энергии и, как следствие этого, к занижению статистич. сумм на $10\text{--}35\%$. Пренебрежение константами взаимодействия во внутренних координатах и использование потенциала Морзе для продольной ангармоничности дают заметно более точные результаты. А. А. Зембеков

H₂O

Ommuck 12772 1981.

Ishida K., et al

geomorp.,
14

Bull. Chem. Soc. Japan.
1981, 54, 967-970

1981

 H_2O O_3 CH_2 He (методика
расчета)(43) ☒

X. 1981, N 19

19 Б8. Улучшенная форма связывающего оператора.
 Ishikawa Yasuyuki. Improved construction of coupling operator. «Z. Naturforsch.», 1981, A36, № 4, 366—368 (англ.)

В рамках схемы одного гамильтониана, предложенной Адамсом («Phys. Rev.», 1969, 183, 37; «J. Chem. Phys.», 1978, 69, 1924), улучшен способ построения связывающего оператора, что позволяет достичь лучшего смешивания пар орбиталей. В то же время схема (не учитывает взаимодействия между парами, что не позволяет достичь квадратичной сходимости. В качестве примера проведены расчеты вторых 1A_1 -состояний молекул H_2O , O_3 , CH_2 и 2^1s -состояния атома He . Предложенная методика позволила достичь сходимости в этих задачах.

А. Багатурьянц

H_2O

$\gamma, D_0;$

45

ф. 1982, 18 N 2.

1981

2 Д111. Вакантные орбитали валентного типа для вычислений взаимодействия конфигураций. Valence type vacant orbitals for configuration interaction calculations. Iwata Suehiro. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 83, № 1, 134—138 (англ.)

Предложен простой метод получения вакантных орбиталей валентного типа (ВОВТ), подходящих для проведения расчетов с учетом КВ. ВОВТ конструируются в предположении, что в молекуле они могут быть приближенно выражены только через валентные орбитали атомов. Демонстрация метода проведена на молекуле CO . Проведен расчет вертикальных потенциалов ионизации H_2O , H_2S , NH_3 и C_2H_2 в различных состояниях. Вычислены потенц. кривые молекулы N_2 и иона N_2^+ в различных состояниях. Энергия диссоциации $D_e(N_2) = 9,4$ эВ при $D_e(N_2, \text{эксп.}) = 9,905$ эВ. Сравнение с результатом Роса, Тейлора и Зигбана (8,759 эВ) указывает на преимущество предлагаемой методики. Указана область наилучшего применения ВОВТ как базисных МО для молекул явного эффективного гамильтониана Иваты и Фрида (Iwata S.; Fre-

на огорог

ed K. F. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, 1071).

А. Б. Болотин

H_2S , NH_3 , C_2H_2 (g, Do)

N_2 , N_2^+ (number. spec.)

HOI
COB'

H_2O

1981

2 Д131. Решение расширенной модели Томаса—Ферми для трехатомных молекул. Solution of the extended Thomas—Fermi model for triatomic molecules. Jacob B., Dreizler R. M., Gross E. K. U. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1981, 14, № 16, 2753—2759 (англ.).

Решение электронной задачи для трехатомных молекул H_2O и SO_2 проведено в рамках расширенной модели Томаса—Ферми, в которой учитывается обменный вклад первого порядка и вклад второго порядка для кинетич. энергии. Используемая модель позволяет получить правильное поведение плотности вблизи ядер и в асимптотич. области. Результаты расчета хорошо согласуются с эксперим. данными и с теоретич. расчетами в рамках метода МО ЛКАО. Отличие от результатов, найденных с помощью простой модели Томаса—Ферми, составляет $\sim 10\%$. Е. А. Ж.

расчет



Ф. 1982, 18, №2.

$O + H_2$

Коммисс 12028 | 1981.

№ (барьер
реакции)

Jaquet P, et al.

Кв. мх. расч.
потенциал.
энергии
повышения.

Chem. Phys., 1981,
59, 373-85.



H₂O

[Osmuck 13141]

1981

Kabisch G.,

Раман.
спектр

J. Mol. Struct., 1981,
77, N 3-4, 219-226

H₂O

1981

Kidd J. F., et al.

Faraday Discuss.
Chem. Soc., 1981, N 71,
287 - 300.

pacrēēē

m. n.

●
(cu. Ar HCl ; III)

H₂O

1981

Koch S., et al.

Theor. chim. acta, 1981,

59, N 4, 387 - 411.

методы
расчета
молекулы

●
(сер. Be₂; III)

M₂O

1981

потенц.
ф-ция

Kollaman Peter A.,
et al.

Chem. Appl. At. Mol.
Electrostat. Potentials
Proc. Symp. Rel. Electrostat.
Potential Chem. 1980
(Pub. 1981), 243-55.

(coll. (H₂)₂; II).

H_2O

Оттиск 13008 1981

Энергии
вращения
уровней

6 Д354. Об энергии колебательно-вращательных уровней молекулы. Использование метода возмущений в полужесткой модели. On the rotation—vibration energy levels of a molecule. Perturbation approach to the semi-rigid model. Konarski J. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 90, № 1, 1—14 (англ.)

Получено уравнение для определения энергии колебательно-вращательных уровней молекулы, без использования условий Экарта, пригодное для описания колебаний как малой, так и большой амплитуды. Упрощенный вариант уравнения, в котором колебательно-вращательное взаимодействие рассматривается как возмущение, применен для вычисления энергии вращательных уровней молекулы H_2O в колебательных состояниях 000, 010, 100 и 011. Библи. 18.

Ф. 1982, 18, №6.

H₂O

оттиск 13008

1981

кон. Франца
уровни
вращательных

95: 177876c. On the rotation-vibration energy levels of a molecule. Perturbation approach to the semirigid model. Konarski, J. (Inst. Chem., A. Mickiewicz Univ., 60-780 Poznan, Pol.). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(1), 1-14 (Eng). A general equation for the vibrational-rotational energy of a mol. was obtained without the use of Eckart conditions. A simplified form of this equation in which coupling between rotation and vibration is treated as a perturbation was applied to the calcn. of the rotational energy levels of H₂O in the (0,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,0,0), and (0,1,1) vibrational states.

C.A. 1981, 95, 120

H₂O

1981

1 Д104. Изучение сходимости в неэмпирических расчетах ССП. A study of convergence in ab initio SCF calculations. Kozmutza C., Ozoróczy Zs. «Acta phys. Acad. sci. hung.», 1981, 51, № 1—2, 25—30 (англ.)

На основе расчетов молекул H₂O и NH₃ обсуждена сходимость метода ССП в зависимости от способа диагонализации матрицы фокнана, применяемого на каждом шаге итераций. Показано, что при вырождении МО применение метода Хаусхольдера с процедурой QR ведет к расходимости итераций, тогда как при использовании диагонализации Якоби итерационный процесс сходится.

А. И. Дементьев

М.П;

(4) X

ср. 1983, 18, №1

H₂O

1981

ab initio
program

' 95: 192733x Ab initio program for treatment of related molecules. I. Integral part. Kozmutza, Cornelia (Phys. Inst., Tech. Univ. Budapest, Budapest, Hung.). *Theor. Chim. Acta* 1981, 60(1), 53-63 (Eng). A computer program (SYCETY) for ab-initio calcs. of n -center ($n = 2, 3$, or 4), 2-electron, mol. integrals is described, which uses local symmetries to avoid redundant calcn. of integrals over spatially equiv. subsets of the basis function. The integrals are grouped in a particular way to facilitate their transfer. The program is suitable for treatment of related systems with model geometries. The computing times of different programs are compared, and the efficiency of SYCETY is demonstrated for H₂O, C₂H₆, and C₃H₈.

