

1980



СН₄

1980

12 Д464. Спектры поглощения углеводородов в области 3,39 мкм. Антипов А. Б., Сапожников В. А. «Спектроскопия атмосф. газов и распротр. оптич. волн.» Томск, 1980, 83—95

Методом оптико-акустич. спектрометрии определены значения длин волн полос поглощения ряда углеводородов в газовой фазе в области $\lambda=3,39$ мкм в схеме с He—Ne-лазером непрерывного действия с зеемановской перестройкой частоты при спектральном разрешении ± 15 МГц. В предположении, что контур полос поглощения является доплеровским, найдены длины волн поглощения метана, этана и этилена и оценены искажения контуров полос поглощения этих молекул от величины давления и типа буферного газа в смеси. Вычислены коэф. поглощения перечисленных углеводородов в области линии ИК-излучения He—Ne-лазера с $\lambda=3,39$ мкм. Определена интегр. интенсивность и положение центра линии изотопа метана $^{13}\text{CH}_4$. Сделан вывод о возможности идентификации углеводородов в газовых смесях методом фотоакустич. спектроскопии. Библ. 22. И. В. А.

спектр

поглощения

(+2)

ор. 1983, 18,
N 12

на сб.

C_2H_6, C_2H_4



1980

CH₄CD₄GeH₄

93: 104192a Some features of the rotational structure of the vibrational states ν_1 (α_1) of tetrahedral molecules. Baranov, L. Ya.; Zhilinskii, B. I.; Kozlov, D. N.; Prokhorov, A. M.; Smirnov, V. V. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1980, 79(1), 46-54 (Russ). High resolu. spectra of the vibrational states $\nu_1(\alpha_1)$ of CH₄, CD₄ and GeH₄ mols. were obtained by the coherent anti-Stokes Raman scattering technique. Some peculiarities of the rotational

structure are analyzed, and relevant theor. models are discussed in which the interaction between the ν_1 state and neighboring vibrational states are taken into account.

(Ji)

(+2) ☒

C.A. 1980. 93, 10

CH₄

1980

Aufderheide K-H., et al.

раств. в
и.н.

149th ACS Nat. Meet.
Houston, Tex., 1980. Abstr.
Pap. Washington, D.C.,
S.A., 76.

●
(в. LiH; III)

CH₄
сродство
к
протону

1980

Bohme D.K., et al,
J. Chem. Phys., 1980,
73, N 10, 4976-4986

● (coll. H₂ H⁺; III)

CH₄

Common 9738

1980

Berw J.R.; et al.

молеку.
геометр.

и.и.

J. Mol. Spectr.,
1980, 69, 87-92.

(см. CH₃Cl; III)

CH₄

Omura 9238.

1980

parabenz.
nucleosides

Binkley J. S., et al.

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

Ei;

CH₄

1980

Birnbaum G.

Proc. Int. School. Phys.

Enrico Fermi, Varenna
on Lake Como, 1978.

Course 75. Amsterdam
e.a., ● 1980, 111-145.

(see. H₂ ; III)

1980

СН₄

6 Б15. Х α -метод с самосогласованием по заряду. II. Применение к малым молекулам. Bläs R., Grodzicki M., Marathe V. R., Trautwein A. A self-consistent charge X α method II. Application to small molecules. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1980, 13, № 14, 2693—2700 (англ.)

Предложенный в сообщ. I (см. пред. реф.) полуэмпирич. метод расчета МО использован для расчета энергий ионизации, дипольных моментов, интенсивностей рентгеноэлектронных спектров (РЭС) 13 малых молекул CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂, C₂, O₂, H₂O, H₂O₂, CO, CO₂, H₂CO и H₃COH в базисе функций слейтеровского типа. При определении эффективных зарядов из матрицы порядков связей в ходе итерац. процедуры применялось разделение заселенностей перекрывания по Левдину. Для атомов H, C, O определены параметры квадратичных зависимостей энергий ионизации атомных валентных состояний, показателей базисных функций и показателей экспоненциальных функций, аппроксимиру-

Кв. иер.
расчет(+12) $\boxtimes$

X. 1981. № 6

ющих атомные электронные плотности от эффективных зарядов. Часть параметров определялась по атомным теор. и эксперим. данным, а часть — по проведенным авторами расчетам потенциалов ионизации и дипольных моментов указанных 13 молекул. Найдено, что для показателей экспонент удовлетворительна линейная аппроксимация. Для расчета интенсивностей РЭС применена аддитивная ф-ла Гелиуса с использованием эмпирич. значений атомных сечений фотоионизации. Согласно полученных результатов с экспериментом в среднем не хуже, чем для хартри-фоковских расчетов или расчетов методами псевдопотенциала или $X\alpha$. Оптимизация геометрии для молекулы H_2O привела к след. результатам: $R(O-H)=1,91$ ат. ед., $\angle HOH=105^\circ$. Исследование сходимости метода, показало, что при $l_{max}=2$ одноцентровое разложение приводит к удовлетворительным результатам. Отмечено, что для предложенного метода доступны расчеты систем, содержащих до 50 атомов и до 200 базисных орбиталей. М. Гофман

1980

СН₄кв. мех.
расчет

2 Д120. Метод $\chi\alpha$ с самосогласованием по зарядам. II. Приложения к небольшим молекулам. A self-consistent charge $\chi\alpha$ method II. Application to small molecules. Bläs R., Grodzicki M., Marathe V. R., Trautwein A. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1980, 13, № 14, 2693—2700 (англ.)

Описанным в ч. I (Grodzicki M. «J. Phys. B. Atom Molec. Phys.», 1980, 13, 2683) методом рассчитаны потенциалы ионизации, интенсивности в фотоэлектронных спектрах и дипольные моменты CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 , C_2 , O_2 , H_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , H_2CO и CH_3OH . Обнаружено, что для большинства случаев отклонения рассчитанных величин от эксперим. значений не превышают 10%, что близко по точности к данным неэмпирич. расчетов. Для H_2O хорошо воспроизводится эксперим. геометрия (длина связи 1,91 ат. ед., угол 105° , эксперим. значения 1,81 и $104,5^\circ$). Обсуждены вопросы сходимости и быстродействия. Сделан вывод о применимости метода к большим системам. В. Л.

(412) ☒

9. 1981. 12

CH₄

1980

кв. мех.
факт
г. структур.
направл.

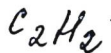
93: 245865j A self-consistent charge X α method. II. Application to small molecules. Blas, R.; Grodzicki, M.; Marathe, V. R.; Trautwein, A. (Univ. Saarlandes, 6600 Saarbruecken, 11 Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. B* 1980, 13(14), 2693-760 (Eng). The self-consistent charge-X α method (1980) is used to calc. the ionization potentials, dipole moments, XPS intensities, and equil. geometries of 13 small mols. cont'g. H, C, and O. The results show the same order of agreement with expt. as ab initio or other model potential calcns. The method is fast enough to be applied to larger systems.

(+12) ☒

ан. опух.

(13 нояб.)

C. A. 1980, 93 n 26



СН₄

6 Д361. Абсолютные значения интенсивности ИК-полос метана. Производные дипольного момента и параметры заряда связей. Absolute infrared intensities of methane. Dipole moment derivatives and bond charge parameters: Bode J. H. G., Smit W. M. A. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 2, 198—202 (англ.)

Изучены ИК-спектры (3000—800 см⁻¹) газообразного метана (I) и его дейтерированного (I-d₄) производного при давл. 20—120 мм рт. ст. Методом Вильсона — Уэллса — Пеннера — Вебера определены абс. значения интенсивностей ИК-полос I и I-d₄. Выполнен расчет абс. значений интенсивностей ИК-полос I и I-d₄ методами ab initio и ППДП. Предположено, что наблюдаемое различие эксперим. значений интенсивности ИК-полос I и I-d₄ и данных теоретич. расчета связано с погрешностями определения давления газа и оценки контура ИК-полос. В приближении линейного гармонич. осциллятора вычислены значения производных дипольного момента и параметры заряда связей I и I-d₄. Показано, что аналогичный расчет производных дипольного момента и параметров заряда связей молекул CH₃D и CD₃H с использованием средних величин этих параметров в I и I-d₄ приводит к удовлетворительному согласию теоретических и эксперим. значений абс. интенсивностей ИК-полос. Библ. 39.

И. В. А.

интенсивность
и.к. полос

Ф/1980 N 6

1980

СН₄

оттиск 12815

1981

Bohm M. P., Gleiter R.

Theor. chim. acta, 1981,

59 (2), 153 - 179.

обзор,
теорет.
расчет.
молекулы.
орбитали.
геометрия

1980

CH₄

кислород.
вращающ.
ночи.

92: 66953u Vibration-rotation energies of harmonic and combination levels in tetrahedral XY₄ molecules. Theory and extrapolation method. Champion, Jean Paul; Pierre, Gerard. (Lab. Spectron. Mol., CNRS, 21000 Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 79(2), 255-80 (Eng). A general method is presented for studying overtones and combination bands of tetrahedral XY₄ mols. By making full use of group theory, the matrix representation of the Hamiltonian restricted to any set of vibrational sublevels is easily derived from a basis of rovibrational matrixes. Explicit expressions for the reduced matrix elements are developed for all the operators of any order occurring in states for which $\sum v_i \leq 2$, including any interaction type. The parameters introduced are directly the Hamiltonian expansion coeffs. and consequently have the same phys. significance in any vibrational state. The treatment of overtones and combination bands for which the corresponding fundamentals are analyzed is considered in detail. In this case, the parameters of the ground and fundamental states remain fixed and only a few new parameters occurring specifically in the studied state need to be detd. In this way, the convergence of least-squares fits is greatly improved. The example of CH₄ is used to illustrate the efficiency of this method suitable for the direct detn. of potential consts.

C. A. 1980, 92 N 8

CH₄

problem
measured

9083
N/A

92: 101780j Vibration-rotation energies of harmonic and combination levels in tetrahedral XY₄ molecules. Analysis of the $2\nu_2$ and $\nu_2 + \nu_4$ bands of methane(carbon-12). Champion, Jean-Paul; Pierre, Gerard; Berger, Hubert; Cadot, Jean (Univ. Spectron. Mol., Equipe Rech., 21000 Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 79(2), 281-94 (Eng). The theory and the extrapolation method described in the previous paper (Champion and P., 1980) were used to analyze the $\nu_2 = 2$ and $\nu_2 + \nu_4 = 1$ levels of ¹²CH₄. In addn. to the well-known parameters of the ground, $\nu_2 = 1$, and $\nu_4 = 1$ states, the computation of energy levels involves only 6 new parameters for $2\nu_2$ and 13 for $\nu_2 + \nu_4$ up to the 4th order of approxn. These parameters were detd. from Raman and IR data. Forty-four Raman lines obsd. by H. Berger (1977) at 3060-3090 cm⁻¹ were assigned to the $2\nu_2$ band. The std. deviation obtained by fitting 39 of these transitions with the 6 corresponding parameters is 0.025 cm⁻¹. The calcd. frequencies of $\nu_2 + \nu_4$ were compared with moderate resolu. IR spectra. Totally polarized weak Raman lines obsd. by Berger at 2850-2900 cm⁻¹ were assigned to the $\nu_2 + \nu_4$ band arising through 2nd-order Coriolis interaction with the ν_1 band. A project of a comprehensive treatment of the energy levels of CH₄ between 2550 and 3650 cm⁻¹ is discussed.

Q. A. 1980.92 N/A

CH₄

14 Б260. Колебательно-вращательные энергии гармонических и составных уровней тетраэдрических XY₄ молекул. Анализ полос $2\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4$ ¹²CH₄. Champion J. P., Pierre G., Berger H., Cadot J. Vibration-rotation energies of harmonic and combination levels in tetrahedral XY₄ molecules. Analysis of the $2\nu_2$ and $\nu_2 + \nu_4$ bands of ¹²CH₄. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 281—294 (англ.)

В. М. Н.

Теория и метод экстраполяции, развитые в пред. работе (Champion J. P., Pierre G. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, 255), применены к анализу полос $2\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4$ ¹²CH₄. При анализе использованы известные данные по спектрам ИК-поглощения и КР CH₄, а также специально выполненные измерения ИК-спектра полосы $\nu_2 + \nu_4$ ¹²CH₄ в области частот 2700—2800 см⁻¹ с точностью определения частот 0,05 см⁻¹. Обработка данных выполнена с учетом кориолисова взаимодействия между состояниями $2\nu_2$, $2\nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4$, а также между $\nu_2 + \nu_4$ и ν_1 . Определена диаграмма колебательно-вращательных уровней с использованием параметров для основных колебаний, 6 новых параметров для $2\nu_2$ и 13 параметров для $\nu_2 + \nu_4$ -состояний в приближении 4-го порядка. На основе полученных данных вычислены частоты 39 переходов $2\nu_2$ полосы со стандартным отклонением 0,025 см⁻¹.

С. Н. Мурзин

№ 1980 N 14

1980

3806-114

СН₄

XIV-9083

1980

8 Д180. Колебательно-вращательная энергия обер-тонных и комбинационных уровней тетраэдрических молекул типа XY_4 . Анализ полос $2\nu_2$ и $\nu_2+\nu_4$ молекулы $^{12}CH_4$. Vibration-rotation energies of harmonic and combination levels in tetrahedral XY_4 molecules. Analysis of the $2\nu_2$ and $\nu_2+\nu_4$ bands of $^{12}CH_4$. Champion Jean-Paul, Pierre Gérard, Berger Hubert, Cadot Jean. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 281—294 (англ.)

Результаты предыдущей работы (Champion J. P., Pierre G. «J. Mol. Spectr.», 1980, 79, 255) применены для анализа тонкой структуры полосы $2\nu_2$ в спектре комб. рас. и полосы $\nu_2+\nu_4$ в ИК- и комб. спектрах молекулы $^{12}CH_4$. При анализе использованы эксперим. данные о значениях молекулярных параметров для основного колебательного состояния и для первых возбужденных состояний колебаний ν_2 и ν_4 . Из частот линий полос $2\nu_2$ и $\nu_2+\nu_4$ методом наименьших квадратов вычислены значения 6 новых параметров для $2\nu_2$ и 13 — для $\nu_2+\nu_4$. М. Р. Алиев

Ф 1980 № 8

XIV-9083

1980

CH₄проблем
результ

92: 67108j Vibration-rotation energies of harmonic and combination levels in tetrahedral XY₄ molecules. Analysis of the $2\nu_2$ and $\nu_2 + \nu_4$ bands of methane(carbon-12). Champion, Jean Paul; Pierre, Gerard; Berger, Hubert; Cadot, Jean (Lab. Spectron. Mol., CNRS, 21000 Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1980; 79(2), 281-94 (Eng). The theory and the extrapolation method described in a previous paper was used to analyze the $\nu_2 = 2$ and $\nu_2 = 1$ levels of ¹²CH₄. In addn. to the well-known parameters of the ground, $\nu_2 = 1$, and $\nu_4 = 1$ states, the computation of energy levels involves only 6 new parameters for $2\nu_2$ and 13 for $\nu_2 + \nu_4$ up to the 4th order of approxn. These parameters were detd. from Raman and IR data. Forty four Raman lines obsd. by H. Berger (1976) in the region from 3060 to 3090 cm⁻¹ were assigned to the $2\nu_2$ band. The std. deviation obtained by fitting 39 of these transitions with the 6 corresponding parameters is 0.025 cm⁻¹. The calcd. frequencies of $\nu_2 + \nu_4$ are compared with moderate resolu. IR spectra. Totally polarized weak Raman lines obsd. by B. in the region from 2850 to 2900 cm⁻¹ were assigned to the $\nu_2 + \nu_4$ band arising through a 2nd-order Coriolis interaction with the ν_1 band. A project of a comprehensive treatment of the energy levels of CH₄ between 2550 and 3650 cm⁻¹ is discussed.

