

04

O₄

I-3545

1930.

Bressler S
Kondratiev V.

"Nature"

1930,

164-5.

B92-5644-I

-D₂

1930

Кондратьев В.Н.

Полосы пологие

Сл. О₄ I

ВФ-7043-11

О₄

O₂

Smith A. L. Johnston H. L. ¹⁹⁵³
J. Chem. Phys. 1953, 20, 1972
Спектр молекулярный.

1962

O₄ ?

Solid oxygen absorption at 1550 cm.⁻¹ Robert V. St. Louis and Bryce Crawford, Jr. (Univ. of Minnesota, Minneapolis). *J. Chem. Phys.* 37, 2156-7(1962). Gaseous O was deposited on AgCl cooled to liquid-He temp. The resulting solid exhibited a spectrum consisting of a single sym. band at 1550 cm.⁻¹ with a half-width of approx. 4 cm.⁻¹ When the sample was warmed slightly and then recooled, the 1550-cm.⁻¹ band was destroyed. No trace of the 1550-cm.⁻¹ band was obtained when O was deposited at temps. near 21°K. This band may indicate an unstable mol., such as O₄, or it may be due to O mols. in the α form.

Henry Leidheiser, Jr.

C.H. 1963. 13.2

1065 g

B7-XI-2064

1964

O₂

(D₀).

Reactions of O₂(¹Δ_g) and O₂(¹Σ_g⁺). L. W. Bader and E. A. Ogryzlo (Univ. Brit. Columbia, Vancouver, Can.). *Discussions Faraday Soc.* No. 37, 46-56(1964). Mixts. of O₂(¹Δ_g), O₂(¹Σ_g⁺), and O₂(³Σ_g⁻) contg. no O show emission bands of O₂(¹Σ_g⁺ → ³Σ_g⁻), O₂(¹Δ_g → ³Σ_g⁻), and 2 structureless bands attributed to dimol. complexes, $2\text{O}_2(^1\Delta_g) \xrightleftharpoons{M} \text{O}_4^* \rightarrow (\text{O}_4)_{v=0} + h\nu$ (6340 Å.) and $2\text{O}_2(^1\Delta_g) \xrightleftharpoons{M} \text{O}_4^* \rightarrow (\text{O}_4)_{v=1} + h\nu$ (7030 Å.). Temp. variations of these band intensities suggest a bond dissocn. energy $D(\text{O}_2^1\Delta_g - \text{O}_2^1\Delta_g)$ of 600 cal. Other evidence concerning similar complexes is discussed. The effect of the addn. of NO₂, O₃, and H₂O on the spectra of the O mixt. is described. J. H. Shaw

C.A. 1965. 62.5

.4792f

[De]e Aguirre E. A., Sanctuary B. C. 1965
J. Phys. Chem., 69, N12, 4422-4423.
Двойные молекулы в газе.

100 (Bz)2.

1967

(O₂)₂

4 Д237. Спектроскопическое доказательство образования бинарных кластеров O₂ в газовой фазе. Blic-kensderfer Roger P., Ewing George E. Spectroscopic evidence for binary O₂ clusters in the gas phase. «J. Chem. Phys.», 1967, 47, № 1, 331—332 (англ.)

Изучено образование связанных димеров кислорода в разбавленном газе при т-рах 87, 194 и 298° К. В кювете многократного отражения (с длиной оптич. пути 30 м) рассмотрена индуцированная столкновениями полоса поглощения (0,0) системы $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g^-$ вблизи 12 600 Å. Сильное увеличение поглощения свидетельствовало об образовании значительного кол-ва бинарных кластеров (O₂)₂ при низких т-рах; оценочное значение энергии взаимодействия кластера найдено равным (-380 ± 100) кал/моль. Библ. 8. С. Ф. Б.

ф. 1968. 4

$(O_2)_2$

10 Б116. Спектроскопическое доказательство существования димеров O_2 в газовой фазе. Blickensderfer Roger P., Ewing George E. Spectroscopic evidence for binary O_2 clusters in the gas phase. «J. Chem. Phys.», 1967, 47, № 1, 331—332 (англ.)