✓
(+1)

C. A. 1981, 95, v22.

H_2O

у

1981
5 Д373. Электрический дипольный момент H_2O в возбужденном колебательном состоянии ν_2 . Electric dipole moment of H_2O in the ν_2 excited vibrational state. Kuze Hiroaki, Amano Takayoshi, Shimizu Tadao. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 10, 4869—4872 (англ.)

Получены микроволновые штарковские спектры паров H_2O при $165^\circ C$. Калибровка электр. полей выполнена по штарковским сдвигам OCS. Изучены вращательные переходы $4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$ и $4_{2,3} \leftarrow 3_{3,0}$ молекулы H_2O в колебательном состоянии ν_2 . По величинам сдвигов определены значения дипольного момента для этих переходов. С использованием гамильтониана Уотсона и литературных данных для производных дипольного момента по колебательным координатам в найденные величины введены поправки на центробежную деформацию. Найденная величина свободного от искажений дипольного момента H_2O в состоянии ν_2 составляет 1,827 ед. Дебая. Библ. 15. М. В. Т.

ф. 1982, 18, №5.

H₂O

Оттиск 1968

1981

4 Б384. Анализ центробежного искажения чисто вращательных спектров H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. К у р ö Е. Centrifugal distortion analysis of pure rotational spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 167—174 (англ.)

М. П;

На основе специально составленной программы для определения 30 вращательных и центробежных постоянных при 400 исходных данных о спектроскопич. переходах выполнен анализ центробежного искажения в H₂¹⁶O (I), H₂¹⁷O (II) и H₂¹⁸O (III). При анализе использованы для I, II и III соотв., лит. данные о ИК-частотах 368, 282 и 282 вращательных переходов с максим. значениями квантовых чисел $J=15$, $K_a=10$. Расчеты выполнены с использованием гамильтониана в представлении Уотсона с 27 вращательными и центробежными постоянными и с операторами углового момента в степени до 12. Стандартное отклонение расчетных и эксперим. частот составляет для I, II и III соотв. $1,3 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹. Для боль-

X. 1982, 19, 44

шинства центробежных постоянных существует сильная взаимная корреляция. Вращательные постоянные для I, II и III, соответственно, равны (в см^{-1}) $A=27,8805998(2900)$, $27,6951400(4200)$ и $27,5312371(3400)$, $B=14,5216038(1400)$, $14,5216847(2100)$ и $14,5218299(1700)$, $C=9,2777032(1400)$, $9,2566257(2100)$ и $9,2380164(1700)$. При помощи полученных спектроскопич. данных рассчитаны уровни вращательной энергии I, II и III и вычислены частоты МВ-переходов в области 5—800 ГГц.

С. Н. Мурзин

H₂O

Оттиск 1968

1981

2 Д566. Анализ центробежного искажения в чисто вращательных спектрах молекул H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. Centrifugal distortion analysis of pure rotational spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. Kyro E. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 167—174 (англ.).

Составлена программа для расчета вращательных и центробежных постоянных из частот вращательных переходов на мини-ЭВМ: программа позволяет определить 30 параметров из частот 400 переходов с $J \leq 15$. Из частот более 900 вращательных переходов основного колебательного состояния в ИК-области спектры молекул H₂O с изотопами ¹⁶O, ¹⁷O и ¹⁸O, измеренных ранее на фурье-спектрометре с разрешением 0,01 см⁻¹, вычислены значения для 27 вращательных и центробежных постоянных для каждой из этих молекул. Из полученных значений постоянных вычислены частоты микроволн. переходов в диапазоне вплоть до 750 ГГц; расхождение с измеренными частотами составляет <70 МГц.

М. Р. Алиев

М. П;

ф. 1982, 18, № 2.

$H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$ О.М.М.У.К. 1981
1968

(М.А., Жеруш
уравнений)

95: 123243a Centrifugal distortion analysis of pure rotational spectra of water (oxygen-16, -oxygen-17, and -oxygen-18). Kyro, E. (Dep. Phys., Univ. Oulu, SF-90570 Oulu, Finland). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88(1), 167-74 (Eng). Centrifugal distortion analyses based entirely on high-quality IR data were carried out for the ground vibrational states of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, and $H_2^{18}O$. The values of 27 rotation and distortion consts. for each species were detd. By using these consts., it was possible to considerably improve the accuracy of the literature values for rotational energy levels at high J , esp. for $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$. The exptl. values for the energy levels were deduced from the obsd. rotational transitions constituting the fitted data.

C.A. 1981, 95, N 14.

H₂O

Common 12562 1981.

Lacy M., et al.

con.
net,
nomeris.
nobexir.
nb. mex.
paeris

Mol. Phys., 1981, 43,
(1), 47-63.

H₂O

1981

CUA. NOCM.

95: 123075x Multiple solutions in the refinement of ab initio force constants. Lacy, M. (Dep. Phys. Chem., Univ. Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, Engl. NE1 7RU). *Mol. Phys.* 1981, 42(6), 1335-43 (Eng). The existence is detd. of a double min. in the refinement of the force consts. of H₂O mols. to ab initio energies. The indeterminacy arises because of an unsatisfactory distribution of points, as defined by their mol. geometry and may be removed by further calcn. of energies at selected geometries.

C.A. 1981, 95, N14.

H₂O

1981

1 Д79. Многочисленные решения при уточнении неэмпирических силовых постоянных. Multiple solutions in the refinement of ab initio force constants. L а с у М. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 6, 1335—1343 (англ.)

Исследована задача нахождения силовых постоянных для молекулы воды по известным неэмпирич. значениям энергии. Показано, что вследствие неудовлетворительного расположения точек существуют два минимума при нахождении силового поля по методу наименьших квадратов. Изучена пригодность различных криволинейных координат для представления потенц. энергии в виде разложения. Отмечено, что наиболее удобным из использованных решений для нахождения силового поля являются валентные и деформационные координаты вида $(R - R_e)/R$ и $[\sin(\theta/2) - \sin(\theta_e/2)]/\sin(\theta_e/2)$.
Е. А. Ж.

сил. пост.

Р. 1982, 18, № 1.

H₂O

1981

14 Б194. Локальные и нормальные валентные колебательные состояния молекул H₂O. Классическое и полуклассическое рассмотрение. Lawton R. T., Child M. S. Local and normal stretching vibrational states of H₂O Classical and semiclassical considerations. «Mol. Phys.», 1981, 44, № 3, 709—723 (англ.)

спектр

Рассмотрены классич. и полуклассич. характеристики вал. кол. молекул воды на реальной потенциальной Пв в интервале энергий вплоть до порога диссоциации $E_d \approx 38\,000\text{ см}^{-1}$. Даны оценки относит. значимостей нормальных, локальных и иррегулярных движений при различных энергиях в терминах дробных фазовых площадей в соотв-щих поверхностях сечения Пуанкаре. Идентифицированы предельные значения $E_d \approx 2200\text{ см}^{-1}$ и $E_n \approx 30\,000\text{ см}^{-1}$, при к-рых становятся заметными локальные и иррегулярные движения. Разработана процедура квантовых локальных движений путем построе-

х. 1982, 19, № 14.

ния приближенного пути туннелирования от одной классически вырожденной локальной моды к другой. Обсуждены формы квантованных локальных и нормально-модовых траекторий по отношению к квантово-мех. функциям.

Резюме

ани.
облу

H₂O

оттиск 11785

1981

1 Д129. Расчеты некоторых малых молекул полупроектированным методом Хартри—Фока. Half-projected Hartree—Fock calculations on several small molecules. Lengsfeld Byron H., Phillips Donald H., Schug John C. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 9, 5174—5180 (англ.)

Выполнен анализ возможностей полупроектированного по спину метода Хартри—Фока (ПСХФ) в его двух вариантах (Cox P. A. et al. «Theor. Chim. Acta», 1976,

41, 269, 279; Koutecky J. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, 3702; 1967, 46, 2443) при определении полной энергии, поверхности потенц. энергии, энергии диссоциации малых молекул. В качестве примера определены указанные характеристики молекул H₂O, C₂, N₂, CH₂. Показано, что результаты ПСХФ во многих случаях эквивалентны данным, полученным методом многоконфигурац. взаимодействия. Расчетные данные представлены в виде табл. и графиков.

