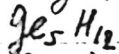
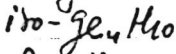
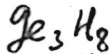


$G_2 + H$

1962

J. E. Drake, W. L. Jolly

J. Chem. Soc., 1962, 2807.



изучены германий

всех излучений

взбужденных электр. разрядом

на монохроматическом

излучении ИК-спектры,

масс-спектры, пробитие

материала резонанс.

Ge-H

(v)

15 Б 219. Влияние окружения в молекуле на частоту валентного колебания Ge—H. Mathis Raymond, Satge J., Mathis F. Influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence de vibration de valence Ge—H. «Spectrochim. acta», 1962, 18, № 11, 1463—1472 (франц., рез. англ.)

1962

Для соединений, содержащих группы GeH_3 , GeH_2 и GeH , в основном алкилгерманов, из ИК-спектров определены значения частот вал. кол. Ge—H $\nu(\text{Ge—H})$ возрастает в случае $-I$ -заместителей при атоме Ge и уменьшается в случае $+I$ -заместителей. Влияние заместителей на $\nu(\text{Ge—H})$ аддитивно и это обстоятельство может быть использовано для оценки индуктивного эффекта. Выведено эмпирич. соотношение, пользуясь к-рым можно определить $\nu(\text{Ge—H})$; $\nu(\text{Ge—H})$ для структур типа RR'R'' GeH может быть приближенно вычислена из суммы σ^* коэф. Тафта для R, R' и R'' с помощью соотношения $\nu(\text{Ge—H}) \text{ (см}^{-1}\text{)} = 2008 + 16,5 \sigma^*$.

Н. Чумаевский

х. 1966. 15

1962

ZX_3Y : Thyagarajan G.

$Z = Si, Ge$

$X, Y = H, D, T$

"J. Molec. Spectrosc", 1962, 2,
n^o 1, 73.

Полученные бранчайевского
метода симметрия симметрирует
как молекулы ZX_3Y ($Z = Si$
или Ge ; $X, Y = H, D$ или T)
с аксиальной симметрией.

знак постоянный в
каждой строке переменной
(см. $\mathbb{Z}_3$ Y)

Ge_3H_8

Saalfeld F. S.,
Spec H. Y.

1963

D_0

Inorgan. Chem., 1963,
2, ~ 1, 50.



$(\text{Ger. Si}_2\text{H}_6)^{\text{III}}$

Ge-H (5)

1969

Радикович И. Б.
Шенников В. Г.

Δ E

Докл. АН СССР, 188(1),
124.

(see. Li-H) III

GeO_2

XIV-169 1970

Vi,
возмр.,
сбрукт.

Ogden J. S., Ricks M.
J.

J. Chem. Phys.,
1970, 52, N1, 352-57.

1973

GeH_{xy}GeF_{xy}(re, c, y.)
pacrum

52568n CNDO-2 (complete neglect of differential overlap) method for third-row molecules. Hase, H. L.; Schweig, A. (Fachbereich Phys. Chem., Univ. Marburg, Marburg/L., Ger.). *Theor. Chim. Acta* 1973, 31(3), 215-20 (Eng). The CNDO/2 method was extended to Ge, As, Se, and Br compds. with H, F, Cl, Me, CN, NO, C₂H₂, and Et. Bond lengths and angles, dipole moments and contributions to them due to the net at. charges and *sp* and *pd* mixing, μ_p and μ_{pd} , and ionization potentials were calcd. For the hydrides and interhalogen compds., the bond angles were reproduced well, whereas the bond lengths differed a little from exptl. results. For these and the other compds. considered, the ionization potentials were too high by 2-3 eV but showed the same trends as exptl. values. The μ_p and μ_{pd} contributions were higher than the corresponding terms in mols. contg. second-row atoms.

+31

A

C.A. 1974. 80. N10

C_2H_4

1974

Bhramik Amiyansu,
Basu Rama.

No

"Indian J. Chem." 1974, 12,
N4, 379-381 (auu)

(au C_2H_4 ; III)

Ф. 1975. N3.

GeH_5^+

оттиск 10985

1980

№ 6 Д250. GeH_5^+ и сродство к электрону моногерма-
на. GeH_5^+ and the proton affinity of monogermane.
Senzel S. N., Abernathy R. N., Lampe F. W.
«J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 23, 3066—3067 (англ.)

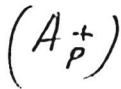
Масс-спектральным методом изучены продукты реак-
ции $\text{GeH}_4 + \text{R}^+$, $\text{R}^+ = \text{C}_2\text{D}_3^+$, D_3S^+ , C_3D_7^+ в области
кинетич. энергий E ионов R^+ от 2,5 до 7,5 эВ. Ширина
энергетич. распределения ионов в пучке составляла
0,3 эВ и давление в реакционной камере 10^{-3} мм рт. ст.
По зависимостям выхода GeH_4^+ от E сделан вывод,
что отрыв D^+ молекулой GeH_4 от C_2D_3^+ является эксо-
термич. реакцией и эндотермич. реакцией в случае D_3S^+
и C_3D_7^+ . В результате определено сродство GeH_4 к про-
тону от 7,03 до 7,11 эВ. А. Ф. Шестаков

(Ae^-)

сп. 1987. № 6

получения у тв. D_2O_3 .

11 Б1013. GeH_5^+ и сродство к протону моногермана. Senzer S. N., Abernathy R. N., Lampe F. W. GeH_5^+ and the proton affinity of monogermane. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 23, 3066—3067 (англ.)



Методом рассеяния пучка ионов на молекулах газа с последующим анализом ионных продуктов квадрупольным масс-спектрометром исследован процесс образования ионов GeH_5^+ . Использование меченных дейтерием ионов позволило доказать, что ионы типа GeH_4^+ образуются в результате бимолек. р-ций GeH_4 с C_2D_2^+ , C_2D_3^+ , C_3D_5^+ , C_3D_7^+ и D_3S^+ . На основе зависимости поперечных сечений образования GeH_4D^+ от энергии ионов установлено, что р-ции его образования с участием ионов C_2D_2^+ , C_2D_3^+ и C_2D_5^+ являются экзотермич., в то время как р-ции GeH_4 с C_3D_7^+ и D_3S^+ — эндотермичны. Определена величина сродства к протону моногермана, равная 7,03—7,11 эВ. Моногерман является более ~~сильным~~ бренстедовским основанием, чем моносилан, на 0,43 эВ. В. А. Сараев

2.1981. N 11

H_2GeO

nb. u. p.
Ci, 4.17.

Trinquier G., et al 1980

3rd Int. Conf. Organometal.
and Coord. Chem. Germa-
nium, Tin and lead,
Dortmund, 1980

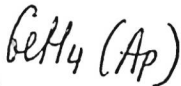
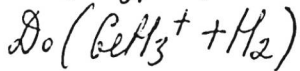
● $(K_2GeH_2)_{III}$



1981

99: 218953d Proton affinity of germane and the shape of protonated germane. Kohda-Sudoh, Susumu; Ikuta, Shigeru; Nomura, Okio; Katagiri, Shigeyoshi; Imamura, Masashi (Dep. Chem., Hirosaki Univ., Hirosaki, Japan 036). *J. Phys. B* 1981, 16(17), L529-L531 (Eng). The structure of GeH_5^+ is a complex of $\text{GeH}_3^+ + \text{H}_2$ with C_s symmetry. The proton affinity was calcd. to be 7.3 eV. The dissocn. energy of GeH_5^+ into $\text{GeH}_3^+ + \text{H}_2$ was 74 kcal/mol.

сложная,



C.A. 1983, 99, N26



[ommua 11394] 1981.

Toman J. J.; et al.

Кб. мех.
факт

Theor. chim. acta,
1981, 58, 285-94

● $[\text{Cu} \text{C}(\text{CH}_3)_4, \text{III}]$

Ge_2H_4

1982

Fjeldberg Torngy, Haaland Arne, et al.

номери,
структ.,
и.п.,
 ΔE .

J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 1982, N24,

1407-1408.