мерный
сравнение
димера

Исследован спектр газообразного кислорода в области 1,26 μm (полоса 0—0 электронного перехода $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g^-$) при плотности 0,1 моль/л при т-рах 298, 194 и 87° К. Наряду с резкой полосой мономеров наблюдается широкая полоса димеров $(O_2)_2$. Интегральная интенсивность полосы поглощения возрастает вдвое при понижении т-ры от 288 до 87° К. Получена оценка энергии образования димера: -380 ± 100 кал/моль, хорошо согласующаяся с расчетной величиной -460 кал/моль при 140° К, вычисленной в предположении о леннард-джонсоновском потенциале взаимодействия молекул O_2 .

Г. Н. Жижин

ж. 1968. 10

(O₂)₂

CHAP

X1-1434

1967

009806x Absorption spectrum of oxygen in clathrate and double transitions in the complex [O₂]₂. V. I. Dianov-Klokoy and I. P. Malkov. *Opt. Spektrosk., Akad. Nauk SSSR, Old. Fiz.-Mat. Nauk, Sb. Statei* 3, 51-6(1967)(Russ). The absorption spectrum of O₂ in hydroquinone cathrate shows the absence of absorption at 5769 Å. Thus, new evidence was found that the 5769-Å. band arises from the $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Delta_g$ transition in [O₂]₂ complex, since O₂ in the clathrate cannot give rise to the spectrum of compressed O (the distance between O₂ mols. in the clathrate is ~8 Å., preventing the formation of the [O₂]₂ complex).
A. K. Janowski

C.A. 1968. 68. 24

(O₂)₂

1964

5 Д238. Синглетные и дублетные переходы у молекулярного кислорода. Whitlow S. H., Findlay F. D. Single and double-electronic transitions in molecular oxygen. «Canad. J. Chem.», 1967, 45, № 18, 2087—2091 (англ.)

степень

Рассмотрены концентрационные зависимости интенсивностей полос испускания возбужденного молекулярного кислорода с длинами волн 6340 и 7030 Å, принадлежащих «димоллю» O₄*(¹Δ_g, ³Σ_g⁻). Установлено, что в отличие от 0,0-полосы 12 700 Å системы (¹Δ_g, ³Σ_g⁻) интенсивности указанных полос имеют квадратичную зависимость от конц-ии O₂(¹Δ_g). Соотношение интенсивностей полос 6340 и 7030 Å составляет 1,05±0,1. Этот результат не согласуется с данными о соотношении вероятностей переходов для полос 12 700 и 15 800 Å и не находит однозначного объяснения. Полоса 6340 Å (полуширина 150 Å) имеет диффузный характер, а в полосе 7030 Å присут-

9.1968 SD

ствует частично разрешенный дополнительный пик 6900 Å. Отсутствие Q-ветви во вращательном спектре показывает, что полоса 6900 Å принадлежит $\Sigma-\Sigma$ -переходу. Теоретич. значение энергии перехода, вычисленное по молекулярным константам Герцберга, соответствует $\lambda=6884$ Å. На основе такого приписания сделан вывод о существовании в продуктах разряда колебательного возбуждения в состоянии ${}^1\Sigma_g^+$ кислорода.

В. П. Колобков

1967

[O₂]₂

6 Б79. Одинарные и двойные электронные переходы в молекулярном кислороде. Whitlow S. H., Findlay F. D. Single and double electronic transitions in molecular oxygen. «Canad. J. Chem.», 1967, 45, № 18, 2087—2091 (англ.)

Исследованы полосы излучения 6340 и 7030 Å в спектре возбужденного в высокочастотном разряде молекулярного кислорода, принадлежащие переходам в комплексе [O₂]₂, оба компонента которого находятся в состоянии ¹Δ_g. Зависимость их интенсивности от концентрации возбужденных молекул кислорода, прослеженная сравнением с полосой 12 700 Å (переход ¹Δ_g → ³Σ_g⁻ в

X: 1968. 6

одиночной молекуле O_2), имеет квадратичный характер. Соотношение интенсивностей полос 6340 и 7030 Å оказалось равным $1,05 \pm 0,1$. В отличие от полосы 12700 Å, для которой удается наблюдать частично разрешенную структуру, эти две полосы имеют полностью диффузный характер. В спектре излучения обнаружена также полоса около 6900 Å с хорошо разрешенными ротационными ветвями, принадлежащая переходу ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ O_2 . Тем самым подтверждается наличие в продуктах разряда возбужденных молекул O_2 в состоянии ${}^1\Sigma_g^+$.