В. В. Росихин

Do, M. A.



Р. 1982, 18, 41.

H₂O

[Ommuck 17085]

1981

Lievins J., Breulet J.,
et al.

Do;

Theor. chim. acta, 1981,
60, N 4, ● 339-353.

H_2O

1981

Li Honglin, et al.

теорет.
расч.

Fenzi Kexue Xuebao
1981, 1 (2), 111-114.

●
(см. Li H; III)

H_2O

1981

5 Д122. Молекулярные электростатические потенциалы из волновых функций ВКВЛО. Molecular electrostatic potentials from PCILO wave functions. Lochmann R., Peinel G., Weller T. «Int. J. Quantum Chem.», 1981, 20, № 5, 1097—1106 (англ.).

По теории возмущений для конфигурац. взаимодействия в базисе локализованных орбиталей (ВКВЛО) в нулевом, первом и втором порядке теории возмущений рассчитаны молекулярные электростатич. потенциалы (МЭП) для H_2O , H_2CO , NH_2CHO и ряда других небольших молекул. Обнаружено, что для передачи формулы и величины потенциала достаточен учет членов нулевого порядка, хотя при учете членов 1-го и 2-го порядков величины минимумов потенциала возрастают (убывают по абс. величине) и лучше согласуются с данными неэмпирич. расчетов.

В. Л.

(+2)

ф. 1982, 18, N 5.

молекулярн.
электростатич.
потенциалы

H₂O

1981

Лузанов А.В. и др.

Терр. и экон. развитие. Химия

1981, 17, №1, 85-88.

М.П.; Эи
расчет

● (ссылка на III)

H₂O

Spacem.

atmos.

000 & 010

condens. cond.

CA. 1981, 95, N26

1981

/95: 228589w New measurements and improved calculations of self-broadening coefficients of lines in the ν_2 band of water. Mandin, J. Y.; Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C. (Lab. Phys. Mol. Opt. Atmos., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1981, 26(6), 483-94 (Eng). From Fourier transform spectra (resoln. ≈ 0.005 cm⁻¹), the self-broadening coeffs. of 16 doublet-lines, involving quasi-degenerate levels of the (000) and (010) vibrational states of water, were measured using methods previously described. For doublet-lines, it is obsd. that self-broadening is $\sim 40\%$ smaller than for other lines. This effect is well reproduced by a calcn. based on the Anderson-Tsao-Curnutte method, if one takes into account the 4 following intermol. interactions: dipole-dipole, dipole-quadrupole, quadrupole-dipole, and quadrupole-quadrupole. This improved calcn. is also used to recalc. the set of 150 previously reported self-broadening coeffs.: on the whole, the agreement between the measured and calcd. values is improved by $\sim 18\%$ as compared to the calcd. values of W. S. Benedict and L. D. Kaplan (1964) instead of 14% for the previous calcns. based only on the dipole-dipole intermol. interaction. The influence of the quadrupole moment is larger for doublet-lines than for other lines. Finally, the Anderson-Tsao-Curnutte method, taking into account the 4 intermol. interactions mentioned above, leads to relative differences between obsd. and calcd. values $< 20\%$, for 72% of the 166 measured lines.

H₂O

1981

теорет.
расчет
основного
и возбужд.
состояний

/ 96: 41199x Ab initio valence bond calculations of the total energy and some molecular properties of the water molecule in the ground state and some excited states. Menger, Govel Erol (Ohio Univ., Athens, OH USA). 1981. 158 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. 8126061. From Diss. Abstr. Int. B 1981, 42(6), 2392-3.

С.А. 1982, 96, № 6.

H₂O

1981

Mulder F., et al.

Mol. Phys., 1981, 42,
13, 629-653.

(кв. мех.
растения).

●
(ср. H₂; III).

1 H₂O

Отмечен 11540

1981

18 Б44. Аналитические потенциалы для трехатомных молекул. VIII. Двухлистная поверхность для нижних состояний $^1A'$ молекулы H₂O. Murrell J. N., Carter S., Mills I. M., Guest M. F. Analytical potentials for triatomic molecules. VIII. A two-valued surface for the lowest $^1A'$ states of H₂O. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 3, 605—627 (англ.)

потенц.
ф-ции

Методика построения потенциальных функций (ПФ) для небольших многоатомных молекул, предложенная в серии недавних работ («Molec. Phys.», 1980, 41, 567; 1975, 29, 1387), использована для получения двухлистной потенциальной поверхности (ПП) молекулы H₂O в ее основном состоянии $^1A'$ (симметрия C_{2v}). ПП состояния $^1A'$ описывается с помощью матрицы V размерностью 2×2 , диагональные элементы которой представляют ПФ, описывающие адиабатич. поверхности для двух возможных каналов распада на $H_2(a^3\Sigma_u^+) + O(^3P_u)$ и $H_2(x^1\Sigma_g^+) + O(^1D_g)$, а недиагональный элемент моделируется функцией, стремящейся к нулю, для

№ 1981 N 18

диссоциированных конфигураций типа H_2+O . ПФ подгонялись по результатам расчетов ~ 150 точек ПП для состояний $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_u$ (HOH , $D_{\infty h}$), $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ (HNO , $C_{\infty v}$) $1,2,3,4\ ^1A'(C_2)$ и $1,2\ ^1A'(C_s)$, выполненных по методу конфигурац. взаимодействия, с учетом одно- и дважды возбужденных конфигураций, полученных из многоконфигурац. исходной функции. В расчете ССП использован базис Даннинга с включением диффузных s - и p -АО. Полученные аналитич. ПФ описывают рассчитанные области ПП со среднеквадратич. погрешности $\sim 0,14$ эВ и имеют правильное физ. поведение во всей области. При замене неэмпирич. двухатомных потен-

циалов на полуэмпирич. с эксперим. энергиями диссоциации двухатомных фрагментов, погрешность для энергии диссоциации H_2O по сравнению с эксперим. уменьшается до $\sim 0,25$ ЭВ. В. Г. Закжевский

Оттиски 11540 1981

H₂O

10 Д56. Аналитические потенциалы для трехатомных молекул. VIII. Двухзначная поверхность для наименее низших состояний $^1A'$ H₂O. Analytical potentials for triatomic molecules. VIII. A two-valued surface for the lowest $^1A'$ states of H₂O. Murrell J. N., Carter S., Mills I. M., Guest M. F. «Mol. Phys.», 1981, 42, № 3, 605—627 (англ.)

Методом конфигурационного взаимодействия при использовании двухэкспонентного базиса из сгруппированных гауссовых ф-ций с включением ридберговых ф-ций проведены неэмпирич. расчеты потенц. поверхности состояний X^1A' и B^1A' молекулы воды. Расчеты выполнены для 150 различных значений межъядерных расстояний, отвечающих конфигурациям симметрии $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, C_{2v} , C_s . Результаты расчетов аппроксимированы двухзначной аналитической потенц. ф-цией с конич. пересечением. На основе построенной поверхности потенц. энергии проведено обсуждение реакции взаимодействия O(1D) с H₂($^1\Sigma_g^+$).

Е. А. Ж.

кал. лх.
расчет
потенц.
поверхн.

ф. 10. 1981

H₂O

ommun 11540 1981

Кв. мех.
факт
номери.
нобелер.