(сер. C_2H_4 ; III)

Ge₂H₄

От. 15269 1982

2 Б35. Необычный характер связи в изогнутом транс-дигермене. Unusual bonding in trans-bent digermene. Trinquier G., Malrieu J.-P., Rivière P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 17, 4529—4533 (англ.)

геометрия,
структура,
ΔE

⊗
(+2)

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП с учетом и без учета конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитаны два изомера Ge₂H₄ в их синглетных состояниях: дигермен, H₂Ge=GeH₂ (I) и гермилгермен, HGe—GeH₃ (II). Расчеты изомеров, как и гермилена, GeH₂ (III), выполнены в двухэкспонентном базисе, дополненном 4d-поляризац. функциями Ge. Для выделения валентной оболочки Ge использован псевдопотенциал типа Дюрана — Бартела. Расчет КВ проводили путем вариационного расчета волновой функции нулевого приближения, построенной путем итерационного выбора наиболее важных конфигураций, вклад остальных конфигураций учитывали в рамках 2 порядка теории возмущений Меллера — Плессета. В рамках обоих методов проведена оптимизация

X. 1983, 19, № 2

геометрии при эксперим. значении $R(\text{Ge}-\text{Ge})$, а в рамках КВ проведена полная оптимизация изомера I, $R(\text{Ge}-\text{Ge}) = 2,325 \text{ \AA}$, угол наклона $\sim 39^\circ$. Согласно расчету КВ транс-изогнутая форма I на 4,6 ккал/моль устойчивее II и является наиболее стабильной. Хим. связь в I в отличие от аналогичных соединений C и Si осуществляется двумя ($n\sigma - p\pi$) семиполярными изогнутыми связями донорно-акцепторного типа между двумя III в синглетных состояниях. По этой причине I из-за наличия двух взаимодействующих двухвалентных III следует скорее рассматривать как «дигермилен». Обсуждены различные факторы, способствующие образованию таких необычных связей и отмечено, что наиболее важным из них является энергия синглет-триплетного расщепления в XH_2 , к-рая при переходе от C к Ge монотонно меняется от -10 до $+19$ ккал/моль.

С. Долин

Ge₂H₄

Omnick 15269

1982

ab initio
paren

97: 98704h Unusual bonding in trans-bent digermene. Trinquier, Georges; Malrieu, Jean Paul; Riviere, Pierre (Lab. Phys. Quant., Univ. Paul Sabatier, 31062 Toulouse, Fr.). *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104(17), 4529-33 (Eng). Ab initio calcns. using pseudopotentials were carried out on the two singlet isomers of Ge₂H₄ at both SCF (double + *d* basis set) and CI levels. Digermene (H₂Ge:GeH₂) is 5 kcal/mol more stable than germylgermylene (HGe-GeH₃). Its trans-bent geometry does not depend strongly on correlation effects; the wagging angle of the GeH₂ groups is 39° while the planar form stands 3-4 kcal/mol higher in energy. The type of bonding occurring in digermene can be described as two semipolar bent bonds between two singlet germynes.

C.A. 1982, 97, N12

GeH_5^+

Om. 17645

1983

2 Д136. Протонное сродство GeH_4 и структура GeH_5^+ . Proton affinity of GeH_4 and the shape of GeH_5^+ . Kohda-Sudoh Susumu, Ikuta Shigeru, Nomure Okio, Katagiri Shigeyoshi, Imamura Masashi. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1983, 16, № 17, L529—L531 (англ.)

С учетом конфигурац. взаимодействия выполнены неэмперич. расчеты энергий связи GeH_4 и GeH_5^+ . Найдено, что энергия протонного сродства для GeH_4 равна 7,3 эВ. Ион GeH_5^+ имеет C_2 -симметрию и представляет собой комплекс GeH_3^+ с присоединенной молекулой H_2 . Энергия отрыва H_2 от GeH_5^+ при этом составляет ~0,3 эВ. Б. Ф. Горднеев

кометр, стр.,
Е, До

(4) ~~Д~~ $\text{GeH}_4(\text{Ar})$ ●

ф. 1984, 18, № 2

Ge-H

1983

Mc Kean D.C.

7. Mol. Struct., 1984, 113:
вращательные Mol. Spectrosc. and
колебательные Mol. Struct. 1983. Proc.
группы и 16 Eur. Congr. Sofia, 12-
протонные 16 Sept., 1983, Pt A,
связей. 251-266.
(соед. C-H; III)

Ge-M
(в соединении
Ge).

1983

19 Б247. Исследования частот валентных колебаний изолированных связей GeH. II. Влияние замещения и индуктивный эффект. Studies of isolated GeH stretching frequencies. II. Substituent and inductive effects. McKean D. C., Torto I., Mackenzie M. W. «Spectrochim. acta», 1983, A39, № 5, 399—408 (англ.)

Путем анализа эксперим. данных по характеристикам полос вал. кол. связей Ge—H для большого числа германов показано: 1) выполнение приближенной аддитивности влияния групп Cl, метил, этил и пропил при α -замещении; 2) рост частоты вал. кол. Ge—H с ростом электроотрицательности заместителя и с ростом числа таких заместителей при α -замещении; 3) реализация для алкилгерманов корреляционного соотношения $\nu = 2037 + 47\sum\sigma^*$, где σ^* — параметр Тафта; 4) необходимость учета конформац. и фазовых изменений в валентных частотах Ge—H и, как следствие этого; 5) ошибочность полученных ранее корреляционных соотноше-

X. 1983, 19, № 19

ний. Проведено сопоставление изученных св-в германов с их углеродными и кремниевыми аналогами. Обсуждена возможная граница приложения указанных выше закономерностей к имеющимся в лит-ре эксперим. данным. Сообщ. I см. пред. реферат. Ю. Н. Панченко



GeH₄

Дм. 19803

1983

18 Б1017. Неэмпирическое изучение двойной связи германий—германий в дигермене. An ab initio study of a germanium—germanium double bond in digermene. Nagase S., Kudo T. «J. Mol. Struct.», 1983, 103, Suppl. «Teochem», 12, 35—44 (англ.)

В рамках ограниченного метода Хартри—Фока при использовании двухэкспонентного базиса из сгруппированных гауссовых ф-ций при различных геометрич. конфигурациях проведены расчеты молекулы дигермена Ge₂H₄. Найдено, что равновесная геометрич. конфигурация молекулы является неплоской (симметрия C_{2h}). Исследован процесс внутримолек. перегруппировки H₂Ge=GeH₂ ⇌ HGe—GeH₃. Проведено сравнение с аналогичными соединениями кремния и углерода. Оценены энергия присоединения H₂ к дигермену, а также сродство к протону дигермена и аналогичных соединений кремния и углерода. Б. И. Жилинский

Do, Ант, ном,
структ.

Х. 1984, 19, N 18

H_3Ge-H

1983

23 Б1077. Кинетика газофазной реакции между ионом и GeH_4 и энергия диссоциации связи $D(H_3Ge-H)$. Kinetics of the gas-phase reaction between iodine and monogermene and the bond dissociation energy $D(H_3Ge-H)$. Noble Paul N., Walsh Robin. «Int. J. Chem. Kinet.», 1983, 15, № 6, 547—560 (англ.)

Взаимодействие иода с GeH_4 при 403—446°С приводит к образованию GeH_3J , GeH_2J_2 и HJ в кач-ве основных продуктов р-ции. При больших степенях конверсии образуется по крайней мере еще один продукт. Перв. продуктом р-ции является GeH_3J . Начальная скорость р-ции описывается ур-нием $dJ_2/dt = k[J_2]^{1/2}[GeH_4]/(1 + k[HJ]/[J_2])$ в широком диапазоне давлений GeH_4 и J_2 . Втор. р-ции GeH_3J оказывают влияние на кинетику процесса, однако при начальных соотношениях реагентов $[GeH_4]_0/[J_2]_0 \geq 100$ суммарная скорость р-ции описывается теми же константами, что и начальная ско-

Do

X. 1983, 19, № 23

рость. Сделан вывод что р-ция протекает по цепному механизму; определена константа скорости начальный стадии $J + \text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_3 + \text{HJ}$ $\lg k_1$ (дм³/моль·с) = $(11,03 \pm 0,13) - (52,3 \pm 1 \text{ кДж/моль})/RT \ln 10$. Получено значение для энергии диссоциации связи (GeH₃—H) 346 ± 10 кДж/моль. Эта величина обсуждается в сравнении с данными для энергии связей Ge—Ge и Ge—C.