В. Дианов-Клоков

03. (vi, стружка)

1967

XI 1447

04, (vi)

Яздрвенас Т.В., Некрасов и У.

Калигушкин Н.Ф.

ме. дру. химии, 1967, II, 44, 903-904

Рачет засть коричневых красителей
соста и его индиферентный спектр
показателей.

Рис. 1, 1967, 195-155

6 10

(O₂)₂ (mer. noet. Do(?))

Cashion J. K. ^{XI} 98 1968

J. Chem. Phys. , 1968,

48, N1, 94-103

LO

pp/1968

1969

(O₂)₂

Д 6 Д371. Индуцированный столкновениями спектр поглощения газообразного кислорода при низких температурах и давлениях. Ч. II. Одновременные переходы ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$. Blickensderfer Roger P., Ewing George E. Collision-induced absorption spectrum of gaseous oxygen at low temperatures and pressures. II. The simultaneous transitions ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ and ${}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$. «J. Chem. Phys», 1969, 51, № 12, 5284—5289 (англ.)

Получены спектры поглощения газообразного кислорода, соответствующих одновременным переходам в комплексе (O₂)₂: ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ и ${}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$, при т-рах комнатной и 87° К. Коэф. поглощения в системе ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ растут с

спектр
поглощения

09.1970. 69

понижением T -ры, а форма полос указывает на то, что гамильтониан, ответственный за их интенсивность, зависит от угла взаимной ориентации сталкивающихся молекул O_2 . По смещению частоты относительно невозмущенной молекулы O_2 можно заключить, что межмолекулярное расстояние комплексов в состоянии ${}^1\Delta_g \dots {}^1\Delta_g$ на 3% больше, чем в состоянии ${}^3\Sigma_g^- \dots {}^3\Sigma_g^-$. Для перехода ${}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ наблюдается обратное смещение частоты, которое приписывается экситонному взаимодействию в комбинации ${}^1\Delta_g \dots {}^1\Sigma_g^+$. Несмотря на то, что молекула $(O_2)_2$ в связанном состоянии несомненно существует при низких T -рах, полученные эксперим. результаты не дают окончательных доказательств ее присутствия. Библи. 22. Ч. I см. РЖФиз, 1970. ЗД307.

А. Яковлева

O₂

Shardanaand

1969

Phys. Rev., 186 (1), 5

свободный
молекулярный

(coll. O₂) III

1969

Oy

Шушенорович Е.М. и др

кв- мех
расчет

М. Стружурн.
жжжжж, 1969, 10,
N 4, 696

[Сел. С₄] III

1970

18 Б136. Температурная зависимость индуцированных электронных переходов газообразного кислорода при высоком давлении. Gijzeman O. L. J., Ogryzlo E. A., Rettschnick R. P. H. Temperature dependence of induced electronic transitions in compressed gaseous oxygen. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 7, 3718—3722 (англ.)

В области $7500\text{—}28\,000\text{ см}^{-1}$ исследован спектр поглощения газа O_2 при постоянной плотности $\rho = 130\text{ атм}$ и при t -рах $350\text{—}165^\circ\text{ К}$. Для восьми полос индуцированных давлением электронных переходов измерены интегральные интенсивности. Показано, что для всех полос, за исключением полосы при $26\,300\text{ см}^{-1}$, интенсивность медленно уменьшается при понижении t -ры, а при низких t -рах — несколько растет. Результаты согласуются с предсказанием на основе модели, согласно которой поглощение вызвано гл. обр. квазидимерами $(\text{O}_2)_2$.

М. Р. Алиев

 $(\text{O}_2)_2$ спектр
поглощ.

X. 1970. 18

(O₂)₂

21.
переход

Khan A. U.
Katha M.