[95:30723s Analytical potentials for triatomic molecules. VIII. A two-valued surface for the lowest ¹A' states of water. Murrell, J. N.; Carter, S.; Mills, I. M.; Guest, M. F. (Sch. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, Engl. BN1 9QJ). *Mol. Phys.* 1981, 42(3), 605-27 (Eng). Ab initio calcns. were performed at ~150 points on the $\bar{X}^1A'$ and $\bar{B}^1A'$ potential energy surfaces of H₂O for structures with *D*_{∞h}, *C*_{∞v}, *C*_{2v}, and *C*_s symmetries. MOs were constructed from a double zeta plus Rydberg basis and correlation was introduced by single and double excitations from multiconfiguration states which gave the correct dissocn. behavior. A 2-valued anal. potential function was constructed to fit the ab initio results. The adiabatic surface exhibits the correct Σ/Π conical intersections for linear configurations, and singlet/triplet intersections of the O + H₂ dissocn. fragments. Agreement with expt. was improved by using empirical diat. potential curves in place of those derived from ab initio calcns.

C. A. 1981. 95. N 4

H₂O

[omnuch 11541] 1981.

Mulder F., et al.

кв. см.
расчет

Mol. Phys., 1981, 42
(3), 629-53

H₂O

1981

7 Д77. Кластерное разложение волновой функции. Расчет электронной корреляции в синглетных и триплетных возбужденных состояниях, ионных состояниях и состояниях с дополнительным электроном методами симметризованных кластеров и СК—КВ. Cluster expansion of the wave function. Electron correlations in singlet and triplet excited states, ionized states, and electron attached states by SAC and SAC—CI theories. Nakatsuji Hiroshi, Hirao Kimihiko. «Int. J. Quantum Chem.», 1981, 20, № 6, 1301—1313 (англ.)

Описана вычислительная схема методов симметризованных кластеров (СК) (для расчета электронной корреляции в основном состоянии) и СК—КВ (для расчета возбужденных состояний). В методе СК учитываются одно- и двухкратные возбуждения по отношению к хартри-фоковской волн. ф-ции, а также квадрупольные (как произведения парных) возбуждения. Приведена сводка ф-л для расчета одноэлектронных свойств с ис-

расчет
электрон.
корреляции
в синглет.
и триплет.
возбужд. сост.

Ж. 1982, 18, № 7.

пользованием матриц плотностей и переходной матрицы плотности. В качестве примеров приведены результаты расчетов ряда свойств (в том числе энергий возбужденных состояний, сил осцилляторов переходов, потенциалов ионизации и энергий сродства к электрону, дипольных и вторых моментов) молекулы воды в основном и возбужденных состояниях. В. И. Барановский



H₂O

Статус 1984

1981

5 Б337. Спектры поглощения в длинноволновой ин-

фракрасной области H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. Partridge R. H. Far-infrared absorption spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 87, № 2, 429—437 (англ.)

Измерены спектры высокого разрешения (до 0,015 см⁻¹) паров H₂¹⁶O (I), H₂¹⁷O (II) и H₂¹⁸O (III) в области 10—47 см⁻¹ ($p=1,1-10$ Торр, $l=5-13$ м). Выполнено отнесение вращательных линий на основании известных таблиц вращательных энергий; частоты линий в состояниях (000) и (010) для I и (000) для II и III, измеренные с точностью 0,0006 см⁻¹ (станд. отклонение), сравнены с данными пред. измерений. В случае II и III впервые идентифицированы переходы $I_{00} \leftarrow I_{01}$ (соотв. 21,759 и 21,588 см⁻¹) и $2_{11} \leftarrow 2_{32}$ (28,531 и 28,400 см⁻¹) в состоянии (010). Б. В. Р.

М. Н., Д.,

X. 1982, 19, №5.

H₂O

Оттиск 11964 1981

2 Д613. Спектры длинноволнового ИК-поглощения H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O. Far-infrared absorption spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O. Partridge R. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 87, № 2, 429—437 (англ.)

М.П., спектр

С помощью интерферометра исследованы спектры длинноволн. ИК-поглощения в области 10—47 см⁻¹ паров воды при давлениях 1—16 мм рт. ст. Исследованы образцы, содержащие изотопы ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O, а также монодейтерированные образцы всех трех изотопов кислорода. Измерения проведены в кювете с длиной оптического пути 1—18 м, разрешение при регистрации спектров составляло 0,015 см⁻¹. Проведена интерпретация наблюдаемых линий вращательного спектра молекул H₂O. Установлено, что часть структуры наблюдаемого спектра обусловлена вращательными переходами в возбужденном колебательном состоянии (010). Часть вращательных линий в спектре воды наблюдалась впервые. Приведены таблицы и спектры.

Ф. 1982, 18, №2.

$H_2^{16}O$

Commler

1981

$H_2^{17}O$

11967

$H_2^{18}O$

' 95: 32950n Far-infrared absorption spectra of water (oxygen-16), water (oxygen-17), and water (oxygen-18). Partridge, R. H. (Div. Electr. Sci., Natl. Phys. Lab., Teddington/Middx., Engl. TW11 0LW). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 87(2), 429-37 (Eng). The far-IR absorption spectra of $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, and $H_2^{18}O$ were obsd. between 10 and 47 cm^{-1} at resolns. up to 0.015 cm^{-1} and path lengths up to 13 m. A no. of weak absorption lines were directly obsd. for the 1st time, including some from all 3 species in the (010) vibrational state. Line positions were measured to a std. deviation of 0.0006 cm^{-1} .

U.K. copyright

nonassigned

C.A. 1981. 95 NY

DM₂

1981.

Pandey R.P., et al.

Indian J. Chem., 1981,

part II, A20, N6, 592-593.
vol. II.

● (see LiH₂; III)

H₂O

1981

97: 44699s Program for calculating anharmonic vibrations of polyatomic molecules. Pavlyuchko, A. I.; Gribov, L. A. (Inst. Geokhim. Anal. Khim. im. Vernadskogo, Moscow, USSR). Deposited Doc. 1981, VINITI 2495-81, 200 pp. (Russ). Avail. VINITI. A complex of 14 computer programs is presented for calcn. of anharmonic vibration of mols. As an example, the calcn. of anharmonic vibrations of H₂O is presented.

ангармон.
колебание,
программа
расчета

С.А. 1982, 97, №6

M_{20}

1981
Pervezichikov V. J.
et al.

кв. см.
расчёта

M (длин. волн.)

Zh. Prikl. Spektrosk.,
1981, 34 (4), 743-744.

• (см. ZIH; III).

H₂O

1981

95: 177972f Doppler-limited spectrum of high-temperature water vapor in the 3000 to 4000 cm⁻¹ region. Pine, Alan S. (Lincoln Lab., Massachusetts Inst. Technol., Lexington, MA USA). *Report* 1981, ESD-TR-80-243; Order No. AD-A096718, 85 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Gov. Rep. Announce. Index (U. S.)* 1981, 81(15), 3180. The absorption spectrum of water vapor was recorded at very high temps. (~ 1200 K) in the 3000 to 4000 cm⁻¹ region with Doppler-limited resolu. using a tunable difference-frequency laser spectrometer. This region encompasses the strong OH stretching fundamentals and the bending overtone. The higher rotational and vibrational energy levels obsd. here are expected to lead to extended theor. models of H₂O which are necessary to predict and analyze spectra from high temp. combustion processes.

Calc mp

now used.

C. A. 1981, 95, ~ 20

H₂O

1981

Pople J. A., et al.

Int. J. Quantum. Chem.,

Vi, pacuicū

1981, Quantum. Chem.

Symp. N15, 269-279.

●
(cur. NNO; III)

H₂O

[оттиск 11521]

1981.

оттиск 11644

Powles J. R.

структура
молекул
в жидкой
фазе.

Mol. Phys., 1981,
42 (4), 757-65.

H₂O

1981

3 Д445. Ab initio-изучение методом ССП — КИ изгибающего движения молекулы воды: модели жесткого, полужесткого и нежесткого изгиба для гамильтониана. Ab initio SCF—CI studies on the large amplitude bending motion of the water molecule. Rigid, semirigid, and nonrigid bender models for the Hamiltonian. Ramachandra Rao Ch. V. S. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 1, 197—213 (англ.)