Резюме



GeH_5^+

1983

Sudoz Susumu, Nomura
Oki, et al:

Au^+

Риказакү кэнкүсёё хо-
геометр., кону, Repts Inst. Phys.
структ. and Chem. Res, 1983, 59
N3, ● 71-78.

(see GeH_4 ; III)

GeH₄

1984

9 Д122. Релятивистский расширенный метод Хюккеля с итерациями по заряду и его приложение к системам Ge_2H_4 , Sn_2H_4 и Pb_2H_4 . Charge iterative relativistic extender Hückel theory and its application to the digermene, distannene and diplumbene systems. Glegg-Horn J. T., Hammond N. D. A. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 6, 621—624 (англ.)

Предложена модификация релятивистского расширенного метода Хюккеля, включающая итерационную процедуру, позволяющую учесть зависимость матричных элементов гамильтониана от эффективных зарядов на атомах. Схема использована для расчета равновесной геометрии и стабильности молекул $\text{H}_2\text{M} - \text{MH}_2$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) и их изомеров $\text{HM} - \text{MH}_3$. Найдено, что в рассмотренном ряду угол скрещивания, т. е. угол между биссектрисой угла HMH и прямой вдоль связи $\text{M} - \text{M}$, увеличивается от 35° у Ge_2H_4 до 65° у Pb_2H_4 . Изомер $\text{H}\text{Sn} - \text{SnH}_3$ является более стабильным чем основная конформация $\text{H}_2\text{Sn} - \text{SnH}_2$. Проведенные также предварительные расчеты молекул Ga_2H_2 и TlH_2 указывают на их нестабильность.

—А. И. Дементьев

расчет
геометр.,
структ.,

~~12~~ 12 (12)

ср. 1984, 18,
№ 9

Ge₂H₄

1984

16 Б1041. Итерационный по заряду, релятивистский вариант расширенного метода Хюккеля и его применение к системам дигермена, дистаннена и диплюмбена. Charge iterative relativistic extended Hückel theory and its application to the digermene, distannene and diplumbene systems. Gleghorn J. T., Hammond N. D. A. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 6, 621—624 (англ.).

Модифицирован релятивистский вариант расширенного метода Хюккеля (PPMX), предложенный и реализованный ранее Лором и Пинкко («QCPH Bull.», 1983, 3, 468). В выражения диагональных матричных элементов секулярного уравнения PPMX введены зависящие от заряда члены. С помощью модифицированного PPMX оптимизированы углы θ между бисектрисой угла связи HMH и направлением связи M—M в системах M_2H_4 ($M = \text{Ge, Sn, Pb}$). Установлено, что θ возрастает от 35° в Ge_2H_4 до 65° в Pb_2H_4 . Стабильность систем M_2H_4 возрастает в той же последователь-

геометр, стр.

(44) [X]

X. 1984, 19, N 16

Sn₂H₄, Pb₂H₄, Ge₂H₄
Te₂H₄

ности. Аналогичные расчеты равновесных углов θ в нерелятивистском варианте РМХ привели к существенно меньшим значениям углов θ в системах M_2H_4 . В рамках РРМХ исследована также стабильность изомеров $HMMH_3$. Установлено, что система Ge_2H_4 при углах $\theta=0$ и 35° более стабильна, чем изомер $HGe-GeH_3$. Аналогичная картина наблюдается и для Pb_2H_4 . В случае Sn_2H_4 более стабильным найден изомер $HSn-SnH_3$. Результаты расчетов систем M_2H_2 , $M=Ga, Tl$, в рамках РРМХ указывают на неустойчивость соотв. соединений.

И. А. Тополь

GeH_5^+

1984

5 Д37. Форма и сродство к протону GeH_5^+ ; теория существования и распада. The shape and the proton affinity of GeH_5^+ , and the theory of its existence and breaking up. Khoda-Sudoh Susumu, Ikuta Shigeru, Nomura Okio, Katagiri Shigeo-shi. «Нихон кагаку кайси, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1984, № 10, 1625—1636 (яп.; рез. англ.)

Определена геометрия молекулы GeH_5^+ . Молекула GeH_5^+ представляет собой свободные комплексы GeH_3^+ и фрагменты H_2 . Симметрия молекулы C_s , а не D_{3h} , как предполагалось ранее (H. Hartmann et al. Theor. Chim. Acta (Berl.), 17, 131 (1970)). Химич. связь в GeH_5^+ анализируется в деталях различными методами и с разных точек зрения. Сродство к протону составляет 7,12 эВ. Найдено, что расчеты с помощью теории самосогласованного поля обеспечивают достаточную точ-

геометрия,
структура
 Au^+

ср. 1985, 18, 15

ность для абс. величины сродства к протону. Обсуждаются причины, по которым трудно обнаружить GeH_5^+ в реакции переноса протона GeH_4 . Величина 0,31 эВ достаточна, чтобы стабилизировать GeH_5^+ относительно $\text{GeH}_3^+ + \text{H}_2$. Большое количество энергии, образующейся в результате протонирования, распределяется по молекуле путем релаксации. Когда связь между GeH_3^+ и H_2 приобретает избыточную энергию относительно собств. энергии связи, молекула легко диссоциирует на фрагменты. Эти результаты получены неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО с использованием двухэкспоненц. базиса и диффузных гауссовых орбиталей для каждой оболочки с добавлением поляризац. ф-ций f -типа для Ge и p -типа для H.

Резюме

GeH_5^+

1984

[101: 216738y The shape and the proton affinity of germanium hydride (GeH_5^+), and the theory of its existence and breaking up. Khoda-Sudoh, Susumu; Ikuta, Shigeru; Nomura, Okio; Katagiri, Shigeyoshi (Lab. Catal., Inst. Phys. Chem. Res., Wakoh, Japan 351-01). *Nippon Kagaku Kaishi* 1984, (10), 1625-36 (Japan). The mol. geometry of GeH_5^+ was detd.; it is a loose complex of GeH_3^+ and H_2 fragments. The mol. symmetry is C_s . The chem. bonding in GeH_5^+ was analyzed in detail. The proton affinity of GeH_4 is 7.12 eV; an SCF calcn. was sufficient to obtain the abs. value of the proton affinity, since the corrections canceled out. The reason why it is difficult to detect GeH_5^+ in the proton-transfer reaction of GeH_4 is discussed. Only 0.31 eV is enough to stabilize GeH_5^+ in ref. to $\text{GeH}_3^+ + \text{H}_2$. The large amt. of energy gained by protonation is distributed in the mol. during relaxation. When the bond between GeH_3^+ and H_2 gains energy in excess of its bond energy, the bond easily dissocs. into fragments. These results were obtained by the ab-initio LCAO-MO-SCF method with a basis set of double-zeta quality plus a diffuse GTO in each shell. Polarization functions were added, *f*-type for Ge and *p*-type for H.

мгнукмгпа,

Ас,

моор. парем

C. A. 1984, 101, N24.

GeH_5^+

1984

10 Б1025. Геометрия и сродство к протону GeH_5^+ и теория его существования и распада. Khoda-sudo Susumu, Ikuta Shigeru, Nomura Okio, Katagiri Shigeyoshi. «Нихон кагаку кайси, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1984, № 10, 1625—1636 (яп.; рез. англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием 4 базисных наборов различного кач-ва, начиная от минимального ОСТ-3 ГФ и до расширенного базисного набора Даннинга — $[(14s10p6d)/(6s5p2d)]$ для Ge и $4s/2s$ для H, дополненным поляризац. f -функциями на Ge и p -функциями на H, проведены расчеты электронного и геометрич. строения молекулы GeH_4 и иона GeH_5^+ . Приведены рассчитанные во всех базисах значения полных энергий, геометрич. параметров, орбитальных энергий и сродства к протону. Показано, что GeH_5^+ имеет симметрию C_s , а не D_{3h} , как было предсказано ранее на основании неэмпирич. расчетов в малых базисах (см. Hartmann H. et al. «Theor. Chim.