~~1970~~

1970

J. Amer. Chem. Soc.,
92 (11), 3293.

(Cu·O₂) III

1970

92412f Infrared spectra of products from low-temperature reactions of atomic hydrogen with liquid ozone, as well as hydrogen peroxide and glow discharge-dissociated steam. Nekrasov, L. I.; Yagodovskaya, T. V.; Klimushina, N. P. (USSR). *Khim. Fiz. Nizkolemp. Plazmy, Tr. Mezhd. Konf., 1st 1970* (Pub. 1971), 247-51 (Russ). Edited by Predovitelev, A. S. Izd. Mosk. Univ.: Moscow, USSR. The ir spectrum of the products of the reaction $H + O_3$ measured at -190° is given and compared with their spectra of H_2O_2 and O_3 . The absorption bands at 1280 and 1440 cm^{-1} were assigned to the skeletal vibration of O_4 or deformational vibration of OH groups in H_2O_4 . The angles between the planes contg. OH groups of H_2O_4 were estd. to be 119 and 90° .
V. Bekarek

①

C.A. 1972-76-16

XI-3069

1971

$(O_2)_2$
(газ)

ИК-
спектр

11 Д401. ИК-спектр кислорода, связанного в димеры в газовой фазе. Long C. A., Ewing G. E. The infrared spectrum of bound state oxygen dimers in the gas phase. «Chem. Phys. Lett.», 1971, 9, № 3, 225—229 (англ.)

Получены ИК-спектры газообразного кислорода в области основного тона молекулы O_2 при t -рах $77-300^\circ K$ в слоях до 200 м. В качестве источника использована циркониевая лампа с окном из фтористого бария. Спектры получены с разрешением 1 см^{-1} . Кроме широкой полосы, состоящей из O -, Q - и S -ветвей и связанной с переходами, индуцированными в столкновениях в спектре

ф. 1971. 11Д

наблюден дублет около 1591 см^{-1} , отнесенный авторами к переходам молекул кислорода, связанными в комплекс $(\text{O}_2)_2$. Компоненты этого дублета не могут быть интерпретированы как *P*- и *R*-ветви комплекса, ибо это сильно занижает межмолекулярное расстояние. Авторы связывают компоненты дублета с различными межмолекулярными колебаниями. Температурная зависимость интенсивности полосы комплекса приводит к энергии связи 530 кал/моль , что удовлетворительно согласуется с данными, полученными из значений второго вирнального коэф. Библ. 32

М. В. Тонков

$(O_2)_2$

XI-3069

1971

19 Б179. Инфракрасный спектр димеров кислорода в связанном состоянии в газовой фазе. Long C. A., Ewing G. E. The infrared spectrum of bound state oxygen dimers in the gas phase. «Chem. Phys. Lett.», 1971, 9, № 3, 225—229 англ.)

Измерены в области $1400-1800\text{ см}^{-1}$ ИК-спектры поглощения газ. O_2 в многоходовой кювете (до 200 м) в т-рном интервале $77-300^\circ\text{ К}$. При т-рах порядка 90° К и ниже в спектрах на фоне широкого поглощения, индуцированного столкновениями, проявляются две узких ($\Delta\nu_{1/2} \approx 7\text{ см}^{-1}$) полосы $1586,1$ и $1596,6\text{ см}^{-1}$, происхождение к-рых связывается с димерами $(O_2)_2$. Энергия образования димеров, оцененная по т-рной зависимости ин-

ΔH_f° (Vi)



X. 1971.19

тенсивностей дублета, составляет $\Delta E_f = -530 \pm \pm 70$ кал/моль. Отнесение дублета к неразрешенным P -, R -ветвям признано маловероятным; высказано предположение, что дублет представляет собой наложение переходов с участием большого числа уровней на внутримолек. потенциальной поверхности. Обсуждены возможные структурные модели для димера $(O_2)_2$. Б. В. Рассадин

O₄

Шусторович Е. И., 1971
Каган Т. И.

расчет
 ϵ_i

"Теория электро-
оболочек атомов и
молекул". Вильнюс,
"Минекс", 1971, 249.