P. 4 1980.02, N8

1980

CH₄NH₃H₂OH₂Sрасчет
молекул.

③ ⊠

X. 1980

N 22

22 Б30. Изогнуты ли химические связи? В какой степени изменяются орбитали связей при колебаниях ядер? Chipman Daniel M., Palke William E., Kirtman Bernard. Are bonds bent? To what extent do bond orbitals follow nuclear motions? «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 10, 3377—3383 (англ.)

Методом валентных схем (ВС) выполнены расчеты молекул CH₄, NH₃, H₂O и H₂S при различных валентных углах. Использован предложенный авторами ранее («J. Chem. Phys.», 1976 65, 2556) вариант метода, при котором не накладываются требования ортогональности и каждая пара орбиталей ВС оптимизируется отдельно для потенциала, соответствующего полю ядер и остальных электронов (с последующим самосогласованием). Расчеты проводились в двухэкспонентном базисе слеитеровских функций, дополненном функциями d-типа на центральном атоме. Найдено, что связывающие орбитали ВС на центральном атоме обычно изогнуты при равновесной геометрии, т. е. отклонены от направления хим. связей (за исключением тех случаев, когда это

противоречит требованиям симметрии как в CH_4). Результаты расчетов показывают, что при больших отклонениях от равновесных углов ориентация этих орбиталей изменяется незначительно. В то же время изменения гибридизации происходят в соответствии с качественными представлениями (коэф. гибридизации находились с учетом вкладов др. атомов при помощи разложения по сферич. гармоникам). Для инверсионных колебаний NH_3 в непосредственной близости к плоской геометрии направление орбиталей ВС азота начинает быстро изменяться и при плоской геометрии эти орбитали направлены точно на протоны. В том же базисе на основе расчета методом МО ССП вычислены локализованные МО (ЛМО) по методу Эдмистона—Рюденберга. Рассмотрение ЛМО приводит качественно к тем же выводам об устойчивости орбиталей, соответствующих хим. связям, при колебаниях ядер.

М. Гофман

(счет

CH₄ (nc)

[number 10308]

1980.

Cloutier M. J.; et al.

Raman
spectra

J. Chem. Phys., 1980, 73
(2), 673-82

Pure vibrational Raman
spectra of

CH₃N

LiLi

LiBeH

LiBH₂

LiCH₃

LiNH₂

LiOH

LiF

X. 1981 N 1

иссл. метод. предел

(+7) ☒

1 Б24. Проинтегрированное пространственное распределение электронов в молекулах: применение к простым молекулам. Collins John B., Streitwieser, Jr. Andrew. Integrated spatial electron populations in molecules: application to simple molecules. «J. Comput. Chem.», 1980, 1, № 1, 81—87 (англ.)

Рассмотрен метод анализа теор. электронного распределения в молекулах с помощью спроектированных функций электронной плотности: $P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) dy$

и $P(z) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, z) dx$. Исследована функция $P(z)$ для двух рядов молекул CH₃N и LiX (X=Li, BeH, BH₂, CH₃, NH₂, OH и F), полученная на основе волновых функций, вычисленных неэмпирич. методом МО ЛКАО ССП в базисах ОСТ—3ГФ (I), 4-31ГФ (II) и 6-31ГФ (III). При оценке зарядов q_p на атомах (группах атомов) на основе $P(z)$ полагалось, что плоскость раздела проходит через точку z_0 , в к-рой достигается минимум $P(z)$. Различия $P(z)$ для базисов I—III невелики и относятся в основном к остовным областям тяжелых атомов. Наибольшее отличие в q_i между базисами I и II составляет 0.24 для молекулы LiF, а среднее расхождение

1980

составляет 0,1. Изменения q_p при переходе от базиса II к III значительно меньше. Для сравнения проведен также малликеновский анализ заселенностей, полученные при этом заряды q_m очень сильно зависят от расчетного базиса. Исследован вопрос о дативном π -взаимодействии в LiX. Анализ $P(z)$ для верхних МО π -типа в LiF, LiOH и LiNH₂ показал, что значение $P(z)$ на атоме Li не превосходит 2% от значения для X и наблюдается лишь незначительная поляризация π -электронного распределения. Сделан вывод, что вакантные $p\pi$ -орбитали Li не принимают участия в хим. связи. Обсужден вопрос об описании ионных и ковалентных связей в терминах $P(z)$. Для всех соединений ряда LiX анализ $P(z)$ указывает на высокую степень переноса заряда, а величина $P(z_0)$ мала, что характерно для ионных соединений. Для ковалентных соединений XCH₃ перенос заряда, зависящий от электроотрицательности X, не столь велик, а величина $P(z_0)$ составляет $\sim 0,23$ е/ат. ед. (для сравнения в LiX $P(z_0) < 0,1$). Для молекулы CH₃BeH $P(z_0) \sim 0,1$ и перенос заряда составляет $\sim 0,7e$, что указывает на значительную ионность связи. Из сопоставления q_p и q_m сделан вывод о непригодности малликеновского анализа заселенностей для описания ионных связей. В случае ковалентных соединений результаты, полученные из анализа q_p и q_m , качественно согласуются между собой.

М. Гофман

1980

16 Б55. Учет конфигурационного взаимодействия по теории возмущений с использованием локализованных орбиталей. I. Теория и применение к расчету энергии. Douady J., Barone V., Ellinger Y., Subra R. Perturbative configuration interaction using localized orbitals in the indo hypothesis. I. Theory and applications to energetical problems. «Int. J. Quantum Chem.», 1980, 17, № 2, 211—233 (англ.; рез. франц., нем.)

Разработан новый вариант метода ВКВЛО с использованием валентного приближения ЧПДП для оценки матричных элементов. Получены ф-лы для вычисления всех вкладов в полную электронную энергию, к-рые получают во 2-м и 3-м порядках теории возмущений. Проведены численные расчеты равновесной геометрии, а также барьеров инверсии и внутреннего вращения для нек-рых относительно простых молекул (метан, этан, этилен, ацетилен, диацетилен, N_2 , HCN , H_2O , H_2O_2 , CO_2 , CH_2O , H_3O^+ , HF , F_2 , CH_3^- , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3CHO ,

(+18) 

CH_4
 C_2H_6
 C_2H_4
 C_2H_2
 N_2
 C_4H_2 ←
 молекул.
 geometr.

№ 1980 № 16

1,3-бутадиен, ацетилхолин). Получено хорошее колич. согласие с экспериментом. Отмечается, что использование приближения ЧПДП для оценки матричных элементов вместо ППДП приводит к улучшению согласия с экспериментом при расчете валентных углов и барьеров инверсии. Время одного расчета полной энергии молекулы ацетилхолина методом ВКВЛО с использованием приближения ЧПДП в 3 раза больше чем при использовании приближения ППДП, но в 2 раза меньше чем при расчете методом ССП МО ЛКАО в приближениях ППДП или ЧПДП. При расчете небольших молекул время расчетов полной энергии методом ВКВЛО в приближении ЧПДП почти такое же как и у расчетов методом ССП МО ЛКАО в этом же приближении.

К. Я. Бурштейн

CH₄

М.Н.

См. М.Н. 10195

1980
UD 9 Б262. Новые спектроскопические постоянные метана, определенные из микроволновых переходов в межзвездной среде. Fox K., Jennings D. E., Dang-Nhu M. New spectroscopic constants for methane derived by using microwave transitions from the interstellar medium. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 14, 1765—1767 (англ.)

На основе имеющихся лаб. данных по МВ-спектру метана, ¹²CH₄, в основном колебательном состоянии, а также с учетом измерений МВ-переходов метана в межзвездной среде вычислены новые значения спектроскопич. постоянных молекулы в основном состоянии. Расчеты выполнены для различных комбинаций МВ-данных с гамильтонианом в приближении теории возмущения шестого порядка. При использовании 7 МВ-переходов в межзвездной среде и 10 МВ-переходов из лаб. данных получены значения спектроскопич. постоянных (в гц): $\epsilon^{\circ} = -43516,429(366)$, $\rho^{\circ} = 5,56267(312)$, $\xi^{\circ} = -0,487898(316)$, $b^{\circ} = -6,693(60) \cdot 10^{-4}$, $c^{\circ} = 1,192(11) \cdot 10^{-4}$, $d^{\circ} = -2,300(63) \cdot 10^{-6}$. Полученные спектроскопич. данные в значит. степени уточняют ранее сообщавшиеся значения, основанные только на МВ- или ИК-измерениях.

С. Н. Мурзин

X. 1981 № 9

mmmk 10195

1980

CH₄

93: 83943d New spectroscopic constants for methane derived by using microwave transitions from the interstellar medium. Fox, K.; Jennings, D. E.; Dang Nhu Mai (Dep. Phys. Astron., Univ. Tennessee, Knoxville, TN 37916 USA). *J. Phys. Chem.* 1980, 84(14), 1765-7 (Eng). New spectroscopic consts. were computed for the vibronic ground state of ¹²CH₄. The calcs. utilized 2 sets of microwave transitions: 7 interstellar lines recently detected in emission from the Orion mol. cloud, and 10 lab. lines. The values $\epsilon^0 = -43516.429 \pm 0.366$, $\rho^0 = 5.56267 \pm 0.00312$, $\xi^0 = -0.487898 \pm 0.000316$, $b^0 = (-6.693 \pm 0.060) \times 10^{-4}$, $c^0 = (1.192 \pm 0.011) \times 10^{-4}$, and $d^0 = (-2.300 \pm 0.063) \times 10^{-6}$ Hz were obtained. These results are compared with earlier values of ground-state spectroscopic consts. for ¹²CH₄ deduced from either microwave or IR lab. data alone.

M.N.

CA 1980 93 28

СН₄

[отпуск 10/195]

1980

12 Д174. Новые значения спектроскопических постоянных метана, полученные с использованием частот микроволновых переходов метана в межзвездной среде. New spectroscopic constants for methane derived by using microwave transitions from the interstellar medium. Fox K., Jennings D. E., Dang-Nhu M. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 14, 1765—1767 (англ.)

Из частот линий Q-ветви чисто вращательного спектра молекулы ¹²СН₄, разрешенного за счет центробежного искажения, вычислены значения пяти постоянных: квартичного ($\sim J^4$), секстичного ($\sim J^6$) и октичного ($\sim J^8$) центробежного искажения. При расчете использованы значения частот 10 линий, измеренных методом микроволн. спектроскопии, и 7 линий, обнаруженных в спектре межзвездной среды. Полученные значения центробежных постоянных воспроизводят значения частот с точностью до 2 кГц (т. е. в пределах ошибок измерений) и согласуются с их значениями, вычисленными из одних только лабораторных данных. М. Р. Алиев

М. П.

Ф. 1980 № 12

CH₄

номер 10477

1980

сумма

по составу

93: 194555y Rotational partition function of methane.
Fox, K. (Dep. Phys. Astron., Univ. Tennessee, Knoxville, TN
37916 USA). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1980,
24(4), 347-8 (Eng). An anal. formula for the quantum-mech.
rotational partition function of tetrahedral XY₄ mols. is accurate
to better than 1% for CH₄ at temps. $T \geq 40$ K.

C. A. 1980. 93 N20

CH₄

Витисс 10677

1980

✓ 5 Д410. Анализ полосы $2\nu_3$ при 1,67 мк в спектре высокого разрешения молекулы $^{13}\text{CH}_4$. High resolution spectrum and analysis of $2\nu_3$ of $^{13}\text{CH}_4$ at 1.67 μm .

Fox K., Halsey G. W., Jennings D. E. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 213—222 (англ.)

На дифракционном спектрографе с разрешением $0,025\text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр поглощения молекулы $^{13}\text{CH}_4$ в области $5890\text{—}6070\text{ см}^{-1}$. Идентифицирована «тетраэдрическая» структура вращательных линий с $J \leq 8$ полосы обертона $2\nu_3$ (наблюдаются только линии F_2 -компоненты ангармонич. расщепления уровня с $\nu_3 = 2$). Определены значения 19 параметров, характеризующих изотропные и анизотропные колебательно-вращательные взаимодействия вплоть до 4-го порядка.

М. Р. Алиев

М. П.

Ф. 1981 N 5

CH₄

Спектр

7 Б209. Спектр высокого разрешения и анализ $2\nu_3$ полосы $^{13}\text{CH}_4$ около 1,67 мк. Fox K., Halsey G. W., Jennings D. E. High resolution spectrum and analysis of $2\nu_3$ of $^{13}\text{CH}_4$ at $1.67 \mu\text{m}^{1,2}$. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 213—222 (англ.)

На вакуумном дифракц. спектрометре в области частот 5890—6070 см^{-1} с разрешением $0,025 \text{ см}^{-1}$ измерена вращательная структура P -, Q - и R -ветвей $2\nu_3$ полосы $^{13}\text{CH}_4$. Анализ спектра выполнен с использованием ранее развитого формализма для молекул типа сферич. волчка (B. Bobin, K. Fox. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, 1771). На основе нового алгоритма впервые вычислены 19 спектроскопич. постоянных для $2\nu_3$ полосы $^{13}\text{CH}_4$ и уточнены 16 спектроскопич. постоянных для $2\nu_3$ полосы $^{12}\text{CH}_4$. Из почти 100 измеренных линий только для 13 разности между измеренными и вычисленными частотами превосходят $0,01 \text{ см}^{-1}$. Среднеквадратичное отклонение для разности частот составляет $0,0071 \text{ см}^{-1}$. Полученные данные представляют интерес для исследования св-в планетарных атмосфер и эффектов бесстолкновительного многофотонного поглощения и диссоциации.

С. Н. Мурзин

1980

Х. 1981 № 4

Х. 1981 № 4

1980

CH₄

Cammilleri 10677

✓ 93: 158424w High-resolution spectrum and analysis of $2\nu_3$ of methane (carbon-13) at 1.67 μm . Fox, K.; Halsey, G. W.; Jennings, D. E. (Dep. Phys. Astron., Univ. Tennessee, Knoxville, TN 37916 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(1), 213-22 (Eng). The $2\nu_3$ vibration-rotation overtone of $^{13}\text{CH}_4$ near 6000 cm^{-1} was recorded at 0.025- cm^{-1} resolu. and analyzed for the first time. Nineteen spectroscopic consts. were detd. with a new algorithm developed to fit simultaneously the *P*-, *Q*-, and *R*-branches of spherical-top mols. This algorithm was also used to refine the anal. of $2\nu_3$ of $^{12}\text{CH}_4$.

M. N.

C.A. 1980, 93, N16,

CH₄

оттиски 10677

1980

№ 5 Д410. Анализ полосы $2\nu_3$ при 1,67 мк в спектре высокого разрешения молекулы $^{13}\text{CH}_4$. High resolution spectrum and analysis of $2\nu_3$ of $^{13}\text{CH}_4$ at 1.67 μm .

Fox K., Halsey G. W., Jennings D. E. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 213—222 (англ.)