Ан+,
геометрия,
структура

х. 1985, 19, N 10

Акта», 1970, 19, 155). Обсуждена природа хим. связи в GeH_5^+ . Рассчитанное сродство к протону молекулы GeH_4 найдено равным 7,12 эВ. Проанализированы трудности определения GeH_5^+ в ионно-молек. р-циях переноса протона с участием GeH_4 . Рассчитанная в расширенном поляризац. базисе разность полных энергий GeH_5^+ и суммы полных энергий GeH_3^+ и H_2 составляет всего 0,31 эВ. Вследствие эффектов релаксации большое кол-во энергии, приобретенной при протонировании, распределяется вдоль молекулы. Когда связь между фрагментами GeH_5^+ (GeH_3^+ и H_2) приобретает избыток энергии, она легко диссоциирует на фрагменты. Результаты расчетов сопоставлены с лит. данными для систем CH_5^+ и SiH_5^+ . И. Н. Сенченя



Gen H_{2n}

1984

Rubio J., Illas F.,

молекуляр.
структ.,
распредел.

J. Mol. Struct., 1984,
110, N 1-2, Suppl. Theo-
chem, 19, N 1-2, 131-137.

(сер. $\text{Si}_n H_{2n}$; III)

GeH_5^+

1986

Ikuta S., Sudoh S.K.,
et al.

Ap; Appl. Quantum Chem.,
Proc. Nobel Laureate
Symp. 1984 (Pub. 1986),
313-23. ●

(see GeH_4 ; iii)

GeH_n
n = 1-4

Отт. 33780

1990

9 Д110. Теоретическое исследование GeH_n, AsH_n и SeH_n: энергии диссоциации связей. Theoretical study of GeH_n, AsH_n, and SeH_n: Bond dissociation energies / Binning R. C. (Jr.), Curtiss Larry A. // J. Chem. Phys. — 1990. — 92, № 3. — С. 1860—1864. — Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом корреляции электронов в 4-м порядке теории возмущений Меллера — Плессета в базисах гауссовых ф-ций 14s11p5d/4s и 14s11p5d/5s1p, сгруппированных в 6s4p1d/2s и 9s6p2d/3s1p с дополнительным включением по одной d-ф-ции для тяжелых атомов исследовано электронное строение GeH_n, n=1—4, AsH_n, n=1—3, и SeH_n, n=1—2. Приведены равновесная геометрия, колебательные частоты. Энергии диссоциации хорошо согласуются с данными по фотоионизации. Энтальпии образования при 0 К предположительно обладают точностью $\simeq \pm 3$ ккал/моль. Подвергнуто сомнению эксперим. значение энтальпии образования для GeH₄.

В. Л. Лебедев

М. П.
ф. 1990, н. 9

AsH_n

SeH_n

GeH_n
n=1-4

07.33780

1990

18 Б1074. Теоретическое изучение GeH_n, AsH_n и SeH_n: энергии диссоциации связей. Theoretical study of GeH_n, AsH_n, and SeH_n: bond dissociation energies / Binning R. C., Curtiss Larry A. // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 3.— С. 1860—1864.— Англ.

Рассчитаны энергии атомизации и диссоциации связей в молекулах GeH_n (n=1—4), AsH_n (n=1—3) и SeH_n (n=1—2). Равновесные геометрич. параметры и колебат. частоты определены при расчетах методом ССП. Энергии равновесных конфигураций вычислены далее с помощью теории возмущений Меллера—Плессета 4-го порядка. Использован базис сгруппир. гауссовых ф-ций (14s12p6d)/[9s6p2d] на Ge, As и Se и (5s1p)/[3s1p] на H. Вычисленные энергии диссоциации связей согласуются с эксперим. фотоионизац. данными. На основе полученных значений энергии и эксперим. данных об изолир. атомах определены энтальпии образования ΔH_{10}^0 гидридов при 0 К (точность оценена в ± 3 ккал/моль): SeH — 36,8; SeH₂ — 9,8; AsH — 58,1; AsH₂ — 40,5; AsH₃ — 19,2; GeH — 76,0; GeH₂ — 59,2; GeH₃ — 52,8 и GeH₄ — 19,6 ккал/моль.

А. А. Сафонов

М.А.

Е1(12)

X.1990, N18

GeH_n

n=1-4,

Am 33780

1990

racem do

112: 165456x Theoretical study of germanium hydrides, arsenic hydrides, and selenium hydrides (GeH_n, AsH_n, and SeH_n): bond dissociation energies. Binning, R. C., Jr.; Curtiss, Larry A. (Dep. Chem. Phys., Carlow Coll., Pittsburgh, PA 15213 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 92(3), 1860-4 (Eng). Ab initio MO theory (Moeller-Plesset perturbation theory to fourth order and new basis sets developed for: Ge, As, and Se) is used to calc. the atomization energies of GeH_n (n = 1-4), AsH_n (n = 1-3), and SeH_n (n = 1-2). Good agreement is found with the exptl. bond dissocn. energies of these hydrides derived from recent photoionization studies. The theor. energies are combined with exptl. data on the isolated atoms to det. ideal enthalpies of formation at 0 K for these hydrides, which are expected to have an accuracy of about ±3 kcal/mol (±0.15 eV).

(+2) ☒

c.A. 1990, 112, N 18



AsH_n,
n=1-3

SeH_n
n=1-2

GeH_n, GeH_n⁺ On 35 28/a" 1990

n = 1, 2

113: 46571s Theoretical study of germanium hydrides, arsenic hydrides, and selenium hydrides (GeH_n, AsH_n, and SeH_n): ionization energies. Binning, R. C., Jr.; Curtiss, L. A. (Dep. Chem., Univ. Puerto Rico, Rio Piedras, P. R. 00931). *J. Chem. Phys.* 1990, 92(6), 3688-92 (Eng). Ab initio MO theory (Moeller-Plesset theory to fourth order with a series of extended basis sets) has been used to calc. the total energies of GeH_n⁺ (n = 1-4), AsH_n⁺ (n = 1-3) and SeH_n⁺ (n = 1-2). In combination with previously published results on the neutral hydride mols., the data are used to derive ionization energies of the neutral species and appearance potentials of the ions with an expected accuracy of ±0.15 eV. Exptl. data are reviewed in light of these results. Theor. predictions of the structures of several cations are discussed including the Jahn-Teller distortion in GeH₄⁺.

расчет,
симметрия,
структура.

(42) ☒

C.A. 1990, 113, N 6

AsH_n, AsH_n⁺
SeH_n, SeH_n⁺

GeH_n
 GeH_n^+

($n=1-4$)

геометрии
и

энергии

X. 1991, N 10

DM 35378

1990

№ 10 Б1040. Геометрии и энергии GeH_n и GeH_n^+ ($n=1-4$). Geometries and energies of GeH_n and GeH_n^+ ($n=1-4$) / Das Kalyan K., Balasubramanian K. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 8.— С. 5883—5889.— Англ.

Многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве, методом конфигурац. вз-вия второго порядка и многоссылочным методом КВ с учетом одно- и двукратных возбуждений проведены расчеты основных состояний GeH_n и GeH_n^+ ($n=1-4$). Рассчитаны равновесные геометрич. параметры этих частиц, адиабатич. ПТ ионизации и энергии последоват. диссоциации связей. Найдено, что GeH_3 имеет пирамидальное строение, однако барьер превращения в плоскую структуру симметрии D_{3h} равен всего 4,6 ккал/моль. Показано, что основное состояние GeH_4^+ является ян-теллеровски искаженным состоянием (конфигурация 2A_1 , симметрия C_{2v}), к-рое можно рассматривать как ион-молек. комплекс $\text{GeH}_2^+ \cdot \text{H}_2$. Из нейтральных частиц самой стабильной найден GeH_4 , а из катионных — GeH_3^+ .

И. Н. Сенченя

OM 35378 1990

5 Д123. Геометрии и энергии GeH_n и GeH_n^+ ($n=1-4$). Geometries and energies of GeH_n and GeH_n^+ ($n=1-4$) / Das Kalyan K., Balasubramanian K. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 8.— С. 5883—5889.— Англ.