●
(Сел. С₄)^{IV}

1971

04

20 Б58. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. XVII. Расчет частот и форм нормальных колебаний скелета O_4 в молекуле высшей перекиси водорода. Ягодковская Т. В., Некрасов Л. И. «Ж. физ. химии», 1971, 45, № 6, 1559—1560

21

Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний цепочки O_4 в молекуле H_2O_4 . Угол между плоскостями, в к-рых лежат атомы кислорода, равен 90° . Рассчитанные частоты хорошо совпадают с опытными данными. Частота 1044 см^{-1} характеризует, в основном, вал. кол. крайних атомов кислорода, а 1250 см^{-1} — относится к колебанию скелета O_4 в целом. Сообщ. XVI, РЖХим, 1970, 24Б630. Автореферат



X. 1971. 20

$(O_2)_2$

1972

107184e Spectroscopic investigation of the van der Waals
molecules $(O_2)_2$ and $(N_2)_2$. Long, Charles Anthony (Indiana
Univ., Bloomington, Indiana). 1972, 169 pp. (Eng). Avail.
Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 72-15,918.
From *Diss. Abstr. Int. B* 1972, 32(11), 6330.

4.11

C.A. 1972. 77. N16

(+1)



04, H₂O₄(Vi)

№ 3007

1972

Некрасов Л.И., Любова М.В.,
Климушина Н.П.,
Хим. физ. микотемизация,
Тр. мед. вуз. конгр. 1-я, 1970,
(Свердл. 1971), 247-51 (русск.)

Ультракрасные спектры продук-
тов микотемизации паровых
атомного водородного и жидкого
озона, перекиси водорода и
водного пара, облученных
ионизирующим излучением.

10

С

СП 1972, 76, № 6, 924125

$(O_2)_2$

* 3-1234

1973

22 Б134. Спектроскопическое изучение вандерваальсовых молекул. I. Спектры $(O_2)_2$ в инфракрасной и видимой областях. Long Charles A., Ewing George E. Spectroscopic investigation of van der Waals molecules. I. The infrared and visible spectra of $(O_2)_2$. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 11, 4824—4834 (англ.)

При т-ре $87,3^\circ K$ и при различных давл. исследованы спектры поглощения кислорода в ИК- и видимом диапазонах. Кроме широких бесструктурных полос, соответствующих колебательному переходу (1550 см^{-1}) и двойному электронному переходу $^3\Sigma_g^-(v=0) \rightarrow ^1\Delta_g(v=0) + ^1\Delta_g(v=1)$ ($17\,300\text{ см}^{-1}$), индуцированным столкновениями и появляющихся при комн. т-ре, обнаружены дискретные полосы как в ИК-, так и в видимом диапазо-

ν_1, ν_2, ν_3
 (ν_0)

1958-14

х. 1973 N 22

не. В ИК-спектре идентифицированы 3 области дискретного поглощения: дублет (1553,3 и 1557,9 см^{-1} в центре широкой полосы и два триплета (1587,8; 1598,0; 1607,6 и 1505,3; 1514,5; 1524,1 см^{-1}). В видимом спектре идентифицированы дискретные полосы при 17278,2; 17282,2; 17290,2; 17297,1; 17300,0; 17307,0; 17314,0 и 17321 см^{-1} . Интегральная интенсивность дискретных полос пропорциональна квадрату плотности газа. Выше 100° К все дискретные полосы исчезают. Эти полосы отнесены к комбинац. тонам вал. кол. связи $\text{O}\cdots\text{O}$ и крут. колебания вокруг связи $\text{O}\cdots\text{O}$ короткоживущих вандерваальсовых димеров $(\text{O}_2)_2$. Для энергии диссоциации димера $(\text{O}_2)_2$ в основном $^3\Sigma_g^-$ и возбужденном $^1\Delta_g$ состояниях получены значения 87 и 50 см^{-1} соответственно.

М. Р. Алиев

$(O_2)_2$

*4-1234

1973

11 Д631. Спектроскопические исследования ван-дер-ваальсовых молекул. Ч. I. ИК-спектры и спектры в видимой области $(O_2)_2$. Long Charles A., Ewing George E. Spectroscopic investigation of van der Waals molecules. I. The infrared and visible spectra of $(O_2)_2$. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 11, 4824—4834 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения газообразного кислорода при плотности ~ 2 амага в слое 150 м при $T \sim 90^\circ K$ и аналогичные спектры в видимой области. В ИК-области на фоне широкой полосы индуцированного поглощения наблюдается дискретная структура. Центральный дублет связан с симметричными и антисимметричными колебаниями молекулы O_2 в комплек-