На дифракционном спектрографе с разрешением $0,025\text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр поглощения молекулы $^{13}\text{CH}_4$ в области $5890\text{—}6070\text{ см}^{-1}$. Идентифицирована «тетраэдрическая» структура вращательных линий с $J \leq 8$ полосы обертона $2\nu_3$ (наблюдаются только линии F_2 -компоненты ангармонич. расщепления уровня с $\nu_3 = 2$). Определены значения 19 параметров, характеризующих изотропные и анизотропные колебательно-вращательные взаимодействия вплоть до 4-го порядка.

М. Р. Алиев

М. П.

Ф. 1981 N 5

CH₄

12 Д421. Анализ полосы $\nu_2 + \nu_3$ $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$. Analysis of the $\nu_2 + \nu_3$ band of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$. Hilico J. C., Degni J., Champion J. P., Guelachvili G. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, № 2, 277—302 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра высокого разрешения получены спектры ИК-поглощения газообразного метана $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ в области 4400—4650 см⁻¹ при давл. ~1 мм рт. ст. в слое 16 м. Измерены частоты линий с точностью $3 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ и интенсивности. Выполнено отнесение линий к колебательно-вращательным переходам полосы $\nu_2 + \nu_4$. Эти данные приведены для 700 линий молекулы $^{12}\text{CH}_4$ и 532 линий $^{13}\text{CH}_4$. Использованный для анализа гамильтониан 4-го порядка содержал 40 операторов, описывающих основное состояние молекулы, состояния $\nu_2=1$, $\nu_3=1$ и их взаимодействие. Константы основного состояния при анализе заимствованы из литературы. Для $^{12}\text{CH}_4$ найдено 13 новых констант, для $^{13}\text{CH}_4$ — 18, использование этих констант позволя-

М.П. J.

ф. 1980 N 12



1980
9967
отт

ет рассчитать частоты линий с точностью $0,45 \text{ см}^{-1}$.
Отмечено сильное расхождение в измеренных и рас-
считанных интенсивностях, связанное с неучтенным в
расчете возмущением состояния $\nu_2 + \nu_4$ с рядом других.
М. Т.
Библ. 25.

CH₄

1980

24 B211. Анализ полосы $\nu_2 + \nu_3$ $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$. Hileo J. C., Degni J., Champion J. P., Guelachvili G. Analysis of the $\nu_2 + \nu_3$ Band of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, № 2, 277—302 (англ.)

С использованием фурье-спектрометра с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ измерены ИК-спектры в области полосы поглощения $\nu_2 + \nu_3$ $^{12}\text{CH}_4$ (I) и $^{13}\text{CH}_4$ (II) при комн. т-ре и давл. 0,6—1 мм в многоходовой кювете с длиной хода 16 м. Максимумы Q-ветвей полос $\nu_2 + \nu_3$ наблюдались в случае I при 4544 см^{-1} и в II — при 4534 см^{-1} . Для анализа тонкой вращательной структуры использован разработанный ранее формализм (Champion J. P., «Canad. J. Phys.», 1977, 55, 1802), включающий построение полносимм. колебательно-вращательных гамильтонианов и вычисление их матричных элементов с использованием теоремы Вигнера—Эккарта для группы T_d . Для отнесения линий P-ветви, к-рые сильно перекрывались полосой $\nu_2 + \nu_4$ использован метод

М.П.

Х. 9967

Х. 1980 № 24.

комбинац. разностей, приспособленных к случаю тетраэдрич. молекул. С использованием эксперим. значений молек. параметров основного состояния колебаний ν_2 и ν_3 получен набор энергий 700 переходов в I и 532 переходов в II, хорошо согласующийся с экспериментом (стандартное отклонение $0,047 \text{ см}^{-1}$ для I и $0,041 \text{ см}^{-1}$ для II). Методом НК получены также 13 значений новых эффективных молек. постоянных колебания $\nu_2 + \nu_3$ для I и 18 значений для II. Полученные результаты свидетельствуют о сильном возмущении колебания $\nu_2 + \nu_3$ др. колебаниями. А. Н. Курский



CH₄

$\nu_2 + \nu_3$

93: 84150e Analysis of the $\nu_2 + \nu_3$ band of methane (carbon-12) and methane (carbon-13). Hilico, J. C.; Degni, J.; Champion, J. P.; Guelachvili, G. (Lab. Spectron. Mol., CNRS, 21100 Dijon, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 81(2), 277-302 (Eng). The $\nu_2 + \nu_3$ bands of ¹²CH₄ and ¹³CH₄ at 4400-4650 cm⁻¹ were studied from spectra recorded with a high-resoln. Fourier transform spectrometer (resoln. >0.01 cm⁻¹). J. P. Champion's (1977) Hamiltonian expansion, was applied to the problem of the 2 interacting F_1 and F_2 vibrational sublevels of this type of a band. As the P branch of $\nu_2 + \nu_3$ is strongly overlapped by neighboring bands, a combination-difference method, adapted to tetrahedral XY₄ mols. was developed to help assignments of lines. A fit of 700 transitions was performed by using 13 new effective consts. for ¹²CH₄. For ¹³CH₄, 532 transitions were fit to 18 consts. The known parameters, relative to the vibrational ground state and the ν_3 state for both mols., and the ν_2 state for ¹²CH₄ were fixed throughout. Most of the perturbed levels, up to $J' = 12$, are well reproduced and the general agreement between exptl. and calcd. transitions is satisfactory with std. deviations of 0.047 cm⁻¹ (¹²CH₄) and 0.041 cm⁻¹ (¹³CH₄). The results (order of magnitude of obtained ($\nu_2 + \nu_3$) parameters and comparison of obsd. and computed intensities) indicate that the $\nu_2 + \nu_3$ band is perturbed by many other bands.

CA 1980 93 ~ 8

1980

7964 000000

CH₄

Lomnick 9337

1980

Hickliffe A. et al.

кб. сак.
расчет
м
сбвзр
с-н.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans. II, 1980, 76,
172 - 176

XIV-9505-1980

$\text{CH}_4(\nu_2 + \nu_3)$

Milice G.C., Degri G., Champion G.P.,
Guelachvili B.,

J. Mol. Spectrosc. 1980, 81(2), 277-302.

Analysis of the $\nu_2 + \nu_3$ band of CH_4 .

C.A. 1980, 93, N8, 84150e

10

CH₄

Commen 11250 / 1980.

Höller R., et al.

кв. мех.

расчет,

матр. св-ва

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

(суд. лит.; III)

СМ₄

1980

Meber H.

Theor. chim. acta, 1980,

55, N 2, 117-26

Кв. мех.
расчет
номер
мол-л



См. М₂О ; III

CH₄

1980

Mush N.S.

Mol. Phys. and Quantum

Chem. into '80's Workshop,

icb. mex.
pacruu

Wollongong, Febr., 1980. S.L.

S.A., 1/7.1 - 1/7.22. Discuss.
1/7.23 - 1/7.24.

(cur. LiH ; III)

CH₄

номер 10624 1980

Гуз К. et al.

Theor. chim. acta, 1980,
57, N2, 107-30

рецензия
и. св. св.
(14)

сер. H₂-III

CH₄

1980

Jiang Feng-Lin, et al.

молекулы,
структура,
оценка,
расчет

Tsui Hua Hsueh Pao,
1980, 1 (1), 65-72

CH₄

1980

Goffe Jonathan

Theor chim. acta 1980.
56, 13, 194-98

расшир
монитор.

св. H₂ 3 III

CH₄

отмиска 9927

1980

Kirtman B, et al.

расчет
электро-
структур

Isr. J. Chem. 1980, 139,
N 1-4, 82-7.

см. H₂O-

CH₄

1980

Krishnan R., et al

расчет
энергии
и равнов.
констр.

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

see Libl, III

CH_4

1980

Krogh-Jespersen M.B., et al

J. Am. Chem. Soc., 1980,
102(7), 2263-8.

Кв. мех.
расчет
структура

(см ВТ-4; III).

CH₄

NH₃

H₂O

HF

кв. элех,
расчет

(+3) 17

х. 1981. N 5

5 B59. Энергия релаксации орбитали для однократной и двухкратной ионизаций с валентных оболочек CH₄, NH₃, H₂O и HF. Kosugi Nobuhiro, Oht² Toshiaki, Kuroda Haruo. The orbital relaxation energy for single and double ionizations from valence shells of CH₄, NH₃, H₂O and HF. «Chem. Phys.», 1980, 50, № 3, 373—379 (англ.)

Уточняется понятие энергии релаксации орбитали, имеющее качеств. смысл энергии стабилизации, связанной с перераспределением остающихся электронов после удаления одного или нескольких электронов из молекулы. Рассмотрены случаи одно- и двухкратной ионизаций валентных оболочек. В рамках неэмпирич. метода ССП выполнены расчеты молекул изоэлектронных гидридов CH₄, NH₃, H₂O и HF. Показано, что энергия релаксации орбитали для ионизации связывающей орбитали, составляет приблизительно половину величины энергии релаксации для разрыхляющей орбитали. Энергия релаксации орбитали для двухкратной ионизации, в 2 раза выше энергии релаксации орбитали для однократной ионизации. Обсуждаются нек-рые вопросы расшифровки спектров оже-электронов многоатомных молекул.

А. И. Маергойз

1980

1980

CH₄

9 Б119. Столкновения медленных электронов с метаном: ионизация, фрагментация и резонансы. Mathur D. Collisions of slow electrons with methane: ionisation, fragmentation and resonances. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1980, 13, № 23, 4703—4716 (англ.)

С использованием монохроматизированного пучка электронов исследованы процессы столкновения электронов с молекулами метана в области малых энергий

(у)

(<25 эВ). Верхний предел для значения первого потенциала ионизации CH₄ установлен в 12,71 эВ. Измерены потенциалы ~~появления~~ в результате электронного удара фрагментов CH₃⁺, CH₂⁺ и CH⁺, с использованием к-рых определены теплоты образования, хорошо согласующиеся с данными термодинамич. исследований, за исключением теплоты образования иона CH⁺. В случае CH⁺ установлена большая обратная энергия активации, на основании чего сделано предположение о том, что образование CH⁺ в результате фрагментации метана

х. 1981 № 9

под действием электронного удара происходит по нескольким каналам. Структуры на ф-ции потенциалов появления ионов CH_4^+ , CH_3^+ и CH_2^+ , наблюдаемые в области энергий 19—22 эВ, связаны с возбужденными состояниями метана. С помощью двух независимых электронных, трансмиссионных спектрометров измерена функция прохождения электронов в метане в диапазоне электронных энергий 5—20 эВ. В этой функции наблюдается пологий минимум при энергии 7,8 эВ и резонанс при энергии 18,5 эВ, связанный, по мнению авторов, с электронной конфигурацией метана $(1a_1)_2(2a_1)(1t_2)^6(3sa_1)^2$. На ф-ции прохождения при энергии ~ 12 эВ наблюдается структура, сильно зависящая от угла падения электронного пучка относительно ориентированной молекулы. И. А. Тополь

CH₄

ВР-ХIV-9347

1980

10 Д340. Квазинепрерывная спектроскопия обращенного комбинационного рассеяния в полосе фундаментального колебания ν_1 молекул $^{13}\text{CH}_4$. Quasi-cw inverse Raman spectroscopy of the ν_1 fundamental of $^{13}\text{CH}_4$. McDowell Robin S., Patterson Chris W., Owyound Adelbert. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 2, 1071—1076 (англ.)

М.П.

Получены спектры обращенного комб. рас. газообразных молекул $^{13}\text{CH}_4$ (I) и $^{12}\text{CH}_4$ с применением методики регистрации усиления сигнала на комбинационной частоте в активной среде. В качестве пробного излучения использовано излучение одномодового лазера на красителе непрерывного действия, которое поглощалось в активной среде в течение действия импульса

99 1980 N10

лазера накачки ($\lambda=532$ нм, $\Delta t=6$ нсек, $P=10$ Мвт).
Описана методика измерения слабого поглощения на частоте ν_1 комбинационного перехода $2915,5$ см $^{-1}$ в молекулах I. Проведен анализ вращательной структуры полосы ν_1 I со значениями $J \leq 11$. Определены спектроскопич. постоянные колебания ν_1 I. Наблюдаемое смещение частоты колебания ν_1 при введении изотопа ^{13}C — ^{12}C на $1,04 \pm 0,02$ см $^{-1}$ связано с ангармоничностью колебаний и их взаимодействием по механизму резонанса Ферми с обертоном колебания ν_2 . Предположено, что различие значений вращательных постоянных молекул I и $^{12}\text{CH}_4$ обусловлено неэквивалентностью колебательно-вращательных (кориолисовых) взаимодействий между состояниями ν_1 и $\nu_2 + \nu_4$ в этих молекулах. Библ. 15. И. В. А.

СН₄

1980

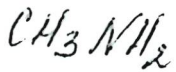
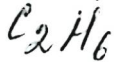
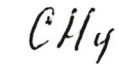
7 Д414. Об определении ангармонической части потенциальной функции метана. Макушкин Ю. С., Савельев В. Н., Улеников О. Н. «Оптика и спектроскопия», 1980, 48, № 3, 480—483

Приведены результаты оценок ангармонич. части потенц. ф-ции метана, исходя из эксперим. данных по спектрам поглощения и комб. рас. изотопных модификаций метана $^{12}\text{CH}_4$ и CD_4 .

потенци-
ф-ция

ф. 1980. №

1980



колебат.
спектр,
расчет

(71) 8

2-1980. №3

9 Б30. Применение теоретического конформационного анализа для расчета и интерпретации колебательных спектров молекул. Михайлов В. К., Шляпочников В. А. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1980, № 1, 186—189

На примере молекул метана, этана, аммиака и метиламина исследована применимость потенциальной ф-ции, основанной на мех. модели молекулы, используемой в конформац. анализе, для расчета колебательных спектров алканов и алкиламинов с единым набором параметров. Показано, что простая потенциальная ф-ция с четырьмя обычно используемыми членами разл., отвечающими отклонениям от положения равновесия длин связей, валентных и торсионных углов, а также потенциалу взаимодействий валентно несвязанных атомов, приводит к неудовлетворительным результатам. При этом были испытаны разные формы потенциала

1497
взаимодействия валентно несвязанных атомов. Для более успешного описания колебательных спектров в потенциальную функцию введены четыре дополнительных члена, что привело к расширению набора эмпирич. параметров с 8 до 12. Оптимизация наборов параметров производилась МНК. Получено хорошее согласие с эксперим. колебательными спектрами, причем результаты мало зависят от вида выражения для потенциала валентно несвязанных атомов.

Е. Г. Гальперн

CH₄

1920

Michan N, et al.

J. Mol. Spectrosc.

1920, 20, 112, 455-58.

изомонир.
справоч
справ
мнение. новое

суд. H₂O; III

1980

CH₄
CD₄

12 Б236. Оптическое возбуждение вращательного перехода метана в матрице конденсированных редких газов. Nanba Takao, Sagara Minoru, Ikezawa Mikihiro. Optical excitation of the rotational transition of methane in condensed rare gas matrices. «J. Phys. Soc. Jap.», 1980, 48, № 1, 228—234 (англ.)