Проведены расчеты указанных в заглавии молекул и ионов в приближениях полного активного пространства, многоконфигурационного самосогласованного поля с взаимодействием конфигураций второго порядка и методом configuraц. взаимодействий с набором одно- и двукратно возбужденных исходных конфигураций. Рассчитаны равновесные геометрии этих частиц, адиабатич. потенциалы ионизации и энергии связей ($D_e(\text{H}_{n-1}\text{Ge}-\text{H})$ и $D_e(\text{H}_{n-1}\text{Ge}^+-\text{H})$). Основным состоянием GeH_4^+ является $^2A_1(C_{2v})$, которое искажено ян-теллеровским взаимодействием, со структурой $\text{GeH}_2^+\cdot\text{H}_2$. Адиабатич. потенциалы ионизации GeH_n проявляют четно-нечетное чередование. Среди нейтральных частиц наиболее стабильной является GeH_4 , а среди заряженных — GeH_3^+ .
Г. К.

ср. 1991, № 5

GeH_n

$$n = 1 \div 4$$

GeH_n⁺

2e, 2o, 3,
param

DM 35378

1990

114: 30428k Geometries and energies of germanium hydrides and their monpositive ions (GeH_n and GeH_n⁺ (n = 1-4)). Das, Kalyan K.; Balasubramanian, K. (Dep. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ 85287-1604 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(8), 5883-9 (Eng). Complete active space MCSCF (multiconfiguration SCF) (CASSCF) followed by second-order CI (SOC) and multireference singles and doubles CI (MRSDCI) are carried out on the ground states of GeH_n and GeH_n⁺ (n = 1-4). The equil. geometries of these species, adiabatic ionization potentials, and stepwise bond energies [*D*_e(H_{n-1}Ge-H) and *D*_e(H_{n-1}Ge⁺-H)] are calcd. The ground state of GeH₄⁺ is a Jahn-Teller distorted ²A₁(C_{2v}) state with a GeH₂⁺·H₂ complex structure. The adiabatic ionization potentials (IPS) of GeH_n exhibit even-odd alternation. GeH₄ is the most stable among the neutral GeH_n species while GeH₃⁺ is the most stable of the GeH_n⁺.



C.A. 1991, 114, NY

Ge_2H_2

1990

14 Б1035. Кратная связь германий — германий: синглетное электронное основное состояние Ge_2H_2 . Germanium—germanium multiple bonds: the singlet electronic ground state of Ge_2H_2 / Grev R. S., Deleeuw B. J., Schaefer H. F. // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 165, № 2—3.— С. 257—264.— Англ.

В двух различных двухэкспонентных базисах, дополненных поляризац. ф-циями, методом ССП с аналитич. градиентами найдены пять стационарных точек на потенциальной ПВ синглетного состояния молекулы Ge_2H_2 , положения к-рых затем уточнены методом конфигурац. взаимодействия. Приведены полные энергии и частоты нормальных колебаний, включая мнимые, для этих точек. Отмечено сильное сходство потенциальной ПВ данных молекул дигермина и дисилина Si_2H_2 . Основное состояние имеет симметрию C_{2v} и является мостиковой структурой, образуемой двумя атомами водорода с углом между плоскостями GeH_1Ge и GeH_2Ge 102° . Гермилиденовая (локальный минимум), транс-изогнутая и линейная (седловые точки) структуры лежат выше на 10, 18 и 46 ккал/моль соответственно.

П. В. Ганелин

М.А.

Х. 1990, № 14

Ge_2H_2

1990

- 7 Д113. Кратные связи германий — германий: синглетное основное электронное состояние Ge_2H_2 . Germanium — germanium multiple bonds: The singlet electronic ground state of Ge_2H_2 / Grev Roger S., Deleeuw Bradley J., Schaefer Henry F. (III) // Chem. Phys. Lett. — 1990. — 165, № 2—3. — С. 257—264. — Англ.

С помощью неэмпирич. методов ССП и конфигурац. взаимодействия рассчитаны поверхности потенц. энергии для синглетного электронного состояния Ge_2H_2 . Поверхность проанализирована вблизи пяти различных изомерных структур. Рассмотрены следующие структуры: линейная, трансизогнутая симметрия C_{2v} , гермилен, двухмостиковая структура симметрии C_{2v} и плоская двухмостиковая структура симметрии D_{2v} . Устойчивость и относит. расположение по энергии различных структур аналогично рассчитанному ранее для Si_2H_2 . Показано, что основной является двухмостиковая структура симметрии C_{2v} . Структуры гермилидена и трансизогнутая соответствуют локальным минимумам с энергией 10 и 18 ккал/моль соответственно. Линейная структура не соответствует локальному минимуму. Е. А. Ж.

М.П.

фр. 1990, № 7.

Ge_2H_2

1990

расчет,
структур.
анализ.
состоян.

112:165418w Germanium-germanium multiple bonds: the singlet electronic ground state of digermene (Ge_2H_2). Grev, Roger S.; Deleeuw, Bradley J.; Schaefer, Henry F., III (Cent. Comput. Quantum Chem., Univ. Georgia, Athens, GA 30622 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 165(2-3), 257-64 (Eng). The singlet states are studied of the potentially $\text{Ge}=\text{Ge}$ triply bonded parent compd. Ge_2H_2 by ab initio theor. techniques. The stable min. and their relative energies are surprisingly similar to those found in previous studies of Si_2H_2 . The authors find a dibridged structure to be lowest lying, with germlydene and trans-bent structures about 10 and 18 kcal/mol higher, resp. As in Si_2H_2 , the linear structure is not a min. on the potential energy surface.

С.А. 1990, 112, N18

GeH₅

Дм 35065 1990

14 Б1049. Неэмпирическое исследование соединений GeH₅. Ab initio study of the GeH₅ species / Moc Jerzy, Rudziński Jerzy M., Ratajczak Henryk // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 173, № 5—6.— С. 552—562.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП в базисах от 3—21 ГФ до MIDI—43* и биэкспоненциального с поляризац. ф-циями проведены расчеты GeH₅ (I), GeH₄ (II) и GeH₃. Структуры I симметрии D_{3h} и C_{4v} обе найдены нестабильными, первая оказалась переходным состоянием радикального замещения H в II, вторая — седловой точкой 3-го порядка. Общий вид поверхности потенциальной энергии совпадает с установленным ранее для системы SiH₅.

В. И. Фаустов

ab initio
расчет

Х. 1991, № 14

GeH₅

Om 35065 1990

5 Д124. Неэмпирическое изучение систем GeH₅. Ab initio study of the GeH₅ species / Moc Jerzy, Rudziński Jerzy M., Ratajczak Henryk // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 173, № 5—6.— С. 557—561.— Англ.

С применением ряда неэмпирич. методов и с использованием нескольких различных базисных наборов выполнены расчеты энергетических и структурных характеристик системы GeH₅ в стационарных точках симметрии D_{3h} и C_{4v} на поверхности потенц. энергии этой системы. На первом этапе ограниченным методом Хартри — Фока для открытых оболочек проводилась оптимизация геометрич. структуры. Далее с использованием полученных данных проводились расчеты неограниченным методом Хартри — Фока (НХФ) и методом многочастичной теории возмущений второго порядка в варианте Меллера — Плессета, детерминантные ф-ции для которого строились на орбиталях НХФ. Найдено, что

М.П.

ф. 1991, № 5

для системы GeH_5 как структура симметрии D_{3h} , являющаяся переходным состоянием для реакции $\text{GeH}_4 + \text{H}$, так и структура симметрии C_{4v} , являющаяся седловой точкой третьего порядка, нестабильны. При этом структура D_{3h} по энергии лежит немного ниже, чем структура C_{4v} . Отмечена полная аналогия полученных результатов с результатами, полученными ранее для системы SiH_5 . Библ. 23. А. И. К.