Методом самосогласованного поля (ССП) с учетом конфигурационного взаимодействия проведены изучения деформационного колебания молекулы воды. Использована аппроксимация значений, вычисленных ab initio, трехпараметрическим двухъямным потенциалом, состоящим из квадратичного и лорентцовского членов. Показано, что значения вычисленных частот наиболее близки к наблюдаемым для гамильтониана, соответствующего модели полужесткого изгиба. С использованием этого гамильтониана вычисленное ab initio значение ча-

ν_i , расчет;
ССП.П.

Ф. 1982, 18, №3.

стоты изгиба ν_2 отличается от экспериментального (1595 см^{-1}) на 30 см^{-1} и высота барьера при этом составляет $12\,229 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты указывают на то, что точность вычисленных силовых констант и частот весьма критична к размеру базисного набора, а также к числу и расположению исходных точек, используемых для нахождения силового поля. Библ. 34.
Б. Д. Ф.



H₂O

1981

ν_2 , геометр.

4 Б100. Неэмпирическое изучение методом ССП-КВ деформационного движения большой амплитуды в молекуле воды: жесткая, полужесткая и нежесткая деформационные модели гамильтониана. Ramachandra Rao Ch. V. S. Ab initio SCF-CI studies on the large amplitude bending motion of the water molecule: rigid, semirigid, and nonrigid bender models for the Hamiltonian. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 1, 197—213 (англ.)
Методом ССП с послед. учетом configuraц. взаимодействия решено электронное уравнение для молекулы воды при различных валентных углах γ (НОН) от $\gamma=55^\circ$ до $\gamma=180^\circ$ при фиксированном расстоянии r^0 (О—Н) = 0,957 А. Использован двухэкспонентный базис из сгруппированных гауссовых ф-ций с включением поляризац. ф-ций. С полученным потенциалом решена колебательно-вращательная задача в рамках жесткой деформационной модели («J. Mol. Spectrosc.», 1972, 41, 310—332). Аналогичная серия электронных расчетов проведена при различных валентных углах с оптимизацией расстояний

X. 1982, 19, 44

О—Н; полученный Пт использован для нахождения колебательно-вращательных энергий в рамках полужесткой деформационно-вращательной модели («I. Mol. spectrosc.», 1977, 67, 374—385). Показано, что переход к полужесткой модели позволяет существенно улучшить согласие с экспериментом. Найденная деформационная частота ν_2 (1595 см^{-1}) отличается от эксперим. на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения решена также колебательно-вращательная задача для нежесткой модели гамильтониана с квартичным силовым полем, полученным ранее («Theor. Chim. Acta», 1978, 47, 233—248). Б. И. Жилинский

H₂O

ab initio
program

1981
95: 103740g Ab initio SCF-CI studies on the large amplitude bending motion of the water molecule: rigid, semirigid, and nonrigid bender models for the hamiltonian. Rao, C. V. S. Ramachandra (Dep. Chem., Carleton Univ., Ottawa, ON Can. K1S 5B6). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 89(1), 197-213 (Eng). SCF and CI studies were performed on the bending mode of the H₂O mol. using a double zeta plus polarization basis set. The ab initio points are fitted to a 3-parameter double min. potential consisting of a quadratic plus Lorentzian terms. The vibration-rotation energies are then evaluated using the large amplitude Hamiltonian developed by P. R. Bunker et al., (1979) at various levels of approxns. The calcd. frequencies improve significantly as one proceeds from approx. to rigid bender [P. R. Bunker and J. M. R. Stone, (1972)] to semirigid bender [P. R. Bunker and P. M. Landsberg, (1977)] Hamiltonian. Rotation bending energy levels are calcd. for $v_2 \leq 3$ and $J \leq 10$ on the basis of a nonrigid bender Hamiltonian of A. R. Hoy and P. R. Bunker (1979), using the ab initio quadratic force field of P. Henning, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierksen, and G. Strey, (1978). These results show that the accuracy of calcd. force consts. and frequencies is critically dependent not only on the size of the basis set but also on the no. and spacing of the ab initio points used to derive the force field.

C.A. 1981, 95, 112.

H_2O

ЭТ-10896

исх. данных
расчет

поиск
поверхн.

Э. В. И. Н. Н.

11 Б24. Аналитическая аппроксимация точной не-
эмпирической потенциальной поверхности H_2O для со-
стояния 1A_1 . Redmon Michael J., Schatz George C. An analytical fit to an accurate ab initio (1A_1)
potential surface of H_2O . «Chem. Phys.», 1981, 54, № 3,
365—374 (англ.)

Проведена аналитич. аппроксимация по методу Мар-
релла Пв потенциальной энергии основного состояния
 1A_1 молекулы H_2O . - Для описания участка Пв вблизи
положения равновесия использованы лит. данные по
силовому полю (вплоть до квартичных постоянных), рас-
считанные с помощью многочастичной теории возмуще-
ний. Введены усовершенствования в исходную процедуру
подбора параметров полиномов, входящих в трех-
частичную энергию взаимодействия. По построению ана-
литич. ф-ция потенциальной поверхности правильно опи-

сывает диссоциац. каналы $O(^1D) + H_2$ и $OH(^2\Pi) + H$. Кроме силовых постоянных в положении равновесия полученная ф-ция хорошо воспроизводит св-ва седловой точки, соотв-щей линейной конфигурации НОН. Проведено детальное сравнение с др. способами аналитич. аппроксимации потенциальной Пв H_2O , включая расчеты методом двухатомных фрагментов в молекулах и указаны преимущества данного подхода. Отмечено наличие колич. погрешностей при описании Пв в канале $O(^1D) + H_2$. А. В. Немухин

ammuch 10896 1981

H₂O

✓ 94: 71883s An analytical fit to an accurate ab initio (¹A₁) potential surface of water. (Redmon, Michael J.; Schatz, George C. (Chem. Phys. Group, Battelle Columbus Lab., Columbus, OH 43201-USA). *Chem. Phys.* 1981, 54(3), 365-74 (Eng). The accurate ab initio MBPT (many-body perturbation theory) quartic force field of R. J. Bartlett, et al., (1979) is fitted to an anal. function using a method developed by Sorbie and Murrell (SM) (1975). An anal. of this surface indicates that it described most properties of the H₂O mol. very accurately, including an exact fit to the MBPT force field, and very close to the correct energy difference between linear and equil. H₂O. The surface also reproduces the correct diat. potentials in all

KB. Lick,
pacer



C.A. 1981.92.1120

dissociative regions, but some aspects of it in the near asymptotic $O(^1D) + H_2$ region are not quant. described. For example, the potential seems to be too attractive at long range for $O + H_2$ encounters, although it does have the correct min. energy path geometry and correctly exhibits no barrier to O atom insertion. Comparisons of this surface with one previously developed by SM indicates generally good agreement between the 2, esp. after some of the SM parameters were cor., using a numerical differentiation algorithm to evaluate them. A surface developed by Schinke and Lester (SL) is more realistic in the $O(^1D) + H_2$ regions, but less quant. in its description of the H_2O mol. Overall, the present fit appears to be both realistic and quant. for energy displacements up to 3-4 eV from H_2O equil., and should therefore be used for spectroscopic and collision dynamics studies involving H_2O .

H_2O

1981

Rein R., et al.

Intermol. Forces. Proc.

Исследования

14th Symp. Quantum

гидроперзав.