На ИК-спектрофотометре в области частот от 20 до 120 см⁻¹ со спектральным разрешением лучше, чем 2 см⁻¹ измерены спектры поглощения метанов CH₄ и CD₄

И.к. спектр
в матрице

2. 1980. N12

в матрицах конденсированных Хе, Кг и Аг при t -ре 6 К. В системе $\text{CH}_4\text{—Хе}$ наблюдается отчетливый максимум поглощения при $47,6\text{ см}^{-1}$. В спектре системы $\text{CD}_4\text{—Хе}$ максимум поглощения смещен из-за изотопич. эффекта и расположен около $21,8\text{ см}^{-1}$. В Кг-матрице соотв-щие полосы найдены при $44,2$ и $18,4\text{ см}^{-1}$, и в Аг-матрице — при $45,5$ и $18,5\text{ см}^{-1}$. Отношение интенсивностей полос двух изотопов во всех трех матрицах составляет приблизительно $2:1$, что согласуется с отношением вращательных постоянных для свободных изотопич. молекул. Наблюдающиеся полосы поглощения отнесены к вращательным переходам метана в конденс. матрицы. В матрицах Хе, Аг и Кг найдены также дополнительные максимумы поглощения, к-рые также отнесены к вращательным переходам метана. Частоты полос сопоставлены с вычисленными на основе существующих теорий. Для Хе-матрицы согласие между экспериментом и расчетом удовлетворительное.

С. Н. Мурзин

оттиски 11184

1980

9 Д74. Применение модели эффективных зарядов ядер для предсказания валентных силовых постоянных тетраэдрических молекул типа XY_4 . Ч. III. The application of an effective nuclear charge model to the prediction of valence force constants in tetrahedral XY_4 molecules. III. Ohwada Ken. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 11, 5459—5463 (англ.)

Модель эффективных зарядов ядер, развитая ранее для двухатомных молекул, применена к тетраэдрич. молекулам типа XL_4 . Силовые постоянные молекулы XY_4 выражены через эффективные заряды ядер X и Y , которые предполагаются равными эффективным зарядам этих ядер в двухатомной молекуле XY . Эти выражения применены к молекулам CX_4 и SiX_4 с $X = H, F, Cl, Br, I$. Полученные таким образом значения силовых постоянных удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Ч. II см. Ohwada K. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, 3663.

М. Р. Алиев

$C H_4$
 $C F_4$
 $C Cl_4$
 $C Br_4$
 $C I_4$

Ссыл. комм.

(+3) 
 ф. 1981 N 9

$Si I_4$

$Si H_4, Si F_4, Si Cl_4, Si Br_4$

CH₄

14 B73. Применение модели эффективных ядерных зарядов к предсказанию валентных силовых постоянных тетраэдрических молекул XY₄. III. Ohwada Ken. The application of an effective nuclear charge model to the prediction of valence force constants in tetrahedral XY₄ molecules. III. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 11, 5459—5463 (англ.)

Развита в пред. работе («J. Chem. Phys.» 1980, 72, 1) модель эффективных ядерных зарядов применена к расчету силовых постоянных тетраэдрич. молекул. Модель основана на определении эффективных ядерных зарядов для атомов из выражений для силовых постоянных гомоядерных двухатомных молекул, полученных с помощью 2-го порядка теории возмущений. Предложенный подход применен к расчету валентных силовых постоянных CH₄, CF₄, CBr₄, CCl₄, CJ₄, SiH₄, SiF₄, SiCl₄, SiBr₄, SiJ₄. Проведено их сравнение с эксперим. результатами. Для большинства изученных молекул теор. и эксперим. результаты согласуются удовлетворительно. В качестве основных источников ошибок указаны: приближенный характер разл. потенциала в ряд; плохая переносимость эффективных ядерных зарядов; неопределенность в силовых постоянных, определенных по эксперим. данным. Б. И. Жилинский

ссыл. не вст.

(+9) ☒

ж. 1981. № 14

1980
4811
Жилинский

CH₄

оттиски 10091

1980

3 Б218. Одновременный расширенный анализ полос ν_2 и ν_4 $^{12}\text{CH}_4$. Pierre C., Pierre G., Champion J. P., Lutz B. L. Extension de l'analyse simultanée des bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$. «J. Phys. Lett.» (France), 1980, 41, № 14, 319—323 (франц.; рез. англ.)

Измерены с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектры газ. метана в области $1120\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$, захватывающей колебания ν_2 и ν_4 . В спектрах идентифицированы 973 перехода (частоты будут опубликованы позднее), относящиеся к ветвям колебательно-вращательной структуры ν_2 и ν_4 (от P20 до R18). Эксперим. частоты описываются с точностью $\pm 0,017 \text{ см}^{-1}$ гамильтонианом 3-го порядка для диагональных и перекрестных членов (всего 16).

Б. Р. Гассадин

м.п.; Л.

X. 1981/13

Оттиски 10091

1980

СН₄

1 Д395. Развитие одновременного анализа полос ν_2 и ν_4 $^{12}\text{CH}_4$. Extension de l'analyse simultanée des bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$. Pierre C., Pierre G., Champion J. P., Lutz B. L. «J. phys. Lett.» (France), 1980, 41, № 14, 319—323 (франц.; рез. англ.)

Выполнен анализ спектров ИК-поглощения газообразного метана $^{13}\text{CH}_4$, полученных в области 1120—1800 см^{-1} с разрешением 0,05 см^{-1} при содержании метана от 0,765 до 15,5 $\text{см} \cdot \text{атм}$. Выполнено отнесение 800 колебательно-вращательных линий к переходам с $J \leq 19$ полос ν_2 и ν_4 . Определение частот для столь высоких J позволило определить константы 3-го порядка взаимодействий уровней $\nu_2=1$, $\nu_4=1$. Несмотря на ограничение гамильтониана членами 3-го порядка, диагональными по этим состояниям, среднеквадратичное отклонение рассчитанных частот от экспериментальных составляет 0,017 см^{-1} и может быть улучшено включением диагональных членов 4-го порядка. Приведены молекулярные постоянные $^{12}\text{CH}_4$ в возбужденных состояниях ν_2 и ν_4 . Константа кориолисова взаимодействия, найденная из спектров, превышает рассчитанную по силовому полю. Библ. 17.

М. Т.

Д. И. М. И.

Ф. 1981 N 1

CH₄

ommuck 10091

1980

(ν_2, ν_4)

93: 104125f Extension of the simultaneous analysis of the ν_2 and ν_4 bands of methane (carbon-12). Pierre, C.; Pierre, G.; Champion, J. P.; Lutz, B. L. (Lab. Spectron. Mol., Fac. Sci., 21100 Dijon, Fr.). *J. Phys., Lett. (Orsay, Fr.)* 1980, 41(14), 319-23 (Fr). A new simultaneous anal. of the ν_2 and ν_4 bands of ¹²CH₄ was carried out from IR spectra recorded with a resolu. of 0.05 cm⁻¹. Over 900 transitions were assigned to these 2 bands from P20 to R18. They were fitted using a 3rd order Hamiltonian for diagonal terms as well as for off-diagonal terms. This model involves only 16 adjustable parameters which were all detd. with an accuracy of the order of 1%. The std. deviation of the fit is 17 mK.

C. A. 1980. 93 v 10

СН₄

оттиск 10424

1980

4 Д418. Область спектра полосы $3\nu_3$ — метана. The region of the $3\nu_3$ band of methane. Pierre Gérard, Wilco Jean-Claude, De Bergh Catherine, Maillard Jean-Pierre «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 82, № 2, 379—393 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр поглощения молекулы метана вблизи 9000 см^{-1} при T -рах 295 и 149°K . Идентификация линий по значениям вращательного квантового числа выполнена по температурной зависимости относит. интенсивности линий; всего идентифицировано около 100 линий тонкой структуры с $J \leq 10$ P- и Q-ветвей полосы $3\nu_3$ (9046 см^{-1}). Показано, что наблюдаемые линии относятся к подполосе ангармонич. расщепления с $l_3=3$ и $C_v=F_2$. Обнаружены также слабые полосы с центрами при 9018 и 9049 см^{-1} ; первая из них отнесена к составному тону $2\nu_2+2\nu_3$. Определены значения колебательно-вращательных постоянных для полосы $3\nu_3$.

М. Р. Алиев

м.п.; 2.

Ф. 1981 № 4

1980

СН₄

оттиски 10424

6 Б239. Область полосы $3\nu_3$ метана. Pierre G., Hilico J., de Bergh C., Maillard J.-P. The region of the $3\nu_3$ band of methane. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 82, № 2, 379—393 (англ.)

М. П.

На фурье-спектрометре с использованием многоходовой охлаждаемой кюветы измерен в области частот 9000—9180 см^{-1} с разрешением около 0,015 см^{-1} ИК-спектр метана. Спектр записан при 2 т-рах 295 и 149° К. В результате анализа вращательной структуры спектра 45 линий отнесено к $3\nu_3$ полосе. Теор. обработка спектра выполнена с учетом кориолисова взаимодействия и ангармонизма потенциальной функции. Уточненный анализ позволил идентифицировать верхнее состояние колебательного периода как подуровня $3\nu_3$ с $l_3=3$. Для полосы определены девять эффективных параметров, нулевая частота полосы равна $\nu=9045,92(2)$ см^{-1} и вращательная постоянная равна $B=5,134(2)$ см^{-1} .

С. Н. Мурзин

2.1981. N6

СН₄

оттиски 9535

1980

И.и.м.

10 Д177. Разностные полосы тетраэдрических молекул. Применение: горячие полосы $2\nu_4 - \nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ спектра $^{12}\text{CH}_4$. Les bandes de différence des molécules tétraédriques. Application: les bandes chaudes $2\nu_4 - \nu_4$ et $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ de $^{12}\text{CH}_4$. Pierre C., Pierre G., Champion J. P., Fontanella J. C., Delplanque M. «J. phys.» (France), 1980, 41, № 5, 393—402 (франц.; рез. англ.)

Операторы компонент дипольного момента тетраэдрич. молекулы в молекулярной и лабор. системах координат связаны между собой с помощью тензоров, заданных в группе вращения $O(3)$ и в группе T_d . Вычисление матричных элементов этих операторов выполнено на основании теоремы Вигнера — Эккарта и использовано

139-114-9484-118-661

Ф 1980 №10

для получения ф-л, определяющих интенсивности и правила отбора в горячих полосах $2\nu_4 - \nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ ИК-спектра метана. Из ф-л следует, что отношение интенсивностей линий $2\nu_4 - \nu_4$ и $\nu_4 - \nu_0$ равно $5 \cdot 10^{-3}$, и линий $^{13}\text{CH}_4$ и $^{12}\text{CH}_4 - 11 \cdot 10^{-3}$. Приводятся численные значения рассчитанных частот и относительных интенсивностей 585 линий полос $2\nu_4 - \nu_4$ и $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$. Все линии отнесены к наборам квантовых чисел, а рассчитанные частоты очень близки к измеренным в ИК-спектре метана в области $1216 - 1355 \text{ см}^{-1}$ для 295 линий. Определены молекулярные параметры в состоянии $\nu_4 = 2, l_4 = 0$, с которыми воспроизведен спектр комб. рас. метана в области $2560 - 2640 \text{ см}^{-1}$ ($2\nu_4$). М. А. Ковнер

CH₄

1980

Restelli G. et al

V_i

J. Mol. Struct. 1980, 60,
13-18

Cu⁺ NH₃ ; III

CH₄

1980

Sakini V.E., et al

рацем
мезокре Chem. Phys. Lett., 1980,
69, №3, 514-516.

(см CaM₄; III)

CH₄

[ommica 9929] 1980

Shelton D.P., et al.

молекуляр.
спектр

Mol. Phys., 1980, 40
(2), 299 - 308

CH₄

1980

Singh A.N., et al

paper
(Ei)

Chem. Phys., 1980, 49,
N₂, 267-77.



(see H₂O) III

CH₄

Lommu 9702

1980.

Spielermann M.
etal.

раск
интересн.
di, ползущ.
м

Theor. chim. акт,
1980, 54, 301-303

CHy

Lammuca 10384

1980.

Stoll H., et al.

кв. сек.
факт

Theor. chim. acta,
1980, 57, 169-178.

CH₄

[Ammonia 11206] 1980

Topiol S., et al.

кв. смх,
расчет

J. Chem. Phys., 1980,
73 (10), 5197-96.

CH₄

Lommuca 10034

1980

Tripathy M., et al.

(con. no. 1)

Indian J. Pure
and Appl. Phys.,
1980, 18, 305-306.

1980

CH₄NH₃H₂O

HF

4 Д106. Расчеты методом $X\alpha$ —РВ одноорбитальных релаксаций, сопровождающих ионизацию внутренней оболочки, для изоэлектронной серии десятиэлектронных гидридов. Calculation of single orbital relaxations accompanying core ionization in the isoelectronic ten electrons hydrides by the $X\alpha$ —SW method. Tse John S. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 6, 3015—3017 (англ.)

Методом ССП $X\alpha$ — рассеянных волн ($X\alpha$ —РВ) с использованием модели перекрывающихся сфер для изоэлектронных молекул CH₄, NH₃, H₂O и HF рассчитана электронная структура основных и дырочных состояний, образованных удалением электрона из оболочки 1s. Проведен анализ перераспределения электронного заряда при образовании дырочного состояния молекулы. Наибольшее изменение заряда найдено для ва-

кв. мех.
раскст

(+3) A

Ф. 1981 н 4

лентных орбиталей типа p . Для всех рассмотренных молекул, исключая HF, дырка во внутренней оболочке полностью экранируется за счет перераспределения заряда. На основе полученной ф-ции плотности распределения заряда рассчитаны вклады отдельных орбиталей в энергию релаксации при ионизации с оболочки $1s$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными неэмпирич. расчетов.

А. Дементьев



НЗСН

1980

Витковская Н.М. и др.

Успехи квант. химии

кв. мех. р.
цол.

и квант. бина. Тр. Мене-
джер. конф., Киев, 1978.

З. 2. Киев, 1980, 47-54

● (сн НЗСН) III

CH₄

1980

Manuscript K.P.

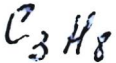
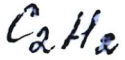
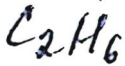
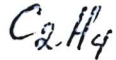
93: 247721h Use of a free-expansion jet in ultra-high-resolution inverse Raman spectroscopy. Valentini, James J.; Esherick, Peter; Owyong, Adelbert (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1980, 75(3), 590-2 (Eng). Rotationally resolved, ultra-high resolu. inverse Raman spectra of CH₄ were obtained in a free-expansion jet. Using relatively mild expansion conditions a pure CH₄ jet was cooled to a rotational temp. of 13 K. The limiting rotational state populations obsd., however, are not Boltzmann because of nuclear spin effects.

C. A. 1980. 93 n 26

1980

13 Б46. Вариация рассчитанных длин простых связей в молекулах углеводородов и гидридов кремния. Verwoerd W. S. Variation of calculated single bond lengths in saturated hydrocarbon and silicon hydride molecules. «Int. J. Quantum Chem.», 1980, 18, № 6, 1449—1463 (англ.)