GeH₅

DM 35065

1990

114: 12366j Ab initio study of the germanium hydride (GeH₅) species. Moc, Jerzy; Rudzinski, Jerzy M.; Ratajczak, Henryk (Inst. Chem., Univ. Wroclaw, 50-383 Wroclaw, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173(5-6), 557-61 (Eng). Ab initio restricted open-shell UHF and UHF, Moeller-Plesset theory to 2nd order computations are reported for the GeH₅ species. The GeH₅ structures of *D*_{3h} and *C*_{4v} symmetry were predicted to be unstable, and the revealed nature of both stationary points on the GeH₅ energy surface (a true transition state and a third-order saddle point, resp.) is the same as in the case of the corresponding SiH₅ structures.

назв
структур

c. A. 1991, 114, N 2

Belin

Om. 33779

1990

($n=2-4$)

Ruscic B., Schwarz M.,
et al.

J. Chem. Phys., 1990,
92, N3, 1864-1877

Photoionization studies

of BeH_n ($n=2-4$).

C_6H_6

1990

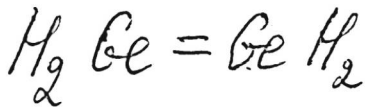
Trinquier Georges.

J. Amer. Chem. Soc.

et. n.

1990. 112, N6. C. 2130-
-2137.

(C₆H₆ • C_6H_6 ; III)



1990

Trinquier Georges,
Malrieu Jean-Paul.

J. Phys. Chem. 1990.

94, N 16. C. 6184-6196.

( $H_2 C = CH_2$; III)

Ge_2H_4

10M-35764

1991

Zendvay G.,

Chem. Phys. Lett., 1991, 181,
N1, 88-94.

Fractional bond orders in E_2H_4
molecules ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$).

GeH₂
Ge₂H_n

1991

некоторые
примеры,
и

114: 256012g Infrared detection by the matrix-isolation technique of radicals produced in deposition plasmas: germane. Lloret, A.; Oria, M.; Seoudi, B.; Abouaf-Marguin, L. (Lab. Phys. Mol. Atmos., Univ. Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 179(4), 329-33 (Eng). The matrix-isolation technique was used to study the neutral species (mols. and radicals) issued from a low pressure (0.2 mtorr) germane multipole d.c. discharge. GeH₂ and Ge₂H_n radicals were obsd. by IR absorption spectroscopy. Assignments are proposed based on relative intensity behavior. Double doping of the germane plasma with hydrogen shows no effect upon the GeH₃ to GeH₂ relative concn. The total electron-impact disocn. cross section of germane was measured for quasi-monoenergetic primary electrons of 45-150 eV. The shape of the partial yield of GeH₂ and GeH₃ formation in e⁻ + GeH₄ reactions and the GeH₃/GeH₂ branching ratio are discussed for the same electron-energy range.

C.A. 1991, 114, n 26

6H5

1991

115:15806j Ab initio study of the germanium hydride (GeH₄) species [Erratum to document cited in CA114(2):12366j]. Moc, Jerzy; Rudzinaki, Jerzy M.; Ratajczak, Henryk (Inst. Chem., Univ. Wroclaw, 50-383 Wroclaw, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 176(4), 450 (Engl). An error in Table 3 has been cor. The error was not reflected in the abstr. or the index entries.

исправлено
в статье

(анн. химика)

C.A. 1991, 115, n2

6CH₅
6CH₅-

Carroll M.T., Gordon M.S., 1992
et al.,

U.N. Inorg. Chem. 1992, 31, N5,
825-829

(all



CH₅; III)

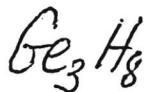
C_{62}H_2

1992

DeLeeuw Bradley J.,
Grev R. S. et al.

u.n. J. Chem. Educ. 1992.
69, no. 6. C. 441-444.

(see  C_{62}H_6 ; III)

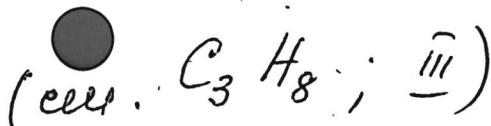


1992

Mastuyukov V. S.,
Samdal S.

Электрон-
ное и
геометр.
свойства

J. Mol. Struct. 1992. 268,
N 4. C. 395-399.



$H_2 Be = BeH_2$

1992

Winders Th. d., Gordon M. I.,

J. Amer. Chem. Soc., 1992,
114, N 24, C. 9558-9575.

происхождение
II-соединения

/Cell. $H_2 Be - CH_2$; (III)

$\text{Ge}_2 \text{H}_2$

1993

Grev Roger S.,
Deleuw Bradley J.,
et al.

сирокт.

параметры,
сильнее сир
 $\text{B}_2 \text{H}_2$ и $\text{C}_2 \text{H}_2$

NATO ASI Ser.,
Ser. C 1993, 410,
● 325-42.

(сер. $\text{Si}_2 \text{H}_2$; III)

Ge₂H₂

DM

37323

1993

№ 6 Б1021. Молекула Ge₂H₂: равновесная геометрия низлежащего конформера с одним мостиковым атомом. Ge₂H₂: A molecule with a low-lying monobridged equilibrium geometry /Palágyi Zoltán, Schaefer (III) Henry F., Kapuy Ede //J. Amer. Chem. Soc. —1993 —115 ,№ 15 —С. 6901—6903 .—Англ.

Проведено повторное исследование потенциальной поверхности синглетного состояния молекулы Ge₂H₂ с использованием методов ССП, конфигурац. вз-вия и связанных кластеров. Наряду с ранее исследованными структурой с двойным мостиком и винилиденоподобной структурой предсказано существование изомера с одним мостиковым атомом водорода. Предсказанный изомер лежит на 8,9 ккал/моль выше по энергии, чем основная структура с двойным мостиком.

А. А. Сафонов

Х. 1994, № 6

Ge₂H₂

Om 37323

1993

119: 80682n Ge₂H₂: a germanium-containing molecule with a low-lying monobridged equilibrium geometry. Palagyi, Zoltan; Schaefer, Henry F., III; Kapuy, Ede (Cent. Comput. Quant. Chem., Univ. Georgia, Athens, GA 30602 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115(15), 6901-3 (Eng). Recent exptl. and theor. studies reporting remarkable monobridged structures for Si₂H₂, Al₂H₂, and Ga₂H₂ have motivated the reinvestigation of the singlet potential energy surface of Ge₂H₂ using the SCF, CISD and CCSD methods in conjunction with a double- ζ plus polarization basis set (DZP). In addn. to the dibridged (or butterfly) ground state and the low-lying vinylidene-like min., reported earlier by Grev, this study predicts the existence of a monobridged isomer, which is characterized as a min. by means of harmonic vibrational frequency analyses. Relative energies of the above structures were also predicted with the use of the CCSD and (perturbative) triple excitation method (CCSD(T)), which employed a triple- ζ plus polarization basis set augmented with a set of f functions on the Ge atoms (TZP+f). Final energetic predictions suggest that the monobridged structure is the second most stable isomer of Ge₂H₂, lying 8.9 kcal mol⁻¹ above the butterfly ground state and 2.1 kcal mol⁻¹ below the branched (vinylidene-like) min.

номер. 10 -
первое смб,
структура,
стабильность,
мол. расчёт

C.A. 1993, 119, 48

GeH₅⁺

om 37 779

1994

121: 213499y Structures and Properties of GeH₅⁺ Ions As Revealed by Post-Hartree-Fock Calculations. Archibong, Edet F.; Leszczynski, Jerzy (Department of Chemistry, Jackson State University, Jackson, MS 39217 USA). *J. Phys. Chem.* 1994, 98(40), 10084-8 (Eng). Ab-initio, electronic-structure calcns. at the SCF, MP2, CISD, and CCSD(T) levels, in conjunction with basis sets of at least triple ζ plus polarization (TZP) quality, were applied to characterize the potential energy surface of the GeH₅⁺ ion. Mol. structures and harmonic vibrational frequencies were calcd. for the six possible structures at the SCF and MP2 levels. The lowest energy conformer was further optimized, and characterized by using the CISD approxn. The most stable structure has a C_s symmetry with the H₂ unit bound sideways to the GeH₃⁺ fragment, similar to the Group IVA analog, SiH₅⁺. The C_s transition structure for rotation of the H₂ moiety has virtually identical energy with the global min. structure, and lying 31.37 kcal/mol (CCSD(T)/(TZP+ η)) above the min. is the C_{2v} transition structure for hydrogen scrambling (pseudorotation). Our best est. of the dissocn. energy for GeH₅⁺, taking into account the zero-point energy (ZPE), is 9.66 kcal/mol, compared to 10.3 kcal/mol predicted for the analogous SiH₅⁺ system.