$(-O_2)$

11-3561

х. 1973 № 11

се, а боковые компоненты — с комбинацией внутримолекулярного колебания с колебаниями комплекса. В видимой области структура, наблюдаемая на полосе одновременного электронного перехода, связана с серией переходов между колебательными состояниями комплексов. Определены энергии диссоциации комплекса $D''_e = 87$ и $D'_e = 50$ см⁻¹. По мнению авторов, структура димеров промежуточна между свободным внутренним вращением и жесткой конфигурацией, а реализация той или иной формы определяется запасом вращательной энергии у молекул, образующих комплекс.

$(O_2)_2$

be

u.k. u
bug. chem

C.A. 1973

pg 16

36824s Spectroscopic investigation of van der Waals molecules. I. Infrared and visible spectra of molecular oxygen dimer. Long, Charles A.; Ewing, George E. (Dep. Chem., Indiana Univ., Bloomington, Indiana). *J. Chem. Phys.* 1973, 58(11), 4824-34 (Eng). The ir and visible spectra of gaseous O_2 were examd. at temps. of $\sim 90^\circ K$ by using a long path absorption cell. At all temps. the ir and visible spectra show a broad band which can be assigned as collision-induced absorption. However, at low temps. small but discrete features appear with integrated intensities dependent on the square of the gas d. These features are assigned to bound state van der Waals mols. of the type $(O_2)_2$. The visible absorption of $(O_2)_2$ studied corresponds to the ${}^1\Delta_g (v=0) + {}^1\Delta_g (v=1) \leftarrow {}^3\Sigma_g (v=0)$ simultaneous transition. The part of the spectrum attributed to bound dimers shows a progression of eight fine structure bands superimposed on the broad simultaneous transition absorption. The fine structure was assigned to combinations of electronic and vibrational transitions involving the stretching mode of the van der Waals bond of $(O_2)_2$. The spacings and convergence of the dimer vibrational levels provide a detn. of the disocn. energy of the ground and excited dimer states, giving $D_e'' = 87$ and $D_e' = 50 \text{ cm}^{-1}$. All the spectroscopic evidence obtained here is consistent with the description of the weak bonding in $(O_2)_2$ as due to van der Waals-type interactions. There is no need to suggest a pairing of the electrons in O into some sort of weak chem. bond that might stabilize $(O_2)_2$.

1973

*45-1234

40314.7230
Ch, Ex-C, TE

$(O_2)_2$
(и.и.)

25077

1974

4-4055

Slanina Z., Hobza P., Zahradnik R.

Dimerization of homonuclear biatomic
molecules.

"Collect. Czech. Chem. Communis", 1974, 39,
N 1, 228-235

(см. №; III) (англ.)

0063

045 050

056

ВИНИТИ

50131.4724

Ch, Ph, TC

49587 02

1974

04 (E, Z) * 48059

Wright James S. Inorganic analogues of
cyclic organic molecules. "Theor. chim.
acta", 1974, 36, N 1, 37-48

(англ.)

(сш. 03; III)

X1-532

0293 пик

266 267 28 5

ВИНИТИ

1975

$Ne_2, Ar_2, Kr_2, Xe_2, H_2Ar, N_2Ar,$
 $ArHCl, ArFCl, (H_2)_2, (O_2)_2, (N_2)_2,$
 $(NO)_2, (HF)_2, (CO_2)_2, (H_2O)_2$ (u. n.)

обзор

X14517

Ewing G. E.,

11, 13, 14.

Acc. Chem. Res., 1975, 8 (6), 185-92

Structure and properties of van
der Waals molecules.

(

C. A. 1975. 83 N10. 84939n.

10

⊕ 2

расчет геом. ср., ч.п. (O_2 , N_2 , H_2O , 1975
(O_2)₂, (N_2)₂, (H_2O)₂) $\overline{XI} 4552$

Ромаш В.В., Тергузова А.Ф., Килин В.А.,
Гелмоков В.И., Самсонов Б.Ф., 11, 13 в.

В сб. "Квант. химия", Киев, "Штиинца"
1975, , 97-227 (См O_2 , III)
малых молекул мо-

Расчет размеров
теом $CHDO/2$.