Полуэмпирич. методами МЧПДП/3 и МПДП изучены молекулы углеводородов (метана, этана, этилена, ацетилена, пропана, изобутана, неопентана, 2,2,3,3-тетраметилбутана, триметиладамантана, бутена-1 и бутадие-



кв. мех.
расчет
дл. связи

(+4) ☒

СТОБ
OD

2.1981.113

1), а также их кремниевых аналогов. Найдено, что в рамках метода МЧПДП/3 (и, в меньшей степени, МПДП) длины простых связей $X-X$ ($X=C, Si$) сильно варьируют. В общем, близость атомов водорода к связи $X-X$ сопровождается укорочением последней. Аналогичную тенденцию, хотя и меньшую количественно, можно отметить и в эксперим. длинах связей. Для анализа проблемы постулируется существование эрмитова оператора эффективного радиуса R , такого, что длина связи X_1-X_2 оказывается равной $\langle h_1 | R | h_1 \rangle + \langle h_2 | R | h_2 \rangle$, где h_i — гибридная орбиталь атома X_i , участвующая в связи. Из этого равенства вытекают простые соотношения между длиной связи и параметрами гибридизации. Их выполнение проверено на рассчитанных полуэмпирич. волновых функциях указанных молекул. При этом использовался предложенный автором ранее способ построения локализованных орбиталей связи из набора занятых МО. Найдено, что модель гибридизации хорошо описывает связи $X-H$, тогда как для связей $X-X$ значительную роль играют эффекты, выходящие за рамки σ -связи. Можно также проследить связь между эффектами гибридизации и уровнями энергии атомов.

В. Я. Беспалов

H_3CH

номер 9378. 1980

Vitkovskaya A. M.
et al.

кв. мех.
расчет

Int. J. Quant. Chem.
1980, 14, 299-305.

(см. H_3SiH ; III)

1980

CH₄

West F.A., et al.,

crekmp
K.P.

J. Appl. Phys., 1980, 51,
N5, 2823-2828.

(all. CO₂; III)

$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$

1980

14 Б28. Влияние заместителей на электронные плотности в метане. σ - и π -взаимодействия в насыщенных системах. Wiberg Kenneth B. Effect of substituents on the electron densities in methane. σ and π Interactions in saturated systems. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 4, 1229—1237. (англ.)

Определены электронные волновые функции основных состояний и рассчитаны пространственные распределения плотностей электронов, дипольные моменты и энергии для однократно-замещ. молекул метана — $\text{H}_3\text{C}-\text{X}$, где $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{NH}_3^+, \text{CN}, \text{NC}, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{O}^-, \text{S}^-, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{CHO}$. Для расчета использовались модифицированные варианты базиса 4-31G (Streitwieser A., Owens P. H. «Orbital and Electron Density Diagrams: An Application of Computer Graphs», Macmillan: New York, 1975). Выделены вклады σ - и π -орбиталей в распределение электронных плотностей. Обнаружено хо-

расчет
Э.И. Митин
Р

☒

(+13)

№ 1980 N 14

банионов XCH_2^- , где $\text{X} = \text{Li}, \text{BeH}, \text{BH}_2, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{Na}$ и Cl . Вычислены энергии стабилизации XCH_2^- относительно CH_3^- , т. е. энергии р-ций $\text{CH}_3^- + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{X}^- + \text{CH}_4$. Получены след. результаты (ккал/моль, базис ОСТ-4-31ГФ, за исключением иона NaCH_2^-): $\text{X} = \text{Li}, -17,5$; $\text{BeH}, -40,4$; $\text{BH}_2, -67,7$; $\text{CH}_3, -2,1$; $\text{NH}_2, -5,2$; $\text{OH}, -15,8$; $\text{F}, -24,6$; $\text{Na}, +100,3$; $\text{Cl}, -47,9$. Наблюдается значит. стабилизация карбаниона заместителями $\text{BH}_2, \text{BeH}, \text{Li}$, имеющими низколежащие вакантные p -орбитали (соотв. ионы имеют плоские структуры симметрии C_{2v}). Этот эффект проявляется даже у Li , несмотря на его очень низкую электроотрицательность. Напротив, Na , у которого вакантные p -орбитали лежат выше, дестабилизирует анион и структура NaCH_2^- оказывается

CH₄

(номер 10580)

1980

Yamaguchi Y, et al.

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

кв. мех.
расч.

структура
Di

смп. F/CN - III

СН₄

1980.

Зюбин А.С., Таркин В.П.

кв. мех.
расчет

М.С. структур. химии,
1980, 21 (3), 3-8.

● (см. Лит., III)

1981

CH₄NH₃H₂O

фотоионизация

A

(+2)

ф. 1981 N 8

8 Д635. Повторное измерение парциальных сечений фотоионизации CH₄, NH₃ и H₂O при 58,4 нм методом He(I) фотоэлектронной спектроскопии. Re-measurements of partial photoionization cross-sections of CH₄, NH₃ and H₂O at 58.4 nm by He(I) photoelectron spectroscopy. Achiba Y., Yamazaki T., Kimura K. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1981, 22, № 2, 187—190 (англ.)

Методом HeI-фотоэлектронной спектроскопии определены парциальные сечения фотоионизации CH₄, NH₃ и H₂O. Способ определения сечений заключался в напуске в спектрометр газовой пробы с известными парциальными давлениями эталонного и исследуемого соединений, с учетом по литературным данным углового распределения фотоэлектронов. Установлено, что парциальные сечения фотоионизации излучением 584 Å равны (в мегабарнах): CH₄(²T₂) — 33,9; NH₃(²A₁) — 6,5; NH₃(²E) — 23,1; H₂O (²B₁, ²A₁, ²B₂) — 7,1; 8,5; 14,8. Ю. В. Чижов

Omneek 13024

1981

CH₄

Apt Y., et al.,

curr mem.
chekmp

Y. Quant. Spectrosc. and
Radiat. Transfer, 1981,
26, N5, 431-442.

Ст 4

1981

11 Д434. Колебательно - трансляционные/вращательные и колебательно-колебательные процессы в метане: оптоакустические измерения. Vibrational-translational/rotational and vibrational-vibrational processes in methane: optoacoustic measurements. Avramides Elizabeth, Hunter Tom F. «Chem. Phys.», 1981, 57, № 3, 441—451 (англ.)

Методом фотоакустич. спектроскопии исследованы процессы размена энергии по колебательным состояниям молекул газообразного метана (I) при возбуждении излучением He—Ne-лазера ($2947,9 \text{ см}^{-1}$). Измерена зависимость интенсивности акустич. сигнала, соответствующего селективному возбуждению колебательного состояния ν_3 I и размена энергии по уровням ν_2 и ν_4 . Определена константа затухания колебательных движений ν_3 и ν_1 , равная $\sim 0,23 \text{ нс}^{-1} \text{ атм}^{-1}$. Предполагается, что размен энергии колебательных движений ν_3 и ν_1

Ф. 1981, 18, 111.

происходит с возбуждением обертона колебания ν_4 (95,4%) и незначительного возбуждения трансляционно-вращательных движений I- (4,6%). Вычислены константы установления равновесия в системе деф. кол. I, составляющие 60 и 13 $\text{мкс}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ для переходов $\nu_2 \rightarrow \nu_4$ и $\nu_4 \rightarrow \nu_2$ соответственно. Показано, что наблюдае-

мый преимущественный размен энергии колебаний ν_3 и ν_1 посредством колебания ν_4 не согласуется с принятыми теоретич. моделями преобразования энергии в I. Библи. 28.

И. В. А.

СН₄

1981

Belezny F.

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

Флюорес.
кислотность.

●
(см. H₂ ; III)

CH₄

Ottumuck 13858

1981

структура,
расчет

Benson S.W.,

J. Phys. Chem., 1981,
85, N23, 3375-3385

CH_2Da
 CH_4

интенсивн.,
поперечная.

[Оммуек 18025] 1981

Bogaard M.P., Hainisk

J. Mol. Spectrosc., 1981,
90, N1, 287-296.

CH₄

(198)

4 Д525. Идентификация линий полосы $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ ²²CH₄ и их интенсивности. Line assignments and intensities of the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band of ¹²CH₄. Brown Linda R., Toth Robert A., Hunt Robert H., Brault James W. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 528—541 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения газа CH₄ в спектральных областях 2400—3200 и 4000—4700 см⁻¹. Измерения велись при различных τ -рах и оптич. плотностях с помощью решеточного спектрометра с разрешением 0,02 см⁻¹ и с помощью фурье-спектрометра без аподизации с разрешением 0,01 см⁻¹. Определены частоты и интенсивности зарегистрированных линий. С использованием литер. данных о параметрах колебательных полос ν_2 и $\nu_2 + \nu_3$ CH₄ проведена идентификация линий. Около 300 линий отнесены к полосе «горячего» перехо-

$\nu_2, \text{см}^{-1}$.

Ф. 1982, 18, № 4.

да $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, их частоты и интенсивности приведены в таблице. Отмечено, что наибольшей относит. интенсивностью в указанной полосе обладают линии, соответствующие переходам с правилами отбора $\Delta J = \pm 1, 0$, $C_1 \leftrightarrow C_2$ или $E \leftrightarrow E$, $\Delta R_K = 0$ с $\Delta n = 0$. Библ. 18.

Н. Филиппов

CH₄

1981

/ 95: 141336n Line assignments and intensities of the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band of methane (carbon-12). Brown, Linda R.; Toth, Robert A.; Hunt, Robert H.; Brault, James W. (Jet Propul. Lab., Pasadena, CA 91109 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 89(2), 528-41 (Eng). As part of a comprehensive effort to compile line parameters of CH₄ from 2400 to 3200 cm⁻¹, the P and R branches of the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band of CH₄ at 3010 cm⁻¹ were assigned through upper state $J = 9$. The process utilized the anal. of $\nu_2 + \nu_3$ at 4544 cm⁻¹ by J. C. Hilico, et al. and the ν_2 levels derived from the IR spectrum by J. Margolis (in prepn.) to predict the positions of the hot band. Exptl. detd. lower-state energies were used to confirm assignments, and line intensities of the 300 transitions assigned were obsd. on the order of 10⁻³ cm⁻² atm⁻¹ or less.

U. K. Chelik

C. A. 1981, 95, N16.

1981

 CH_4 CH_2D_2 CH_3D CD_3H

М.И.

(+3) $\boxtimes$

ф. 1981 N 8

8 Д140. Изотопические соотношения для параметров кинетической части гамильтониана молекулы. Быков А. Д., Савельев В. Н., Уленников О. Н. «Ж. прикл. спектроскопии», 1981, 34, № 4, 735—739 (рез. англ.)

Получены общие ф-лы, связывающие между собой параметры кинетич. части (т. е. кориолисовы постоянные, параметры разложения в ряд по норм. координатам обратных моментов инерции, константы форм колебаний, равновесные положения ядер) различных изотопных модификаций. Полученные результаты справедливы для произвольных многоатомных молекул. В качестве примера полученные результаты используются для определения по известным параметрам молекулы $^{12}\text{CH}_4$ молекулярных постоянных молекул CH_2D_2 , CH_3D , CD_3H .

Автореферат

СН₄

1981

7 Б281. Отнесение и интенсивности линий полосы $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ $^{12}\text{CH}_4$. Brown L. R., Toth R. A., Hunt R. H., Brault J. W. Line assignments and intensities of the $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ band of $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 89, № 2, 528—541 (англ.)

Представлены результаты теор. и эксперим. исследования горячей ИК-полосы $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы $^{12}\text{CH}_4$. ИК-спектр поглощения в области между 2400—3200 см^{-1} записан на фурье-спектрометре с разрешением 0,01 см^{-1} . Измерены центры и интенсивности около 9000 линий, чьи интенсивности $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}/\text{атм}^{-1}$ или больше при $T = 296 \text{ К}$ с использованием результатов анализа полосы $\nu_2 + \nu_3$ («J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, 277) и уровня энергии состояния ν_2 , определенные Марголисом, предсказаны положения горячих полос в области между 2400 и 3200 см^{-1} . Проведено отнесение 300 линий P- и R-ветвей полосы $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ с $J = 0-9$. Установлены правила отбора по типам симметрии и квантовым числам для колебательно-вращательных переходов в по-

Di, Li, m. n)

X. 1982, 19, v7.

лосах $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Показано, что для состояний $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ квантовое число вращательного углового момента R не является хорошим и правило отбора $\Delta R = 0$ для переходов в полосах $\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ не выполняется. Найдено, что наиболее сильные переходы в полосе $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ удовлетворяют правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, $C_1 \rightarrow C_2$, $C(A_1, A_2, E, F_1, F_2)$, $\Delta R_E = 0$, $\Delta n = 0$. Экспериментально определены энергии нижнего состояния 300 идентифицированных переходов полосы $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, интенсивности к-рых порядка $10^{-3} \text{ см}^{-2}/\text{атм}^{-1}$.

В. М. Михайлов

СН₄

1981

De Heer F. J.

Phys. Scr. 1981,

23(2), 170-178.

потерянное
серое
показание

(сер. H₂; III)

CH₄

1981

M.N;

/ 96: 112416d Methane spectral analysis. Dresselhaus, G. (Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA USA). Report: 1980, AFGL-TR-81-0003; Order No. AD-A102300, 47 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce. Index (U. S.) 1981, 81(24), 5099. The vibration-rotation Hamiltonian for cubic symmetry mols. was developed using an expansion in terms of angular momentum matrices. A computer program for the ground state of CH₄ was written which gave symmetries and values for the rotational levels. A perturbation theory was developed for the excited vibrational states based on spherical jellium mol. for the ground state. This perturbation was shown to give good convergence for the nearly degenerate vibrational levels in CH₄. Preliminary work on the development of computer programs for a calcn. of the vibrational levels of mols.

using LCAO $\alpha\alpha$ calens. for the electronic structure was carried but.



C. A. 1982, 96, N 14.

CHD₃

Ommuck 12975

1981

/ 95: 178147c Absorption spectrum of trideuteromethane between 7 and 11 μm . Analysis of the ν_3 band. Dupre-Maquaire, J.; Dupre, J.; Tarrago, G. (Lab. Infrarouge, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, France). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(1), 63-73 (Eng). The absorption spectrum of CHD₃ was recorded at 900-1400 cm^{-1} . The ν_3 band centered at 1230 cm^{-1} . Based on 869 obsd. transitions including J values up to 22, leads to a set of spectroscopic consts. suitable for energy calcs. in the upper-state $\nu_3 = 1$. These consts. reproduce the exptl. wavenumbers with a std. deviation of 0.008 cm^{-1} . The tabulated line strengths were calcd. on the basis of the value $S = 27.1 \text{ cm}^{-2}\text{-atm}^{-1}$ at 300 K for the band strength of ν_3 . A useful comparison was made between the values now derived for some consts. and the corresponding ones predicted by D. L. Gray and A. G. Robiette (1979) in recent force field calcs. of CH₄ and isotopic species.

UK chempr

C. A. 1981, 95, N20

СН₄

1981

7 Б166. Туннельные состояния в метане при высоких давлениях. Eckert J., Finch C. R. Jr., Goldstone J. A., Press W. Tunneling states in methane at high pressures. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 6, 3012—3016 (англ.)

Методом неупругого рассеяния нейтронов измерены вращательные туннельные спектры твердого метана, СН₄, в области II—III фазового перехода при $T \approx 8$ К и давл. в диапазоне 500—850 бар. Разрешающая способность спектрометра составляла 0,048—0,062 мэВ. Анализ спектров выполнен с учетом искажения контура вращательного туннельного перехода сверткой лоренцева и гауссова контуров с параметрами, зависящими от энергии перехода. В случае метана в фазе II при давл. 500 бар для туннельных переходов $T \rightarrow E$ и $A \rightarrow T$, соотв., получены величины энергий 53(3) и 112(2) мкэВ. Измеренное отношение интенсивностей переходов $I_{A \rightarrow T} / I_{T \rightarrow E} = 1,15(15)$ хорошо согласуется с теоретич. оценкой 1,25. В спектре фазы III метана при

вращат.
туннельн.
спектры

X. 1982, 19, N 7.

давл. 680 бар хорошо различим дополнительный максимум вблизи 170 мкэВ, к-рый м. б. отнесен к одному или нескольким туннельным переходам молекул неупорядоченной фазы II. При этом энергии туннельных состояний сильно зависят от величины давл., в то время как вращательный максимум неупорядоченных молекул несколько смещается вплоть до II—III фазового перехода.