См. также, до
неоп. пункт

C.A. 1994, 121, N 18



(Dm. 37 751) 1994

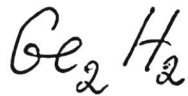
121: 142227v The structures, energies, vibrational, and rotational frequencies, and dissociation energy of GeH_5^+ . Schreiner, Peter R.; Schaefer, Henry F., III; von Rague Schleyer, Paul (Center Computational Quantum Chemistry, Univ. Georgia, Athens, GA 30602 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 101(3), 2141-7 (Eng). Eight structures for protonated germane (GeH_5^+) were examd. in detail by using the SCF, CI including single and double excitations (CISD), and coupled-cluster including single, double, and perturbatively included triple excitations [CCSD(T)] methods, in conjunction with double- ζ plus polarization (DZP) and triple- ζ plus polarization (including f functions on germanium TZP + f) basis sets. The C_s and the D_{3h} isomers are high in energy [84 and 48 kcal mol.⁻¹, resp., relative to the $\text{C}_s(\text{I})$ structure at the DZP-SCF level]. Although structure $\text{C}_s(\text{I})$ is the global min., both C_s structures, where GeH_5^+ is comprised of a nearly planar germyl cation and a hydrogen mol., are essentially equal in energy and allow virtually free rotation of the

Структуры -
параметры,
энергетический

Дэ, Ди, Га -
исам. поэмой, медем.  vacuum

С.А. 1994, 121, ~12

hydrogen moiety. Complete hydrogen scrambling does not occur, as the energy of the $C_{2v}(1)$ structure [33 kcal mol⁻¹ (at the TZP + f-CCSD level)] is higher than the disocn. energy of GeH₃⁺ into GeH₂⁺ and H₂ (D₀ = 10 kcal mol⁻¹). D₀ of GeH₃⁺ is almost the same as for SiH₃⁺ due to a favorable HOMO(σ_{H_2})-LUMO(p_{Ge}) interaction in GeH₃⁺. The global min. was characterized by vibrational frequency analyses (up to the TZP + f-CCSD level); the authors also report on the rotational consta. as well as the proton affinity of germane (156 kcal mol⁻¹).



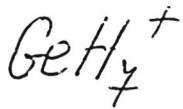
1994

Yamaguchi Yukio,
DeLeeuw .B.H. et al.

теор.
расчет,
структ.
и
связь-
ЛБНСГБ

J. Am. Chem. Soc.
1994, 116 (26), 11922-30.

(ср.  Al_2H_2 ; III)



1995

Archibong Edet F.,
Schreiner P. F., et al.

(сөйүкт., J. Chem. Phys. 1995,
Do) 102 (9), 3667-73.





1995

122: 223379u Ab initio prediction of the structure, harmonic vibrational frequencies, and dissociation energy of the $H_2-GeH_3^+-H_2$ cluster ion. Archibong, Edet F.; Schreiner, Peter F.; Leszczynski, Jerzy; Schleyer, Paul von Rague; Schaefer, Henry F., III; Sullivan, Richard (Dep. Chem., Jackson State Univ., Jackson, MS 39217 USA). *J. Chem. Phys.* 1995, 102(9), 3667-73 (Eng). Ab initio predictions of the mol. geometry, harmonic vibrational frequencies, and dissocn. energies are reported for the germanium hydride cluster ion GeH_7^+ . Seven stationary points were located on the potential energy surface (PES) of GeH_7^+ using the SCF, CI including single and double excitations (CISD), and coupled cluster including single, double, and perturbatively included triple excitations [CCSD(T)] methods in conjunction with a double- ζ plus polarization (DZP) and a triple- ζ plus polarization TZ(3d1f,1p) quality basis set. The most stable structure has a C_2 symmetry with the two H_2 subunits rotating freely about the symmetry axis of the GeH_3^+ fragment. Our best est. of the dissocn. energy for GeH_7^+ , taking into account the zero point vibrational energy (ZPVE), is 3.10 kcal/mol, compared to 4.6 and 1.2 kcal/mol obtained, resp., for the SiH_7^+ and CH_7^+ cluster ions.

смаккыра, li,
до, меор. павы

(4) ~~12~~

с. А. 1995, 122, N 18

GeH_7^+ (смаккы, до)

DM 37 972 1995

F: Ge2O2

P: 3

4B157. Исследование $\text{Ge}[2]\text{O}[2]$ методом функционала плотности и с помощью фотоэлектронной спектроскопии. A combined density functional theoretical and photoelectron spectroscopic study of $\text{Ge}[2]\text{O}[2]$ / Nicholas John B., Fan Jiawen, Wu Hongbin, Colson Steve D., Wang Lai-Sheng // J. Chem Phys. - 1995. - 102, N 20. - С. 8277-8280. Англ.

С помощью метода функционала плотности и фотоэлектронной спектроскопии исследована структура $\text{Ge}[2]\text{O}[2]$ (I) и $\text{Ge}[2]\text{O}[2]\{-\}$. Показано, что I обладает ромбич. конфигурацией с заполненной оболочкой и большой энергетич. щелью. Эксперим. адиабатич. сродство к электрону I найдено равным 0,625 эВ. Исследована колебательная структура спектров и частота полносимметричного колебания I (дышащее колебание $\text{Ge}-\text{Ge}$) найдена равной 335 cm^{-1} .

Р.Ж.Х. №4, 1996.

GeH_7^+

1996

структура,
стабильно ли
мол. ион?

124: 299356w Ab Initio Molecular Orbital Study of the GeH_7^+ Cation. So, Suk Ping (Chemistry Department, Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(20), 8250-3 (Eng). The geometries of the various isomeric structures of GeH_7^+ have been optimized using the 3-21G(*), a double- ζ plus polarization (DZP), and a triple- ζ plus polarization (TZP) basis set, and their vibrational frequencies have been computed. Electron correlation errors are cor. up to the MP4SDTQ level. GeH_7^+ has been predicted to exist, like SiH_7^+ , in the $\text{H}_2\text{-GeH}_3\text{-H}_2$ structure rather than the $\text{GeH}_5\text{-H}_2$ one, the global min. being a C_2 -symmetry structure with two symmetry-equiv. H_2 subunits weakly bound to the GeH_3^+ cation. The dissociation energy D_0 of GeH_7^+ into GeH_3^+ and H_2 has been computed to be $5.21 \text{ kcal mol}^{-1}$ at the MP4SDTQ/TZP//MP2/TZP + ZPE(MP2/TZP) level. This value is comparable to that for SiH_7^+ . It is thus believed that GeH_7^+ should be stable enough for exptl. detection and characterization. The next equil. structure is predicted to be a $\text{GeH}_5\text{-H}_2$ complex lying $3.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher in energy and with a dissociation energy D_0 of only $1.49 \text{ kcal mol}^{-1}$ close to that of $\text{CH}_5\text{-H}_2$.



C.A. 1996, 129, N 22

Durman

1997

Kaliyaperumal L.K.,

konnam. Orient. J. Chem. 1997,
anany 13 (3), 273-276

(all. make; III)

Cy H₄

1997

Prinivas, Fantasala
Naga; et al.

модем.
рацем
смакк.

J. Am. Chem. Soc. 1997,
119 (52), 12968-973.

и
смакк.

(cell.

Cy H₄; III)

C_6H_2

[eq. 39747]

1998

Boone, Amy J.; et al;

непрерывн.
потери. при
стабилен.
стр-ра,
теор.
расчет

Int. J. Quantum-
Chem. 1998, 70 (4/5),
925-32.

(all. C_6H_2 ; III)

6242

DM-39747

1998

Robert H.
Nomenus.
Freeman

Amy J. Boone,
David H. Mager et al.

Int. J. Quantum Chem.