21573

10

1975

$(O_2)_2$

равнов. чол.
электр. строк.

Фолмин В. В. и др. 1975
„Кварт. химия“
Кишинев, „Штиница“
1975, 9-227.

(с O_2 ; III)



1975

 $(O_2)_2$

1 Д824. Люминесценция пар молекул кислорода при лазерном возбуждении. Сильдос И. Р., Ребане Л. А., Трещалов А. Б., Лыхмус А. Э. «Письма в ЖЭТФ», 1975, 22, № 6, 321—324

При возбуждении He—Ne-лазером (6328 Å) бимолекулярного уровня $^1\Delta_g^1\Delta_g$ кислорода в O_2 —Ar при 4,2° К получена люминесценция как из бимолекулярного $^1\Delta_g^1\Delta_g$, так и из молекулярного $^1\Sigma_g^+$ уровней. Одновременное возбуждение He—Ne- и Cd-лазерами (4416 Å) приводит к появлению люминесценции с уровня $^3\Sigma_u^+$, что прямо доказывает принадлежность излучения с $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ уровней взаимодействующим молекулам $[O_2]_2$. Определены времена жизни (в сек) возбужденных уровней: $\tau(^1\Sigma_g^+) = 3$, $\tau(^3\Sigma_u^+) = 10^{-4}$ и $\tau(^1\Delta_g^1\Delta_g) = 0,1$.

Автореферат

люминесценция
спектр (τ)

ф 1976 №1

X4-8669

1975

 $(O_2)_2$

X1-4459

 $(N_2)_2$

65813a Molecular interactions in nitrogen and oxygen. Thakkar, Ajit J.; Smith, Vedene H., Jr. (Dep. Chem., Queen's Univ., Kingston, Ont.). *Mol. Phys.* 1975, 29(3), 731-44 (Eng). The potential energy function for interaction between pairs of polarizable quadrupole mols. was represented as the sum of the spherically sym. Smith-Thakkar potential and nonspherical terms due to quadrupole-quadrupole and quadrupole-induced dipole interactions. Second virial coeffs. were detd. from the total potential functions. The vibrational structure of the ground state of $(O_2)_2$ and $(N_2)_2$ were calcd.

op-4459 noteng
2/2/75

(+) ⊗

C.A. 1975. 83. 28

1976

O₄

(preprint)

167022a On the existence of tetrao.
 Ghade, Manohar G. (Div. Radiol. Prot., Bhabha At. Res. Cent.,
 Bombay, India). *Proc. Symp. Singlet Mol. Oxygen* 1975 (Pub.
 1976), 84-98 (Eng). Bhabha At. Res. Cent.: Bombay, India.
 A brief review is given of the exptl. data and arguments for the
 existence of O₄ mol. A new kind of bond is proposed that is
 appropriate for the O₄ mol. This bond is considered to have van
 der Waals and magnetic components.

C.A. 1976 85 n 22

1976

Оч

9 B25. Относительно существования молекулы O_4 .
 Bhide Manohar Gopal. On the existence of O_4
 molecule. «Singlet Mol. Oxygen. Proc. Symp., Bombay,
 1975.» Delhi, 1976, 84—97 (англ.)

существование
 молекулы

С целью доказательства существования молекулы O_4
 приведен обзор эксперим. данных для ряда св-в кисло-
 рода (парамагнитная восприимчивость, теплоемкость,
 парц. давл., спектр поглощения, сечение аннигиляции
 позитронов, данные рентгеноструктурного анализа).
 Обсуждены модели Льюиса и Перрье — Оннеса для

указанной молекулы. Предложена новая модель для
 структуры O_4 и введен новый тип хим. связи, соотв-щий
 этой молекуле. Согласно оценке в 1 см^3 обычного воз-
 духа при 20° присутствует $\sim 8 \times 10^{14}$ молекул O_4 .

Ю. Н. Панченко

И. 1977 № 9

ВФ-Х-5790

1977

 $(O_2)_2$

17 Б195. Структура и энергии переходов в изолированном димере $(O_2)_2$, полученные с помощью электронной спектроскопии высокого разрешения. Goodman Julie, Brus L. E. Structure and energy transfer within isolated $(O_2)_2$ dimers via high resolution electronic spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 10, 4398—4407 (англ.)