С. Н. Мурзин

CH₄

1981

24 B120. Ионизация CH₄ и некоторых фторметанов; исследование методом функций Грина и с помощью спектроскопии (e, 2e). Fantoni R., Giardini-Guidoni A., Sergio A., Cambi R., Ciullo G., Sgamellotti A., Tarantelli F. Ionization of CH₄ and some fluoromethanes: a Green's function study and an (e, 2e) spectroscopic investigation. «Com. naz. energ. nucl. Cent. Frascati [Pap.]», 1981, № 11, 10 pp., ill. (англ.)

расчет
энергетич.
спектра

Методом спектроскопии (e, 2e) исследованы молекулы CH₄ и CH₃F в газовой фазе (энергия перв. пучка 1600 эВ, неплоская симм. кинематика). Методом функций Грина проведены расчеты энергетич. спектра валентных оболочек молекул CH₄, CH₃F и CH₂F₂. Для глубоких валентных орбиталей использовано приближение Тамма—Данкова. Согласно расчетам спутничные линии наблюдаются для всех уровней, однако для уровней 2a₁ в CH₄, 4a₁ и 1e в CH₃F и 4a₁ в CH₂F₂

(+2) ☒

X, 1982, 19, N24.

сила полюса основной линии превосходит 0,9. Более глубокие орбитали — $3a_1$ в CH_3F и $3a_1, 2b_2$ в CH_2F_2 — приводят к множеству малоинтенсивных линий. Приведены конфигурации (две частицы — одна дырка), отвечающие наиболее интенсивным составляющим. Эксперим. энергетич. спектры подтверждают нарушение орбитальной схемы ионизации для глубоких валентных орбиталей. Вычисленные импульсные распределения нек-рых орбиталей (с пренебрежением релаксац. и корреляц. эффектами) хорошо согласуются с эксперим. данными.

М. Гофман



СН₄

1981

12 Д276. Ионизация CH_4 и некоторых фторметанов: изучение методом функции Грина и спектроскопическое исследование процесса ($e, 2e$). Ionization of CH_4 and some fluoromethanes: a Green's function study and an ($e, 2e$) spectroscopic investigation. Fantoni R., Giardini-Guidoni A., Sergio A., Cambi R., Ciullo G., Sgamellotti A., Tarantelli F. «Com. naz. energ. nucl. Cent. Frascati [Pap.]», 1981, № 11, 10 pp., ill. (англ.)

Методом ф-ции Грина рассчитаны спектры ионизации молекул CH_4 и их фторзамещенных производных — CH_3F и CH_2F_2 . Использованы два приближения соответственно для внешних и внутренних валентных электронов. Измеренные для молекул CH_4 и CH_3F двойные ($e, 2e$) спектры внутренних и внешних валентных оболочек сравниваются с расчетными. Полученные потенциалы ионизации сопоставляются с известными экспериментальными и теоретич. данными. На основе проведенных исследований обсуждаются структуры сателлитных линий и границы применимости орбитальной картины для внутренних валентных оболочек. И. М. С.

у;

42

op. 1982, 18,
N 12

CH₄

[Оттиск 12037]

1981

расчет ϵ_i ,

м.л.

(+2)

5 Б55. Неэмпирическое исследование методом ССП энергий связи и релаксации остовных и внутренних валентных электронов молекул CH₄, C₂H₂ и C₂H₆. Fickert T. Ab initio SCF investigation of the core and inner valence electron binding and relaxation energies of the CH₄, C₂H₂ and C₂H₆ molecules. «J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1981, 24, № 2, 161—171 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в трехэкспоненциальном базисе рассчитаны CH₄ (I), C₂H₂ (II) и C₂H₆ (III) в основных состояниях и их катион-радикалы в возбужденных состояниях (остовные и валентные дырочные состояния). Проанализированы энергии связей электронов, вычисленные в рамках ограниченного и неограниченного (по симметрии) вариантов метода ССП. Оба варианта предсказывают близкие значения потенциалов ионизации остовных C1s элект-

X. 1982, 19, №5.

ронов I—III, к-рые также хорошо согласуются с величинами, измеренными методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Для энергий связи валентных электронов, в частности для $1t_2$ уровня I, результаты обоих методов расчета заметно расходятся между собой.

В. Фаустов



CH₄

Lomnick 12732 | 1981.

Fliszar S., et al.

kv. mex.
pacer

Canad. J. Chem., 1981,
59, 1079-1082

CH_4^+

1981

Gemmell D.S.

реонейер
сейрукей.

IEEE Trans. Nucl.
Sci., 1981, 28, N2,
1168-1173.

(see. H_2^+ ; III)

СН₄

Отмиск 12844 1981

12 Д267. Образование молекул CH_n в возбужденных электронных состояниях при захвате электронов в столкновениях ионов CH_n^+ с атомами металлов. Formation of CH_n molecules in excited electronic states by electron capture collisions of CH_n^+ ions with metal

atoms. Gellene Gregory I., Williams Brian Wesley, Porter Richard F. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 10, 5636—5642 (англ.)

С помощью описанного ранее прибора (Curtis P. M. et. al. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 65, 296) определены сечения захвата электрона в реакциях $\text{CH}_n^+ + \text{M}(g) \rightarrow \text{CH}_n + \text{M}^+(g)$ ($n=1-4$; $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Zn}$ в основном состоянии) с образованием CH_n в возбужденных состояниях. Энергия налетающих ионов CH_n^+ 5 кэВ. Из анализа измеренных пространственных профилей для нейтральных пучков CH_n определены энергии фрагментации (ЭФ). В пределах эксперим. погрешностей ЭФ диссоциированных состояний, образованных при захвате

энергии
электрон.
средства.

18
(+3)

ф. 1981, 18, N 12.

электрона ионами CH_4^+ или CH_3^+ от Na, K и Mg не зависят от ионизационного потенциала мишени. Путем сочетания ЭФ для Na, K и Mg с известными термодинамич. данными определены энергии возбуждения нейтральных молекул CH_n для предполагаемых процессов фрагментации. Подробно проанализированы возможные возбужденные состояния систем CH_n . Получены вертикальные энергии электронного сродства, соответствующие образованию $\text{CH}_4(^3T_2)$ ($5,2 \pm 0,3$ эВ), $\text{CH}_3(^2A_1')$ ($3,9 \pm 0,1$ эВ), $\text{CH}_2(^3B_2)$ ($4,1 \pm 0,3$ эВ) и $\text{CH}(^2\Sigma^+)$ ($3,4 \pm 0,1$ эВ). И. Флакс

оптиск 11997

1981

12CH₄

(интенсив-
ности)

22 Б298. * Момент перехода и силы линий полосы ν_3 ¹²CH₄. Ghérissi S., Henry A., Loete M., Valentin A. Transition moment and line strengths of the ν_3 band of ¹²CH₄. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 2, 344—356 (англ.)

С помощью решеточного спектрометра с высоким разрешением измерены интенсивности вращательных линий полосы ν_3 ¹²CH₄ в области 2830—3180 см⁻¹. Измерения проводились для переходов до $I=18$ в P -ветви, $I=15$ в R -ветви и нек-рых переходах с $I < 8$ в Q -ветви. Вследствие возможности проявления «запрещенных» переходов в R -ветви при $I > 9$, для анализа спектра использован метод развертки. Относит. интенсивности линий определяли из собственных функций недиагонального Гамильтониана, в к-ром учитывались термы, связанные с различного рода взаимодействиями. В рамках используемого формализма энергии уровней и волновые функции. Рассчитывали путем численной диагонализации матрицы гамильтониана, а затем вы-

х. 1981 № 22, 19 АБ

числялись относит. интенсивности каждого «запрещенного» или разрешенного перехода. Коэффициенты матрицы варьировались таким образом, чтобы получить наилучшее согласие между наблюдаемыми и расчетными положениями линий. Проанализирована зависимость распределения интенсивности колебательно-вращательных линий от I . Рассчитан дипольный момент перехода для полосы ν_3 $^{12}\text{CH}_4$ — $\langle\mu_{0v}\rangle=0,0531D$, сила полосы $S_v^0=261\text{ см}^{-2}\text{атм}^{-1}$ при 297 К и фактор колебательно-вращательного взаимодействия $F(m)=1+1,057\times 10^{-2} m$. Отмечено, что полученное значение S_v^0 хорошо согласуется с имеющимися лит. данными. С. Б. Осин

CH_4^{2+}

1981

10 Б46. Двухзарядные молекулярные ионы метана, наблюдаемые в реакциях обдирки заряда и отсутствующие в спектрах электронного удара. Happer A. W., Morgan T. F. Doubly charged methane molecular ions: observed in charge stripping reactions and absent in electron impact ionization spectra. «Org. Mass Spectrom.», 1981, 16, № 11, 572—573 (англ.)

геометрия,
структура

Методом МЧПДП/3 исследованы потенциальные Пв процесса $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+$ и р-ций «обдирки» заряда с ионов CH_4^+ , приводящей к CH_4^{2+} . Расчетная энергия вертикального перехода с образованием стабильных ионов CH_4^{2+} равна 17,9 эВ. Найдена геометрия ионов CH_4^{2+} , распадающихся с образованием $\text{CH}_2^+ + \text{H}_2^+$ и $\text{CH}_3^+ + \text{H}^+$. Д. В. Загоревский

Х. 1982, 19, N10.

CH₄

оттиски 11626

1981

10 Д397. Подробное отнесение линий полосы $\nu_3 + \nu_4$ ¹²CH₄. Extended line assignments for the $\nu_3 + \nu_4$ band of ¹²CH₄. Hunt Robert H., Brown Linda R., Toth Robert A., Brault James W. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 159—169 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра получены спектры ИК-поглощения газообразного метана при T -рах 150 и 300 К в области 4100—4370 см⁻¹ с разрешением 0,01 см⁻¹. Приведены частоты линий, измеренные с точностью 10⁻³ см⁻¹, их отнесение к колебательно-вращательным переходам полосы $\nu_3 + \nu_4$ и энергии уровней возбужденных колебательно-вращательных состояний, значительная часть которых определена впервые или уточнена. Отмечены случаи локального резонанса, связанного с пересечением вращательных уровней колебательных состояний $\nu_1 + \nu_4$ и $\nu_3 + \nu_4$. М. В. Т.

(чп; Т)

Р. 10. 1981

$^{12}\text{CH}_4$

Оттиск 11627/1981

11 Д433. Отнесение и интенсивности линий полосы $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ $^{12}\text{CH}_4$. Line assignments and intensities for the $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ band of $^{12}\text{CH}_4$. Hunt Robert H., Brown Linda R., Toth Robert A., Braut James W. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 170—183 (англ.)

При t -рах 150—300 К и давлениях от 1 до 10 мм рт. ст. исследованы спектры ИК-поглощения газообразного $^{12}\text{CH}_4$ в области «горячей» полосы $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ (область 3,3 мкм). Измерения проведены с разрешением 0,01—0,02 см^{-1} в кюветах с длиной оптич. пути от 0,5 до 20 м. Анализ полученных данных позволил провести отнесение 886 колебательно-вращательных линий и уточнить известные значения молекулярных параметров. Предложенное отнесение линий подтверждается исследованием температурной зависимости распределения интенсивностей.

К. Э. М.

Р. и. м. н.

ф. 1981, 18, 111.

Comma 11627

1981

CH₄

94:129683v Line assignments and intensities for the $v_3 + v_4 - v_4$ band of methane (carbon-12). Hunt, Robert H.; Brown, Linda R.; Toth, Robert A.; Brault, James W. (Dep. Phys., Florida State Univ., Tallahassee, FL 32306 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 86(1), 170-83 (Eng). Assignments and intensities are reported for 886 lines arising from the hot-band $v_3 + v_4 - v_4$ of ¹²CH₄ at 3.3 μ m. These are detd. from spectra at 0.01-0.02 cm⁻¹ resolu. that include intensity measurements at reduced temps. Energy levels for the $v_4 = 1$ state through $J = 12$ are also given based on the $v_3 + v_4$ band assignments of R. H. Hunt et al. (1981), and the wavenos. of the hot band lines.

($v_3 + v_4 - v_4$)

C.A. 1981. 94 N6

1981

CH₄

Ji; m.n

19 Б303. Отнесения и интенсивности «горячей» полосы $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ в $^{12}\text{CH}_4$. Hunt R. H., Brown L. R., Toth R. A., Brault J. W. Line assignments and intensities for the $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ band of $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 170—183 (англ.)

Проведено исследование «горячей» полосы $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ в ИК-спектре $^{12}\text{CH}_4$ (I) в области 3,3 мкм. Использованы газ. кюветы с длинами оптич. пути 0,46; 10,21 и 20,35 м, давл. от 1 до 10 Торр и т-ры от 150 до 300 К. С разрешением 0,01—0,02 см⁻¹ зарегистрированы и измерены интенсивности 886 линий этой полосы. Представлена таблица энергетич. уровней I для $\nu_4 = 1$, при составлении к-рой использованы полученные ранее отнесения для полосы $\nu_3 + \nu_4$. (См. пред. реферат).

Б. Н. Тарасевич

X. 1981, N19

CH₄

1981

19 Б302. Расширенное отнесение линий в полосе $\nu_3 + \nu_4$ спектра $^{12}\text{CH}_4$. Hunt R. H., Brown L. R., Goth R. A., Brault J. W. Extended line assignments for the $\nu_3 + \nu_4$ band of $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 159-169 (англ.)

Дж. М. Н.

Методом фурье-спектроскопии исследовали ИК спектр газ. $^{12}\text{CH}_4$ в области 2,3 мкм при давл. от 3,5 до 16 Торр в кювете с длиной оптич. пути 1,5 м, с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$. Приведены уточненные табличные данные об отнесении и энергиях более 300 вращательных переходов в P-, Q-, и R-ветвях полосы $\nu_3 + \nu_4$. Проведен анализ соотв-щих правил отбора.

Б. Н. Тарасевич

X. 1981, N19

CH₄

1981

/ 95: 212449q Comparison of band model and integrated line-by-line synthetic spectra formethane in the 2.3 μm region. Apt, Jerome; Martonchik, John V.; Brown, Linda R. (Jet Propulsion Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91109 USA). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1981, 26(5), 431-42 (Eng). The 2.3- μm spectral region of CH₄ can be used to retrieve cloud properties of planetary spectra, provided parameters for the CH₄ spectrum are known. Two std. techniques for calcg. absorption spectra in this region are compared. A Voigt profile Mayer-Goody random band model was applied, using coeffs. empirically fitted by U. Fink et al. (1977), to CH₄ spectra recorded with high absorbing amts. at 10 cm^{-1} resolu. Calcn. of the absorption was also done with a line-by-line direct integration method for the same gas conditions using mol. parameters obtained by combining an older unpublished list of obsd. positions and estd. line strengths (derived from 0.04 cm^{-1} resolu. data) with quantum assignments from the literature. The mol. parameters were evaluated for the 4180-4590 cm^{-1} region by comparing new lab. spectra with 0.01 cm^{-1} resolu. recorded at 296 and 153 K with synthetic spectra calcd. at the

current
check

C.A. 1981, 95, N24

same conditions. The deficiencies of the mol. parameters and random band coeffs. for this spectral region of CH_4 are discussed qual. and demonstrated by comparing 10 cm^{-1} resolu. synthetic spectra calcd. by both methods for the same gas conditions at 296, 153, and 55 K. Curves of growth of the total equiv. width were calcd. at 296 and 55 K for a pathlength of 50 cm and pressures up to 10 atm. Changing the mean line spacing in the band model gives better agreement between the spectra calcd. by the 2 techniques at low gas temps. The required multiplier was detd. for the mean line spacing for pressures from 10^{-6} to 10^{-1} atm at 55, 100, and 150 K.