1998, 70,

925-32.

Ge₅H₅⁺

Оммуек 39 462

1998

стр-ра,
смагущ,
теорет
расчет

129: 193932u Theoretical study of Ge₅H₅⁺ isomers. So, Suk Ping (Chemistry Department, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Peop. Rep. China). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 291(5,6), 523-528 (Eng), Elsevier Science B.V.. The geometries of nine structures of Ge₅H₅⁺ have been optimized at the HF/3-21G(*) and the MP2/3-21G(*) levels of theory and their vibrational frequencies computed. Electron correlation errors in their energies are cor. up to the MP3 level using basis sets of triple-zeta plus polarization (TZP) quality. The singlet pentagerma-[1,1,1]propellanyl cation is predicted to be, like Si₅H₅⁺, the global min. on the Ge₅H₅⁺ potential surface. The pentagermavinylcyclopropenyl cation, the carbon analog of which is the lowest energy structure of C₅H₅⁺, is least stable among the nine Ge₅H₅⁺ structures studied, lying 39.24 kcal mol⁻¹ above the global min.

CA-1998, 129, N15

1999

F: GeH62+

P: 3

130:301953 An ab initio study of the structures and properties of the XH_4 and XH_6^{2+} ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) dications. Babinec, Peter; Leszczynski, Jerzy (Department of Chemistry, Jackson State University, Jackson, MS 39217, US Int. J. Quantum Chem., 72(4), 319-324 (English) 1999 The ab initio electronic structure calcns. at the MP2 and the Becke 3LYP

d. functional levels in conjunction with the 6-311++G(2df,2pd) basis set used for the detn. of the structure, vibrational spectra, and dissocn. energies of the XH_4^{2+} and XH_6^{2+} ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) dications. The min.-ener structures correspond to the C_{2v} point-group symmetry species for all stu systems and represent weakly bounded complexes of one or two H_2 mols. bou by three-center two-electron bonds to the XH_2^{2+} core. At the DFT level, have predicted dissocn. energies of 103.70, 88.65, 35.23, 31.97, 28.30, a 25.91 kcal/mol for CH_4^{2+} , SiH_4^{2+} , GeH_4^{2+} , CH_6^{2+} , SiH_6^{2+} , and GeH_6^{2+} , resp Frequency shifts of the stretching vibrations assocd. with the formation weak bonds between XH_n^{2+} core units and the H_2 mols. were also calcd. and reported to guide exptl. detections of the title species..

F: Ge_3H_3^+

P: 3

(Cm. 40013)

1999

132:127965

Theoretical study of Si_3H_3^+ and Ge_3H_3^+ isomers. So, S. P. N.T. Shatin,

Chemistry Department, The Chinese University of Hong Kong Hong Ko Peop. Rep. China Chem.

Phys. Lett., 313(3,4), 587-591 (English) 1999 Five stable cyclic structures of Si_3H_3^+ and of Ge_3H_3^+ have been studied with the G2 MO method. For both Si_3H_3^+ and Ge_3H_3^+ , the global min. is pr to have the cyclopropenyl structure of D_{3h} symmetry, lying 28.1 and 3.8 k mol⁻¹ below the hydrogen-bridged C_{3v} structure, resp. On the other hand, d. functional theory calcns. predict the latter structure of Ge_3H_3^+ to li the former energetically. However, the present work provides no definite evidence as to which method is giving the correct result.

C.A. 2000, 132

$H_2Ge : HGe - GeH : GeH_2$

1999

теоретический расчет
структур. и
энергетич.

131: 92806s Coupling Trans-Bent Double Bonds in Tetragermabutadiene. Trinquier, Georges; Jouany, Claude (Laboratoire de Physique Quantique IRSAMC-CNRS-UMR5626, Universite Paul-Sabatier, 31062 Toulouse, Fr.). *J. Phys. Chem. A* 1999, 103(24), 4723-4736 (Eng), American Chemical Society. The coupling of two trans-bent double bonds is examd. theor. through ab initio calcs. on tetragermabutadiene $H_2Ge : HGe - GeH : GeH_2$. If a trans-bent arrangement is maintained for each $-GeH : GeH_2$ fragment, there are two ways of coupling two trans-bent units, starting from an s-trans conformation around the central bond. The first one preserves an all-trans arrangement of the four pyramidalized germanium atoms. Along the rotational pathway around the central bond, this configuration has no symmetry (C_1), except for dihedral angles of 0° (C_∞) or 180° (C_1). As in butadiene, the potential curve along this coordinate is sym. with respect to 0° and 180° , with a preferred s-trans form, t-1 and two equiv. gauche forms, g-1, lying about 3 kcal/mol above in energy (MP4/DZP//SCF/DZP). The

C.A. 1999, 131, N7.

s-cis saddle point sepg. the two gauche forms is higher in energy than the barrier sepg. the s-trans and gauche forms. In the second coupling scheme, the mol. maintains a C_2 symmetry axis for any torsional angle, but the energy curve no longer exhibits any symmetry along the entire $[0-2\pi]$ rotational coordinate. As anticipated by simple overlap arguments within the pseudo π orbital set, the two min., reminiscent of s-trans and gauche arrangements, are both skewed. The gauche conformer, g-2, is now below the trans one, t-2, but still above t-1. The min. g-2 and t-2 are sepd. by two rotational barriers, depending on the direction of rotation. Interconversion between these coupling configurations proceeds through planar inversion at one GeH:GeH_2 unit. Two pathways are possible, linking either the two s-trans forms or the two gauche forms. The barrier along both the t-1 $\rightarrow$ t-2 and g-2 $\rightarrow$ g-1 pathways is calcd. at 4 kcal/mol, in line with the barrier to planarity found in isolated digermene. In both coupling schemes, adiabatic singlet-triplet sepgs. are calcd. at 13 kcal/mol. Intramol. cyclization of g-2 into the cyclobutene form proceeds with a slight activation barrier, and a large exothermicity of 27 kcal/mol. Alternatives in which one or both double bonds of the butadiene form are replaced by a double hydrogen bridge are not favored. By contrast, the two bond-stretch isomers of the bicyclobutane form are significantly lower in energy than the butadiene forms.

2010

$C_n H_m$

$n = 4, 6, \dots, 24$

Earley C.W.,

J. Phys. Chem. A 2000,

104 (28), 6622-27

ab initio
reaction

сложных
и

составов.

Calc.



$C_n H_m$; III)

F: Ge8H8

of. 40636

2000

P: 3

132:199307

A First-Principles Study of the Structure and Dynamics of C8H8, Si8H8, and Ge8H8 Molecules. Kilic, C.; Yildirim, T.; Mehrez, H.; Ciraci, Department of Physics, Bilkent University Bilkent 06533, Turk. J. Phys. Chem. A, 104(12), 2724-2728 (English) 2000, The authors present a first-principles study to elucidate the nature of the bonding, stability, energetics, and dynamics of individual X8H8 mols. (C, Si, Ge). The results obtained from both "local basis" and "pseudopotential ab initio methods are in

C. A. 2000, 132

good agreement with the exptl. data that exists cubane (C_8H_8). The trends among these mols. are reminiscent of those pre in the bulk solids of C, Si, and Ge. High-temp. dynamics and fragmentati X_8H_8 were studied by the quantum mol. dynamics method which shows that at temps. cubane is transformed to the 8-fold ring structure of cyclooctotet

BeH_x
($x=0-3$)
 Be_nH_x
($n=2-7$)

(Om. 41343)

2002

Steven D. Chambreau,
Jinglong Zhang,

Chem. Phys. Lett.,

2002, 351, N3-4, 177-177.

BeH_2 ($x=0-3$) ● and Be_nH_x
($n=2-7$)

in flask pyrolysis of butyl

Ge_2H_2
 Ge_2H_4

Om 41387

2002

Xuefeng Wang et al.,

UK Chem. & Phys. Chem., 2002, A106,
5809-5816.

Infrared Spectra of the
Novel Ge_2H_2 and Ge_2H_4 species

and Reactive $\text{C}_2\text{H}_{1,2,3}$ Intermediates
in Solid Neon, Deuterium and
Argon