Chem. and Biochem.,

Jerusalem, Apr. 13-16,

1981. Dordrecht e.a., 1981

49-63. (see, N H₃; III)

H₂O

1981

95: 178137z Superfluorescence from flash-pumped water vapor. Robinson, Dean W.; Lawandy, Nabil M. (Dep. Chem., Johns Hopkins Univ., Baltimore, MD 21218 USA). *Appl. Phys.*, [Part] B 1981, B 26(1), 61-6 (Eng). The observation is reported of intense amplified spontaneous emission on 15 far-IR lines from flashed pumped H₂O vapor in the 0.010-0.080 torr pressure range. A mechanism based on direct optical pumping, and collisional redistribution between resonance perturbed levels is presented.

gan. UK on
synepo-
pecis.

C.A. 1981, 95, N20.

H₂O

1981

Sana Michel.

m.g.,
u.n. Computational Theor. Org.
Chem. Proc. NATO Adv. Study
Inst., Meritor, June 29-July 13,
1980. Dordrecht e.a., 1981, 183
- 196.

(see. OM ; III)

H_2O

1981

расчет
основного
э.с. состав

9 Д116. Точное решение в рамках двухэкспонентной базисной системы электронного уравнения Шрёдингера для воды. Exact solution (within a double-zeta basis set) of the Schrödinger electronic equation for water. Saxe Paul, Schaefer Henry F., III, Handy Nicholas C. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 79, № 2, 202—204 (англ.)

Для основного электронного состояния 1A_1 молекулы воды проведен расчет полной энергии методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех конфигураций (256 473 ш), возможных в двухэкспонентном базисе гауссовых ф-ций Хузинаги—Даннинга. Проведен анализ вкладов в корреляц. энергию H_2O от различ-

ных типов конфигураций, а также выполнено сравнение полученных корреляционных поправок с поправками, найденными в результате расчетов этой молекулы методом многочастичной теории возмущений. А. Д.

ф 1981 N9

H₂O

1981

(KAPC)

/ 96: 112596n Investigation of the CARS spectrum of water vapor. Shirley, J. A.; Hall, R. J.; Eckbreth, A. C. (United Technol. Res. Cent., Hartford, CT 06108 USA). *Proc. Int. Conf. Lasers* 1980 (Pub. 1981), 214-19 (Eng). The dependence of the coherent anti-Stokes Raman (CARS) spectrum of water vapor on temp. was measured and compared with CARS spectral model calcs. to permit diagnostics of this important combustion product. Measurements were made in a CH₄-air flame at 1700 K and in a heated cell, maintained at atm. pressure and temps. between 310 and 710 K. The agreement between measured and calcd. spectra was very good. The importance of assumed Raman linewidth is crit. to the calcn. of spectral features near the band head of measured spectra.

C. A. 1982, 96, N14.

H₂O

1981

96: 26650u Oscillator strengths for lines of the $\bar{F}(0, 0, 0) - \bar{X}(0, 0, 0)$ band of water at 111.5 nanometers and the abundance of water in diffuse interstellar clouds. Smith, Peter L.; Yoshino, K.; Griesinger, H. E.; Black, J. H. (Harvard-Smithsonian Cent. Astrophys., Cambridge, MA 02138 USA). *Astrophys. J.* 1981, 250(1, Pt. 1), 166-74 (Eng). Abs. oscillator strengths (f -values) for rotational lines of the $\bar{F}(0, 0, 0) - \bar{X}(0, 0, 0)$ band of H₂O at 111.5 nm were measured with an uncertainty of $\pm 40\%$ using quant. photog. techniques. The f -value for the $1_{11} - 0_{00}$ line, the one most likely to be seen in absorption in interstellar clouds, is $(3.0 \pm 1.2) \times 10^{-2}$. This value is combined with a measured upper limit for absorption by this line in the ζ Oph cloud to show that the column d. of H₂O in the 0_{00} level is $< 5.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. This upper limit is larger than the predictions of gas-phase, chem. models of this cloud. Definite detection of H₂O in diffuse clouds at the level of this upper limit would be in conflict with models of mol. formation in shock-heated gas. The data anal. produced addnl. results: the abs. scale of the oscillator strengths for lines of the $\bar{C}(0, 0, 0) - \bar{X}(0, 0, 0)$ band of H₂O at 124 nm is reduced by 10%; the integrated absorption coeffs. for $\bar{F} - \bar{X}$ and $\bar{C} - \bar{X}$ bands were compared to calcd. and measured values and agree within the exptl. uncertainties.

f_{mn} ,

C. A. 1982, 96, 44

1981

H₂O

18 Б43. Расчеты молекул с открытыми оболочками методом СЭП. IV. Эффекты электронной корреляции в ридберговых состояниях типа B_1 H₂O. Staemmler Volker, Jaquet Ralph, Jungen Martin. CEPA calculations on open-shell molecules. IV. Electron correlation effects in B_1 Rydberg states of H₂O. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 2, 1285—1292 (англ.)

При эксперим. равновесной геометрии основного состояния рассчитаны энергии ридберговских состояний молекулы H₂O, возникающие при возбуждении электрона с орбитали $1b_1$. Использован общепринятый базис сгруппированных двухэкспонентных гауссовых орбиталей с учетом поляризац. ф-ций, дополненный ридберговскими орбиталями. Сопоставлены результаты вычислений различного уровня точности: приближения замороженного остова, метода ССП, метода конфигурац. взаимодействия в базисе парных натуральных орбиталей и в приближении связанных электронных пар (СЭП), усовершенствованном на случай систем с открытыми оболочками. Сформулированы след. выводы. Эффекты электронной корреляции играют важную, но не решающую роль для низших членов ридберговой

ридберг.
состояния;
равнов.
геометрия

X 1981N18

серии. Понижение энергии за счет аккуратного учета корреляц. вкладов не превышает 0,015 ат. ед. Орбиталь $4a_1$, к-рой часто приписывают валентный характер типа $3s$, на самом деле вносит вклады в целый ряд орбиталей серии ns . Результаты расчетов хорошо согласуются с последними эксперим. измерениями. Отличия отмечены только при интерпретации серии E . Взаимодействие ридбергова электрона с квадрупольным моментом остова приводит к отриц. квантовому дефекту орбиталей типа $3da_1$. Метод ССП предсказывает большие значения дипольного момента для ридберговских состояний H_2O . А. В. Немухин

H_2O

1981

9 Д117. Расчеты методом СЭП молекул с открытыми оболочками. IV. Эффекты электронной корреляции в ридберговских состояниях B_1 молекулы H_2O . SCRA calculations on open-shell molecules. IV. Electron correlation effects in B_1 Rydberg states of H_2O . Staemmler Volker, Jaquet Ralph, Jungen Martin. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 2, 1285—1292 (англ.)

Энергии вертикальных переходов для 10 возбужденных состояний H_2O , отвечающих ридберговым сериям с возбуждениями $1b_1 \rightarrow a_1$, рассчитаны в приближении замороженного электронного остова, методом ССП, методом конфигурац. взаимодействия на псевдонатуральных орбиталях и методом связанных электронных пар (СЭП). Получены коореляционные вклады в энергии связи, квантовые дефекты и величины синглет-триплетных расщеплений для всех рассчитанных состояний. Оценены также дипольные моменты ридберговских состояний H_2O в приближении ССП. На основе полученных данных проведено отнесение некоторых уровней в ридберговских сериях. А. Дементьев

расчет
молекулы
(у)

Ф. 1981 №9

H_2O

Оттиск 12376

1981

1 Д543. К вопросу об обертона-комбинированных спектрах молекул типа XY_2 : On the overtone—combination spectra of XY_2 molecules. Stannard Paul R., Elert Mark L., Gelbart William M. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 11, 6050—6062 (англ.)

ν_i , см⁻¹.

Теоретически рассмотрено влияние механич. и оптич. ангармоничности на интенсивности и частоты колебательных полос в ИК-спектрах поглощения молекул типа YXY . Описана процедура перехода от естественных к нормальным колебательным координатам, обсуждены возможные причины взаимодействия колебаний в рассматриваемых молекулах. Приведенные соотношения применены для расчета колебательного спектра молекул воды. При расчете использованы литературные данные о силовом поле и ф-ции дипольного момента H_2O . Рассчитанные частоты полос основного тона, обертонов и полос ряда составных колебаний приведены в таблице. Теоретич. результаты находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. Рассчитанные интенсив-

ср. 1982, 18, №1.