CH₄

Ommuck 12772

1981

Ishida K., et al.

mon. mon.,

4

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

СН₄

1981

23 Б236 Д. Изучение межмолекулярного потенциала тетраэдрических и октаэдрических молекул. Применение для описания некоторых спектральных и термодинамических свойств CH_4 и SF_6 . Etude du potentiel intermoléculaire des molécules tétraédriques et octaédriques. Applications à certaines propriétés spectrales et thermodynamiques de CH_4 et SF_6 . Isnard Patrick. Thèse doct.-sci. Univ. Paris-sud, 1981. 194 p., ill. (франц.)

Di;



Диссертация. Получены выражения для потенциалов взаимодействий между молекулами тетраэдрич. и октаэдрич. симметрии в газ. фазе в тензорной и аналитич. формах. С использованием найденных межмолек. потенциалов рассмотрена проблема поглощения в дальней ИК-области, индуцированного столкновениями, рассчитаны октапольные для CH_4 и CF_4 и гексадекаполь-

X. 1982, 12, N 23

ные моменты для CH_4 , CF_4 и SF_6 . Показано, что второй вириальный коэф. давления $B(T)$ очень чувствителен к анизотропной части дисперсионного потенциала и мало чувствителен к электростатич. части. На основании $B(T)$ рассчитаны гиперполяризуемости CH_4 , CF_4 , CCl_4 , SiF_4 и постоянные дисперсии K . С помощью межмолек. потенциала получено выражение для 2-го вириального коэф. молек. диэлектрич. поляризации $B(T)$ и показано, что в случае CH_4 и CF_4 в величину $B(T)$ основной вклад вносят мультипольные эффекты и в случае SF_6 — дисперсионные эффекты. Рассмотрено уширение полос колебательных переходов в двухатомной молекуле типа HCl , индуцированное столкновениями с тетраэдрич. молекулами CF_4 и SiF_4 . Библ. 105.

Б. В. Рассадин

CD₄

1981

1 Д531. Изучение вращательного спектра CD₄ в основном состоянии в области Q-ветви с помощью спектроскопии двойного лазерного радиочастотного резонанса. The Q-branch rotational spectrum in the ground state of CD₄, studied by laser-rf double resonance spectroscopy. Kreiner W. A., Robiette A. G. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 7, 3713—3717 (англ.)

С использованием эффекта Штарка наблюдаются линии вращательных переходов CD₄ в основном колебательном состоянии с $\Delta J=0$ и колебательных переходов ν_2 и ν_4 в области Q-ветви. Поглощение в радиочастотном диапазоне возникает благодаря индуцированному центробежной деформацией дипольному моменту. Из 11 радиочастотных линий интерпретированы только 6, для отнесения использован гамильтониан с членами центробежной деформации вплоть до октичных и частоты линий ИК-поглощения. По частотам вращательных линий определены константы центробежного расщепления D_t , H_{4t} и H_{6t} в основном колебательном состоянии. Эти величины хорошо согласуются с теоретич. предсказаниями. Библ. 24. М. В. Т.

м.п;

ср. 1982,
18, №1.

CD₄

1981

1 Б296. Вращательные переходы Q-ветви в основном состоянии CD₄, исследованные методом лазерного РЧ двойного резонанса. Kreiner W. A., Robiette A. G. The Q-branch rotational spectrum in the ground state of CD₄, studied by laser-rf double resonance spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 7, 3713—3717 (англ.)

Методом лазерного радиочастотного двойного резонанса измерены частоты шести вращательных переходов с $\Delta J=0$ для $J=7,7,10,19,19,21$ в основном колебательном состоянии молекулы CD₄. Лазерный РЧ двойной резонанс выполнен с 1 м коаксиальными ячейками с зазорами 10,7 и 13 мм соотв., насыщаемыми внутри лазерной кюветы. Плотность РЧ-излучения использовалась вплоть до 3 Вт/см². Подгонкой методом наименьших квадратов наблюдаемых частот переходов, используя центробежный гамильтониан вплоть до октичных членов, определены след. тензорные центробежные постоянные: $D_t = 32649,7 \pm 1,7$ Гц, $H_{4t} = -1,9747 \pm 0,0044$ Гц, $H_{6t} = 1,1027 \pm 0,0016$ Гц.

В. М. Михайлов

М. П.

X. 1982, 19A6, N1.

CH₄

1981

Li Honglin, et al.

теорет.
расчёт

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

●
(См. Lit^{IV}; III)

СН₄

Оттиск 11976

1981

м.п., ν_i ,

3 Д431. Теоретическая модель взаимодействующих верхних состояний полос ν_1 , ν_3 , $\nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$ метана. A theoretical model for the interacting upper states of the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, and $2\nu_4$ bands in methane. Lolck Jens-Erik, Robiette Alan G. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 14—29 (англ.)

Пересмотрены эффективные колебательно-вращательные гамильтонианы 4 порядка в схеме Ама—Нильсена для верхних состояний полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$ метана. Обсуждаются основные колебательно-вращательные взаимодействия (H_{30} , H_{40} , H_{21} , H_{31} , H_{22}), связывающие различные колебательные состояния. Даны матричные элементы в базисе волн. ф-ций гармонич.

Ф. 1982, 18, №3.

осциллятора — симметричного волчка для чисто колебательных членов и для колебательно-вращательных взаимодействий. Приведены выражения для интенсивности в спектрах ИК-поглощения и комб. рас., определены матричные элементы перехода и правила отбора. Описана программа для ЭВМ, которая может быть использована для расчетов спектров ИК-поглощения и комб. рас. или определения молекулярных констант по методу наименьших квадратов. В качестве примера программа используется для расчета изотропного спектра комб. рас. $2\nu_4^{12}\text{CH}_4$, отмечено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных спектров.

Библ. 36. Резюме

CH₄

Ommuck 11976

1981

(CKP, Vi)

95: 105772t A theoretical model for the interacting upper states of the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, and $2\nu_4$ bands in methane. Lolck, Jens Erik; Robiette, Alan G. (Dep. Chem., Aarhus Univ., Aarhus, DK-8000 Den.). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88(1), 14-29 (Eng). The effective vibration-rotation Hamiltonians complete to 4th order in the Amt-Nielsen scheme for the upper states of the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, and $2\nu_4$ bands in CH₄ are reviewed, and the major vibration-rotation interactions (H_{30} , H_{40} , H_{21} , H_{31} , H_{22}) connecting the different vibrational states are discussed. Explicit matrix elements in a basis of harmonic oscillator-sym. rotor basis functions are given for the purely vibrational terms and for the vibration-rotation interactions. Expressions for spectral intensities of IR and Raman spectra are presented, and the selection rules and transition moment matrix elements are stated. A computer program is described which, incorporating all these features, can be used for prediction of IR and Raman spectra and for detn. of mol. consts. from obsd. spectra by a least-squares routine. As an example, the program was applied to the $2\nu_4$ isotropic Raman spectrum of ¹²CH₄, leading to a very good agreement between the exptl. and calcd. spectra.

C.A. 1981, 95, v12

CH₄

Оттиск 11976

1981

5 Б332. Теоретическая модель для взаимодействующих верхних состояний полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_4$ метана. Lolck Jens—Erik, Robicte A. G. A theoretical model for the interacting upper states of the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, and $2\nu_4$ bands in methane. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 88, № 1, 14—29 (англ.)

Проведенные ранее исследования близких полос поглощения ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_4$, $2\nu_4$ метана показали, что обработка центров вращательных линий каждой из пяти полос в приближении изолированной (невзаимодействующей) полосы применима только для небольших значений J при условии, что эффективные вращательные гамильтонианы для верхних колебательных состояний определены в четвертом порядке в схеме упорядочения колебательно-вращательных возмущений Амата—Нильсена. Но даже при подгонке по такой уточненной модели по сравнению с моделью жесткого волчка и гармонич. осциллятора для спектроскопич. постоянных верхнего колебательного состояния получены аномальные значения (напр. центробежные постоянные для состояния ν_1 отличаются на порядок от постоянных для основного колебательного состояния). Развита более

м-п;

X. 1982, 19, N5

точная теор. модель для одновременного описания спектров пяти полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$ взаимодействующих состояний метана, в к-рой эффективные вращательные гамильтонианы для верхних колебательных состояний определены в четвертом порядке в схеме Амата—Нильсена и учтено миним. число доминирующих колебательно-вращательных взаимодействий (H_{30} , H_{40} , $\tilde{H}_{20}$, $\tilde{H}_{31}$, $\tilde{H}_{22}$), связывающих эти колебательные состояния. В базисе волновых функций гармонич. осцилляторов и жесткого волчка вычислены матричные элементы всех рассмотренных $\tilde{H}_{mn}$. Установлены правила отбора и приведены общие выражения для ИК и КР моментов перехода. Описана вычислительная программа, учитывающая все детали модели, края может быть использована для предсказания ИК и КР спектров и для определения молек. постоянных из наблюдаемых спектров подгонкой методом наименьших квадратов. В кач-ве примера, программа применена к КР-полосе $2\nu_4$ $^{12}\text{CH}_4$ и получено хорошее согласие между эксперим. и вычисленными спектрами. В. М. Михайлов

СН₄

[Оттиск 13060] 1981

Zuijs G., et al.

Раман.
спектр.,
 ν_1 ,
и.т.

Chem. Phys., 1981, 62,
N1-2, 217 - 229.

CH₄

[omnuck 11544] 1981

кв. мек.
фактор

Mulder F; et al.

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

CH₄

[Ommuck 13202]

1981

Nakatsuji H., et al.,

ном.,
структ;

J. Amer. Chem. Soc., 1981,
103, N25, 7426-7432.

1981

3 Д522. Анализ интенсивности линий комбинационного рассеяния молекул: CH_4 , CD_4 , CHD_3 , CD_3H , CH_2D_2 , C_2H_6 и C_2D_6 . Raman intensity analysis of the molecules: CH_4 , CD_4 , CHD_3 , CD_3H , CH_2D_2 , C_2H_6 & C_2D_6 . Naik Pratibha, Rao N. Rajeshwara. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1981, 19, № 2, 119—124 (англ.)

Проведен теоретич. анализ интенсивности линий в спектрах комб. рас. молекул CH_4 , CD_4 , CHD_3 , CD_3H , CH_2D_2 , C_2H_6 и C_2D_6 . Описана методика расчета производных поляризуемости связей в перечисленных молекулах. Отмечено, что развитая модель математич. описания процесса рассеяния может быть использована для оценки интенсивностей ИК-полос в спектрах простых молекул. Определены электронно-оптич. константы ряда метанов. Предположено, что незначительное расхождение данных расчета и эксперим. значений интенсивности линий комб. рас. метанов обусловлено смешением вал. и деф. колебательных движений. Сделан вывод о некорректности расчета электронно-оптич. параметров метанов в приближении идентичности силовых постоянных связей этих молекул. Библ. 17.

И. В. А.

CH₄CHD₃CD₄

м.п., Vi

X

+6

ф/1982, 18, №3.

CH₂ D₂

1981

Naik Pratibha, Rao N.,
et al.

M. N.,
Vi;

Indian. J. Pure and
Appl. Phys., 1981, 19, N2,
119-124.

(see CH₄ ; III)

CD_3H

1981

Naik Pratibha, Rao N.,
et al.

M.N.,
9;
vi;

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1981, 19, N2,

● 119-124.

(see. CM4; III)

СН₄

1981

5 Д238. Молекулы в электрическом поле. Модель для описания геометрии молекул. Molecules in an electric field. Model for molecular geometry. Nakatsuji Hiroshi, Hayakawa Toshiaki, Yonezawa Teihiro. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 25, 7426—7432 (англ.)

расчет
электрон.
энергии и
геометрии

Рассчитаны электронная энергия и геометрия молекул СН₄, С₂Н₄, Н₂ и СО, помещенных в статическое электр. поле. Расчет проведен по схеме ССП. Используемые в расчетах волн. ф-ции удовлетворяли теореме Гельмана—Фейнмана. Расчеты проведены для различных ориентаций молекул во внешнем поле. Показано, что изменение длины и углов связей в молекулах можно объяснить на основе простой интуитивной модели.
Ю. Л. Малинkevич

(+3) 41

ф. 1982, 18, № 5.

CH₄

1981

96: 43331h Interpretation of methane absorption bands in the 6300-5500 cm⁻¹ region. Pavlushkov, I. V.; Shchepkin, D. N. (USSR). *Opt. Spektrosk.* 1981, 51(5), 749-50 (Russ). The IR spectra of ¹²CH₄ and ¹³CH₄ solns. in liq. Ar were obtained and compared with the results of the theor. calcns. based on previously (Hecht, K. T., 1960) published equations. Poor agreement between the data sets was found and an improved method of calcns. is presented, which accounts for the resonance interactions between the ν_1 , ν_3 and $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$ levels.

UK checked

C.A. 1982, 96, 26

СН₄

1981

3 Д449. Интерпретация полос поглощения молекулы метана в области $6300-5500 \text{ см}^{-1}$. Павлушков И. В., Щепкин Д. Н. «Оптика и спектроскопия», 1981, 51, № 5, 749—750

Получены ИК-спектры ($6300-5500 \text{ см}^{-1}$) молекул $^{12}\text{CH}_4$ (I) и $^{13}\text{CH}_4$ (II) в жидком аргоне при $t \approx 90 \text{ K}$. Проведен расчет частот переходов в I с учетом смещения частот колебаний при переходе из газа в раствор и влияния резонанса Дарлинг — Деннисона между состояниями $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$. Отмечено расхождение наблюдаемых и рассчитанных частот колебаний I, которое приписано пренебрежению резонансными взаимодействиями между колебаниями ν_1 , ν_3 и $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$ в используемых моделях I. Отношение интенсивностей ИК-полос колебаний $2\nu_3$ для I и II составляет $1,08 \pm 0,02$. Сделан вывод, что отличие величины этого отношения от I обусловлено изменением условий резонанса уровня $2\nu_3$ с остальными уровнями. И. В. А.

Di;

СФ. 1982, 18, N 3.

CH₄

1981

Pople J. A., et al.

Vi, pacviii Int. J. Quantum Chem.
1981, Quantum Chem.
Symp, N15, 269-279.

(cer. NNO ; (iii))

CH₄

1981

Rein R., et al.

Intermol. Forces. Proc.

Исследования 14th Symp. Quantum

генериза Chem. and Biochem.

Jerusalem, Apr. 13-16, 1981

Dordrecht, e.a., 1981, 49-63.

(ср. NH₃ ; III)

CH₄
CD₄

1981

межмолекуляр.
потенциал

11 Д150. Межмолекулярный потенциал для метана.
An intermolecular potential for methane. Righini
Roberto, Maki Kazuo, Klein Michael L.
«Chem. Phys. Lett.», 1981, 80, № 2, 301—305 (англ.)

С использованием данных о втором вириальном коэф.
CH₄ в газовой фазе и структурных данных для фазы III
CD₄ при $T=0$ К оценены параметры атом-атомного
потенциала, описывающего межмолекулярные взаимо-
действия в метане. В. И. Барановский

(+1) ☒

ф. 1981, 18, № 11.

CH₄

Оттиск 11611

1981

19 Б301. Расширенное отнесение и анализ полос ν_2 и ν_4 в инфракрасном спектре $^{12}\text{CH}_4$. Robiette A. G. Extended assignment and analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of $^{12}\text{CH}_4$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 143-158, 1981 (англ.)

Исследованы ИК-полосы ν_2 и ν_4 $^{12}\text{CH}_4$, лежащие в области 1123—1712 см⁻¹ и представляющие интерес для астрономии. В кач-ве эксперим. использованы данные, полученные на спектроинтерферометре с разрешением 0,06 см⁻¹, на спектрометре с интерференционной селективной амплитудной модуляцией с разрешением 0,011 см⁻¹ и на спектрометре с перестраиваемым лазером. Проведено отнесение более чем 1000 переходов в полосах ν_2 (до $J'=20$) и ν_4 (до $J'=17$). Для расчетов использованы гамильтонианы со спец. образом подобранными параметрами. Вычислены относит. интенсивности переходов и проведено их сопоставление с эксперим. величинами.

Б. Н. Тарасевич

(2i)

X. 1981, N19

$^{12}\text{CH}_4$

Оттиск 11611

1981

Vi, де-л.

11 Д432. Расширенная интерпретация и анализ полос ИК-поглощения ν_2 и ν_4 молекул $^{12}\text{CH}_4$. Extended assignment and analysis of the ν_2 and ν_4 infrared bands of $^{12}\text{CH}_4$. Robiette A. G. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 86, № 1, 143—158 (англ.)

Дан подробный анализ спектра ИК-поглощения газообразного $^{12}\text{CH}_4$ в области полос ν_2 и ν_4 (1100—1712 cm^{-1}). Анализ частот более чем 1000 переходов проведен на основании модели, использующей 4 основных и 28 дополнительных параметров. Среднее отклонение расчетных значений от экспериментальных составляет при этом 0,0026 cm^{-1} . С помощью той же модели вычислены относит. интенсивности колебательно-вращательных линий. Результаты расчета сопоставлены с эксперим. данными. Библ. 35. К. Э. М.

ф. 1981, 18, III.

CH₄

Comma 12296

1981

Ryz R.R., et al.

Azel-
cneup.

J. Chem. Phys., 1981,

75 (5), 2085-90.

C

CH₄

1981

Sana Michel.

Computational Theor. Org.
Chem. Proc. NATO Adv. Study
Inst., Menton, June 29-July
13, 1980. Dordrecht. e.a.,
1981, 183 ● - 196.

m. p.,

u. n.

(see. DH ; III).

СН₄

Оттиск 12995

1981

5 Д68. Теоретический расчет интенсивности полос обертонов и составных тонов колебаний ν_3 и ν_4 метана. A theoretical determination of the overtone and combination band intensities for ν_3 and ν_4 of methane. Scanlon Kerin, Eades Robert A., Dixon David A., Overend John. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, № 20, 2878—2881 (англ.)

расчет ν_i ,
сил. лосб.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО выполнен расчет силовых постоянных (включая кубич. ангармонич. постоянные) и первых и вторых производных дипольного момента по норм. координатам, а из них вычислены частоты основных колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения ν_i , $2\nu_i$, $\nu_i + \nu_{i'}$ и $\nu_i - \nu_{i'}$ ($i, i' = 3, 4$) для молекулы метана. Расхождение между вычисленными и измеренными значениями частот колебаний составляет менее 120 см^{-1} , а для производных дипольного момента расхождение составляет не более 25%. Показано, что вклады механ. и электроопт. ангармоничности в интенсивности обертонов и составных тонов имеют сравнимые величины. М. Р. Алиев

Ф. 1982, 18, №5.

CH₄

оттиск 11334

1981

9 Д489. Полоса поглощения ν_4 метана $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$, полученная со сверхвысоким разрешением при использовании перестраиваемого диодного лазера. ν_4 absorption of methane ($^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$) with ultra high resolution using tunable diode lasers. Shinohara Koji, Akamatsu Takeshi, Ueda Ryuiti. «Jap. J. Appl. Phys.», 1981, 20, № 2, 439—440 (англ.)

Спектры ИК-поглощения газообразного метана в области полосы ν_4 при давлении 2—3 мм рт. ст. получены с помощью перестраиваемого диодного лазера $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. Приведены спектры, в которых выделены впервые разрешенные линии. Отмечена эффективность лазерной техники при получении спектров высокого разрешения.

М. Т.

спектр
ИК-когдац.

ф. 1981/19

CH₄

[ommuck 11573]

1981.

Steiner E.

кв. мх,
факет

по распы-
ливанию

Theor. chim. acta,
~~1978~~, 59, 291-97.
1981

СН₄

1981

24 Б61. Поправки на делокализацию для строго локализованных молекулярных орбиталей: линеаризованное приближение ССП. Surján Péter R., Mayer István. Delocalization corrections to the strictly localized molecular orbitals: a linearized SCF approximation. «Theor. chim. acta», 1981, 59, № 6, 603—607 (англ.)

Предложен неитеративный метод вычисления поправок к ортогональным строго локализованным МО (СЛМО) на делокализацию, более простой, чем самосогласованная теория возмущений. Метод приводит к несложной явной ф-ле для коэф. смешивания, к-рая еще более упрощается при использовании приближения НДП. Результирующие МО не строго ортонормальны, так что их следует ортонормировать. Конкретные расчеты проведены методом ППДП/2 для молекул СН₄, С₂Н₆, Н₂О, СН₂О, НСООН, СН₃NH₂ и СН₃ОН. Полная энергия, рассчитанная предлагаемым методом, отличается от само-



X. 1981, 19, N 29.

согласованной для НСООН — на 0,018 ат. ед., для CH_2O — на 0,007 ат. ед., для прочих молекул, не содержащих кратных связей — не более чем на 0,003 ат. ед. Барьеры вращения молекул CH_3X ($\text{X}=\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}$) отличаются от самосогласованных не более чем на 0,02 ккал/моль и соотв. потенциальные кривые практически параллельны. Изложенный подход позволяет быстро проводить полуэмпирич. конформац. расчеты очень больших молекул, т. к. объем вычислений при нахождении оптим. СЛМО пропорционален N^2 , где N — число связей и неподеленных пар. В. Я. Беспалов

CH₄

(2i)

1981

10 Д399. Параметры линий метана в области от 2385 до 3200 см⁻¹. Line parameters of methane from 2385 to 3200 cm⁻¹. Toth Robert A., Brown Linda R., Hunt Robert H., Rothman Laurence S. «Appl. Opt.», 1981, 20, № 6, 932—935 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения газообразного метана в области 2385—3200 см⁻¹ с помощью решеточного спектрометра с разрешением 0,02 см⁻¹ и фурье-спектрометра с разрешением 0,01 см⁻¹ при T -рах 296 и 160 К. Определены частоты и интенсивности 8076 линий, интенсивности которых превышали 3,3 · 10⁻²⁴ см · моль⁻¹. Зарегистрированные линии отнесены к полосам ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ молекулы ¹²CH₄, полосам ν_3 , $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ молекулы ¹³CH₄ и полосам ν_1 , ν_4 , $2\nu_5$ молекулы CH₃D. Для 97% линий найдены значения энергии нижнего уровня соответствующего перехода. Приведены частоты центров указанных полос, число зарегистрированных линий и максим. интенсивность линии для каждой полосы. Библи. 30.

Н. Ф.

р. 10. 1981

CH₄

(Di)

1981

94: 147842a Line parameters of methane from 2385 to 3200 cm⁻¹. Toth, Robert A.; Brown, Linda R.; Hunt, Robert H.; Rothman, Laurence S. (Jet Propul. Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91103 USA). *Appl. Opt.* 1981, 20(6), 932-5 (Eng). New line parameters of the CH₄ spectrum were incorporated in the AFGL compilation for the 2385-3200-cm⁻¹ region and were detd. from data recorded at 0.01- and 0.02-cm⁻¹ resolu. Obsd. line positions and strengths are given for ~8076 absorptions with strengths $> 3.3 \times 10^{-24}$ cm/mol. (8.2×10^{-5} cm⁻² atm⁻¹). Lower state energies are given for 97% of the absorptions listed. Most of the lower states are detd. through assignment of:

7 bands of ¹²CH₄ (ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$), 4 bands of ¹³CH₄ (ν_3 , $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$ and $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$), and 3 bands of CH₃D (ν_1 , ν_4 , and $2\nu_3$). A few of the lower state energies were detd. exptl. from the data taken at cold sample temps.

C.A. 1981, 94, N18

CH₄

1981

Turner F.F.

Matrix Isol. Spectrosc.

UK-enerгия Lect. and Discuss. NATO
Adv. Study Inst., Montpel-
lier, July 17-31, 1980, Dor-
recht e.a. ● 1981, 173-186.

(en. N₂ ; III)

CH₄

1981

96: 151783r Use of a free-expansion jet in ultrahigh resolution Raman spectroscopy. Valentini, James J.; Esherick, Peter; Owyong, Adelbert (Los Alamos Natl. Lab., Univ. California, Los Alamos, NM 87545 USA). *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1981, 288(Proc. Los Alamos Conf. Opt.), 288-92 (Eng). Rotationally-resolved, ultra-high-resoln. stimulated Raman spectra of CH₄, CD₄, and SF₆ were obtained in continuous wave and pulsed free-expansion jets, using a simple and inexpensive nozzle-and-vacuum-chamber app. Through variation of the nozzle orifice diam., nozzle backing pressure, and axial location of the spectroscopic probe region it is possible to nearly independently control the spectral Doppler width, rotational temp., and mol. d. in the jet. Using relatively mild expansion conditions a pure methane jet was cooled to a rotational temp. of 13 K. This control of temp., independent of d., allows sepn. of otherwise unresolvable spectral features and unambiguous identification of band-heads, hot-bands, and other spectral features.

CKP RUCO-
Koro payu-
ultrahigh

④ SF₆

C. A. 1982, 96, N 18

СН₄

1981

23 Б94. Неэмпирический расчет интенсивностей линий в спектрах КР; анализ приближения поляризуемости связей и модели взаимодействующих атомов. Van Hemert M. C., Blom C. E. Ab initio calculations of Raman intensities; analysis of the bond polarizability approach and the atom dipole interaction model. «Mol. Phys.», 1981, 43, № 1, 229—250 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 4—31 ГФ рассчитан тензор электронной поляризуемости (ЭП) и его пр-ые по координатам симметрии для 4 10-электронных молекул: HF, H₂O, NH₃ и CH₄. При вычислении тензора ЭП использованы два способа:

интенсивности
линий
в спектрах КР

ⓧ
(+3)



X. 1981, 19, №23.

а) метод конечной теории возмущений (КТВ) и б) расчет во 2-м порядке зависящей от времени теории возмущений (ЗВТВ). Полученные результаты сопоставлены с данными расчетов в приближении поляризуемости связей (ППС) и с использованием модели взаимодействующих атомов (МВА). Неэмпирич. расчет с использованием как КТВ, так и ЗВТВ приводит к хорошему согласию с имеющимися эксперим. данными. Компоненты тензора ЭП найдены немного заниженными (на $\sim 10\%$) для всех молекул. Эксперим. данные для пр-ных тензора ЭП имеются только для CH_4 и хорошо согласуются с расчетом (эксперим. данные — в скобках): S_1 7,5 (8,1), S_2 1,18 (0,85), S_3 5,2 (4,9), S_4 0,17 (0,22). Результаты расчетов в ППС и с использованием МВА дали хорошее согласие с экспериментом только для статич. тензора ЭП и его производных по координатам симметрии для вал. кол. Для деф. кол. результаты расчетов с использованием этих двух методов неудовлетворительны. К. Я. Бурштейн

1981

CН₄

9 Д490. Поглощение на самоуширенных вращательных линиях основной полосы ν_4 $^{12}\text{CH}_4$. Absorption by self-broadened rotational lines in the ν_4 -fundamental of $^{12}\text{CH}_4$. Varanasi Prasad, Kot Fung—Kit. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1981, 25, № 4, 307—309 (англ.)

М.М.

Получены спектры ИК-поглощения газообразного метана при давлении 0,267—3,2 атм. в слое 6,1 см⁻¹ при 300 К в области 1230—1370 см⁻¹ с разрешением 0,2 см⁻¹ и несколько см⁻¹. Те же спектры рассчитаны с использованием литературных данных об интегр. интенсивности полосы ν_4 , частотах линий и коэф. самоуширения. Прекрасное согласие рассчитанных данных с экспериментальными подтверждает правильность величины 145 см⁻² атм⁻¹ для интенсивности полосы ν_4 при норм. условиях и показывает ошибочность других данных.

М. В. Т.

ф. 1981 №9

1981

CH₄

9 Д488. Измерения интенсивности полосы $2\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ при низких температурах. Intensity measurements in the $2\nu_3$ -band of $^{13}\text{CH}_4$ at low temperatures. Varanasi Prasad. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1981, 25, № 4, 319—323 (англ.)

интенсивн.

исследов

(22)

Измерены интенсивности вращательных линий полосы $2\nu_3$ газообразного метана $^{13}\text{CH}_4$ при t -рах 100—300 К для линий от $P(8)$ до $R(7)$ с разрешением $0,15 \text{ см}^{-1}$. Линии уширены водородом при давлении 3 атм. Интегр. интенсивности определены сравнением наблюдаемых спектров с рассчитанными. Приведены полученные по этим данным интенсивности линий J -мультиплетов. Интенсивности линий $^{13}\text{CH}_4$ ниже найденных для $^{12}\text{CH}_4$, что связано с влиянием возмущений на интенсивность полосы $2\nu_3$, величина которых меняется при изотопном замещении. Отмечены различия в температурной зависимости интенсивности Q -ветвей молекул $^{13}\text{CH}_4$ и $^{12}\text{CH}_4$. М В. Т.

Ф. 1981 N9

CH₄

Lommen 12131 1981.

Wilson S., et al.

Жерни
возбужд.
состоян.
расчет
(E)

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

Отпуск 12773

1981

9 Д52. Влияние кориолисова взаимодействия на статистическую сумму для молекул типа сферического волчка. The influence of Coriolis-coupling on the partition function of spherical top molecules. Witschel W. «J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer», 1981, 25, № 5, 463—470 (англ.)

Рассмотрен учет кориолисова взаимодействия компонентов трижды вырожденных колебаний при вычислении статистич. суммы по колебательно-вращательным состояниям молекул типа сферич. волчка. Методом возмущений во втором приближении получены аналитич. выражения для кориолисовых поправок к статистич. сумме. Выполнен численный расчет кориолисовых поправок для молекул MX_4 , с $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ и $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Показано, что во всех случаях кориолисовы поправки к статистич. сумме пренебрежимо малы.

М. Р. Алиев



[Handwritten signature]

C H₄

C F₄

C Cl₄

C Br₄

C I₄

(CH₄, H₂)

4-19

Ф 1981 N 9

CH₄

1981

Yu Weizhou, et al.

I.P., & i
meoree
pacreie

Kesue Tongbao 1981,
23, 1471.

(see. MnO₄ ; 11)