ности полос качественно соответствуют наблюдаемым интенсивностям. Из анализа результатов расчета сделан вывод о том, что наблюдаемые в спектре H_2O полосы составных частот и обертонов главным образом связаны с наличием оптич. аугармоничности. Библ. 24.
Н. Ф.



HQH

O'MMUCK 12346 1981

95: 32880q On the overtone-combination spectra of XY_2 molecules. Stannard, Paul R.; Elert, Mark L.; Gelbart, William M. (Dep. Chem., Univ. California, Los Angeles, CA 90024 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 74(11), 6050-62 (Eng). It is well known that overtone and combination features in the IR spectra of YXY mols. arise from several different effects: (1) anharmonicity in the individual stretch and bend motions; (2) nonlinear dependence of the electronic-ground-state dipole moment (μ) on the stretch and bend displacements (r , $\bar{r}$, and θ); and (3) coupling of stretches and bend via nonseparable terms in the many-dimensional potential energy (V). In order to unambiguously sort out these contributions it is necessary to know the r , $\bar{r}$, and θ dependence of both μ and V from which follow the vibrational eigenstates, line positions, and oscillator strengths. General criteria are discussed for separability of the nuclear potential energy with respect to stretch and bend motions. A preference for "local" vs. "normal" coordinates

u.k.chemp

M,

homered.

Дерзас

 $V(r, \theta)$

C.A. 1981. 95 N4

derives from the at. mass differences and bonding types. The IR spectrum of the HOH mol. is treated in detail, since a great deal of information is already available concerning its $V(r, \theta)$ and $\mu(r, \theta)$. The vibrational eigenstates are used to study the breakdown of separability with increasing energy. The relative intensities of neighboring overtone and combination states are compared and accounted for in terms of "elec." (μ) and vibrational (V) anharmonicity.

M₂₀

1981

Surján P. R., et al.

№

Theor. chim. acta, 1981,
59, N6, 603-607.

(see. CH₄ ; III)

H_2O
 H_2O^+

спектр,
сечение
фотоио-
низации

1981
Tabche-Fouhaile A.

Thèse doct. sci. phys.
Univ. Paris, Sud, 1981,
1981, 210 p., ill.

●
(сер. O_2^+ ; III)

1981

H_2O
 H_2O^{2+}
 H_2O^{4+}

жесткие
 связи

11 Д109. Исследование методом ППДП/2 энергий связи систем AH_2 . A CNDO/2 study of binding energies of AH_2 systems. Takahata Y., Viana L. M. «An. Acad. brasil. ciên.», 1981, 53, № 1, 91—99 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 рассчитаны энергии связи (E) для H_2O , H_2O^{2+} , H_2O^{4+} , NH_2^- , NH_2^+ , NH_2^{3+} , CH_2^{2-} , CH_2^+ , CH_2^{2+} , SH_2 (I), SH_2^{2+} , SH_2^{4+} . Используются эксперим. длины связей и валентные углы 105° . Рассчитанные E сильно занижены сравнительно с имеющимися эксперим. данными, однако хорошо линейно коррелируют с заселенностями перекрывания по Малликену для связей $A-H$. Проанализированы вклады индивидуальных МО в связывание. Обнаружено, что для гидридов атомов 2-го периода наибольший вклад ($\approx 65\%$) вносит МО $2a_1$; для I этот вклад равен 46% , что, по-видимому, объясняется ростом вклада $3d$ -АО в

✱
 (11)

ф. 1981, 18, 111.

(сеч. H_2O ; III)

связывание. МО $1t_2$ вносит вклад в 30—40%, а МО $3a_1$ — менее 10%, т. е. является почти несвязывающей. $2p_y$ и $2s$ -АО вносят вклады в 30—40%, а $2p_z$ -АО — $\approx 25\%$. В случае I $3p_g$ - и $3p_z$ -АО вносят по 30—35%, $3s$ -АО — $\approx 20\%$, $3d$ -АО — $\approx 10\%$. В. Л. Лебедев.

H₂O

1981
Van Hemert M.C., et al.

Mol. Phys., 1981, 43,
N 1, 229-250.

интересны.
мне.

в спектрах

К.Р.

(см. СМЧ ; III)

Отпуск 13052

1981

H₂O

сил. пост.,
тензор
полирующ.

Воронков Е.О., Россиянин
В.В.,

Теор. и Эксперим. хим.,
1981, 17, N5, 669-674.

H_2O

1981

9 Б204. Поведение локальной моды: модель осциллятора Морзе. Watson I. A., Henry B. R., Ross I. G. Local mode behavior: the Morse oscillator model. «Spectrochim. acta», 1981, A37, № 10, 857—865 (англ.)

Колебания валентных связей в молекулах H_2O , NH_3 и SO_2 (а также HDO и D_2O) рассмотрены с вычислительной точки зрения согласно модели, в к-рой осцилляторы связи, являющиеся осцилляторами Морзе, связаны только через, зависящий от масс атомов и угла связи член в операторе кинетич. энергии. Вычисление уровней энергии и интенсивностей по этой модели зависит от двух параметров потенциала Морзе. В. М. М.

Vi, Li

44

X. 1982, 13, N 3.

H_2O

1981

3 Д79. Свойство локальной формы колебаний. Модель осциллятора Морзе. Local mode behavior: the Morse oscillator model. Walson I. A., Henry B. R., Ross J. G. «Spectrochim. acta», 1981, A37, № 10, 857—865 (англ.)

Предложено физически корректное количеств. описание валентных колебаний в молекулах H_2O (HDO , D_2O), NH_3 и SO_2 на основе модели, в которой колебания каждой связи аппроксимируются двухпараметрич. осцилляторами Морзе. Взаимодействие между двумя осцилляторами обеспечивается членом в операторе кинетич. энергии, зависящем от массы центрального атома и угла между связями. Собств. значения колебательного гамильтониана находятся в членах базисных ф-ций, представленных в виде произведения собств. ф-ций двух осцилляторов Морзе. Результаты хорошо согласуются с деталями спектров обертонов и поэтому обеспечивают разумное понимание значений констант ангармоничности, найденных традиционными методами, основанными на разложении потенц. энергии по степеням норм. координат или полной энергии по степеням v_1 , v_3 .

расчет v_i

(+4)

HDO, D_2O, NH_3
 SO_2

сб. 1982, 18, №3

В. В. Росихин

OH₂

[omnuch 12131] 1981.

Wilson S., et al.

непрел
возмущ.
состояния
ячей
(E)

J. Phys. B: Atom.
and Mol. Phys.,
1981, 14 & 1709-17.

(see HF; III)

18 izotomov H₂O

1981

' 96: 189810k Solution of a mechanical anharmonic spectroscopic problem for nonlinear XYZ molecules. C_{2v}- and C_s-symmetry of the water molecule containing various hydrogen and oxygen isotopes. Yaroslavskaya, E. V.; Skotnikov, A. I.; Sverdlov, L. M. (USSR). *Deposited Doc.* 1981, VINITI 996-81, 23 pp. (Russ). Avail. VINITI. The direct and inverse mech. anharmonic spectroscopic problems are solved for nonlinear XYZ mols. using existing exptl. information regarding the vibrational-rotational spectra both for C_{2v} and for C_s symmetry of mols. contg. various isotopes (mol. wt. ≤ 20). An algorithm based on the vibrational-rotational interaction of H.H. Nielsen (1951) is used. Calcns. and expts. agree for 18 isotopes of H₂O.

анал.
числ. реш.,

д.н

Е.А. 1982, 96, №22

H₂O

1981

2 Д790. Электронная спектроскопия с пеннинговской ионизацией и фотоэлектронная спектроскопия молекулярных кристаллов. Ч. 2. Аммиак и вода. Penning ionization electron spectroscopy and photo-electron spectroscopy of molecular solids. II. Ammonia and water. Yenchu Andrew J., Kubota Hiroyasu, Fukuyama Tsutomu, Kondow Tamotsu, Kuchitsu Kozo. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1981, 23, № 4, 431—440 (англ.)

д.

Получены электронные спектры при пеннинговской ионизации (ЭСПИ) метастабильными атомами He* (2³S), 2¹S и HeI-фотоэлектронные спектры (ФЭС) воды (I) и аммиака (II) на Cu-подложке при t-ре 100 K. Вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) I и II равны (в эВ): ЭСПИ I—11,3, 13,3, 17,6; ФЭС I—11,0, 17,3; ЭСПИ II—10,0, 14,8; ФЭС II—9,7, 14,6. Относит. интенсивности полос 3a₁ и 1e в ЭСПИ и ФЭС сильно различаются. Относит. интенсивность полосы 3a₁ в ЭСПИ и ФЭС для конденсированной I сильно

(+1) ⊗

ф. 1982, 18, №2, NH₃

уменьшается по сравнению с газовой фазой. По мнению авторов, это свидетельствует об участии МО типа $3a_1$ в водородной связи. Библ. 29. Ч. 1 см. Electron J. «Spectrosc. Relat. Phenom.», 1981, 23, 417. Ю. В. Чижов

Отмечен 1-10-88 1981

14 Б85. Применение многоконфигурационной много-
частичной теории возмущений для расчета потенциалов
ионизации, значений сродства к электрону и энергий
возбуждения. Yamamoto Shigeyoshi, Saika A.
Application of multiconfigurational many-body pertur-
bation theory to the calculation of ionization potentials,
electron affinities and excitation energies. «Chem. Phys.
Lett.», 1981, 78, № 2, 316—322 (англ.)

Кратко рассмотрены основы формализма многокон-
фигурац. многочастичной теории возмущений (ММТВ)
для уточнения описания многоэлектронных атомных и
молек. систем в рамках приближения независимых ча-
стиц. Для иллюстрации с помощью ММТВ проведены
модельные расчеты вертикальных потенциалов иониза-
ции (ПИ), значений сродства к электрону (СЭ) и энер-
гий возбуждения (ЕВ) нек-рых переходов для молекул
 H_2O , C_2H_4 и H_2 . Одноэлектронные волновые ф-ции оп-
ределялись из неэмпирич. расчетов ССП в базисе из

(+2)



2.1981.1.14

орбиталей гауссовского типа с использованием хартри-
фоковского потенциала и равновесных геометрич. пара-
метров молекул. В кач-ве вакуумного состояния ис-
следованных систем рассматривалось основное состояние
молекул с полностью заполненными оболочками. Расчет
величин ПИ и СЭ проводился в одномерном модельном
пространстве состояний с одной дыркой в 1-м случае и
с одной частицей во 2-м. При расчетах ЕВ рассматри-
валось модельное четырехмерное пространство (включая
спиновые переменные) состояний частично-дырочных
пар. Во всех случаях при нахождении корреляц. по-
правок учитывались члены разл. ММТВ вплоть до 3-го
порядка, а также вклады от нек-рых диаграмм более
высоких порядков. Полученные результаты сопоставле-
ны лит., эксперим. и теор. данными расчетов др. мно-
гочастичными методами.

О. А. Басченко

Оттиск 11028

1981

7 Д102. Применение многоконфигурационной многочастичной теории возмущений для расчета потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергий возбуждения. Application of multiconfigurational many-body perturbation theory to the calculation of ionization potentials, electron affinities and excitation energies. Yamamoto Shigeyoshi, Saika A. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 78, № 2, 316—322 (англ.)

В рамках многоконфигурационной многочастичной теории возмущений с учетом корреляционных поправок до 3-го порядка и некоторых членов высших порядков рассчитаны потенциалы ионизации, сродство к электрону и энергии возбуждения для H_2O , C_2H_4 и H_2 .

Резюме

(+2) ☒

ср. 1981. № 7

000000 11028

1981

91: 145601x Application of multiconfigurational many-body perturbation theory to the calculation of ionization potentials, electron affinities and excitation energies. Yamamoto, Shigeyoshi; Saika, A. (Dep. Chem., Kyoto Univ., Kyoto, Japan 606). *Chem. Phys. Lett.* 1981, 78(2), 316-22 (Eng). Multiconfigurational many-body perturbation theory was used to calc. ionization potentials, electron affinities, and excitation energies. H_2O , C_2H_4 , and H_2 were studied, with correlation corrections through third order and inclusive of certain higher-order terms. Results are compared with those by other many-body theor. methods.

H_2O

C_2H_4

H_2

(Y; Ae)

(+2)



Q.A. 1981. 94618

№ 0

1981

11 Б66 Деп. Решение механической ангармонической спектроскопической задачи для нелинейных молекул. XVI. Изотопы молекулы воды симметрии C_{2v} и C_s . Ярославская Е. В., Скотников А. И., Свердлов Л. М. Редкол. «Ж. прикл. спектроскопии». Минск, 1981. 22 с., библиогр. 14 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 4 марта 1981 г., № 996-81 Деп.)

На ЭВМ типа ЕС с операц. системой на языке ФОРТРАН-IV реализован алгоритм решения обратной и прямой мех. ангармонич. спектроскопич. задач для нелинейных молекул XVZ, использующий эксперим. информацию по колебательно-вращательным спектрам для n изотопов молекулы ($n \leq 20$) симметрии C_{2v} и C_s . Алгоритм решения описан ранее (Скотников А. И., Свердлов Л. М., «Опт. и спектр.», 1976, 40, 68). Программа применена для решения указанных задач на примере 18 изотопов молекулы воды. Достигнуто хорошее согласие вычисленных и известных из эксперимента для восьми изотопов H_2O значений спектроскопич. величин. При решении обратной и прямой задач учитывались резонансы Ферми и Дарлингга — Деннисона.

Автореферат

кв. мех.
раскв,
программа

№ 1981. N 11

H₂O

Оттиск 13506 1981

расчет
поверхности
потенц.

энергии,

и



ф. 1982, 18, № 7.

7 Д'206. Поверхности потенциальной энергии для простых химических реакций, полученные полуэмпирическим методом валентных схем. ¹A'-состояния H₂O и H₂F⁺. Semiempirical valence bond potential energy surfaces for simple chemical reactions: ¹A' states of H₂O and H₂F⁺. Zembekov A. A. «Mol. Phys.», 1981, 44, № 6, 1399—1417 (англ.)

На основе простого варианта метода валентных схем проводится расчет поверхностей потенц. энергии (ППЭ) нескольких нижних ¹A' электронных состояний молекулярных систем H₂O и H₂F⁺. Метод основан на поиске электронных конфигураций, дающих основной вклад в энергию рассматриваемых состояний при различных молекулярных конфигурациях. При расчете используется ряд приближений, из которых основным является приближение атомов в молекуле Моффита, позволяющее в значительной степени исключить ошибки молекулярного расчета. вызванные неправильным расчетом

атомных энергий. Разложение матричных элементов гамильтониана по перестановкам обрывается на членах, пропорциональных четвертой степени интегралов перекрывания. Рассчитанные кривые потенц. энергии фрагментов OH , H_2 , HF , HF^+ , а также энергии нижних состояний и общее поведение ППЭ H_2O и H_2F^+ хорошо согласуются с известными экспериментальными и теоретич. данными. В терминах конфигурационного взаимодействия обсуждается поведение ППЭ этих систем, в частности, в области конич. пересечения для H_2O .

А. А. Зембеков