Изучены электронные спектры димеров $(O_2)_2$, изолированных в неоновой матрице. Смесь O_2 и Ne (1:200—1:400) осаждали при т-ре 5—8К, что делало возможной поверхн. диффузию. Затем матрица освещалась импульсом света лазера на красителе ($\Delta t = 5$ нсек, $\Delta \lambda = 0,15$ А), регистрировали спектр флуоресценции (с разверткой по времени и по длинам волн) и проводили поляризац. измерения. Получены полосы, соотв-щие переходам ${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^- (Ag)$ и ${}^3\Sigma_g^- + {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^- ({}^3B_{3u}) (O_2)_2$. Разрешены и отнесены компоненты тонкой структуры. Обсуждается структура димера, наблюдавшиеся расщепления уровней и энергии переходов в газовой фазе. Л. В. Серебrenников

спектр
в матрице
неон. к.
сифуны

2, 1978, N 17

$(O_2)_2$

B9-XI-5790

1977

88: 43389t Structure and energy transfer within isolated oxygen $((O_2)_2)$ dimers via high resolution electronic spectroscopy. Goodman, Julie; Brus, L. E. (Bell Lab., Murray Hill, N. J.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(10), 4398-407 (Eng). Polarized, high resolu. $^1\Delta_g + ^1\Delta_g \leftrightarrow ^3\Sigma_g^- - ^3\Sigma_g^- (^1A_g)$ and $^3\Sigma_g^- + ^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^- + ^3\Sigma_g^- (^3B_{3u})$ $(O_2)_2$ dimer spectra were obsd. in solid Ne host at 4.2 K. Excited state electronic fine structure components are resolved and assigned. The $^1\Delta_g + ^1\Delta_g$ transition is both allowed and vibronically induced by b_{3u} antisym. O_2 stretch quanta. The $^1\Delta_g + ^1\Delta_g$ geometry is identical to that of the ground $^3\Sigma_g^- + ^3\Sigma_g^-$ state; the $^3\Sigma_g^- + ^1\Sigma_g^+$ state appears to have slightly different structure. The spectra are entirely consistent with D_{2h} structure, and less likely with D_{2d} structure. The dimer triplet ($^3B_{3u}$) ground state subcomponents lie $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ above the dimer singlet (1A_g) ground state. The dimer vibrational consts. are unperturbed from the O_2 in vacuum values. The

Dr. Chakr
B. L. S. S.

C.A. 1978, 88, N6

nearest neighbor vibrational energy transfer time from one $O_2(^1\Delta_g)$ to another is ~ 14 ps, as revealed by zero phonon line splittings in emission. The nearest neighbor electronic energy transfer time of the $^1\Sigma_g^+(v=0)$ state appears to be 0.6 ps, as revealed by spectral shifts. Both these processes appear to result from electron exchange, and not multipole-multipole interactions. Isotopic substitution expts. show that unfavorable Franck-Condon factors "trap" the (v) state on one side of the dimer for $v \geq 1$. Energy transfer of $^1\Sigma_g^+(v)$ from dimers to nearby monomers also occurs. Values for the intermol. exchange integrals are obtained. Gas phase transfer; also discussed.

1977

(O₂)₂

Chem

88: 43390m Local mode involvement in the vibrational relaxation of isolated oxygen ((O₂)₂) dimers. Goodman, Julie; Brus, L. E. (Bell Lab., Murray Hill, N. J.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(10), 4408-13 (Eng). Study of 5 isotopic species of isolated (O₂)₂ dimer in solid Ne host near 4.2 K shows that the mechanism of ¹Δ_g + ¹Δ_g excited state vibrational relaxation involves intersystem crossing into the ³Σ_g⁻ + ¹Σ_g⁺ state. Several reversible dynamic equil. are obsd. between nearlydegenerate ¹Δ_g + ¹Δ_g and ³Σ_g⁻ - 3 ¹Σ_g⁺ vibronic states. Indirect arguments suggest that the nearest neighbor, nonresonant vibrational energy transfer time from ¹⁶O₂(¹Δ_g) to ¹⁸O₂(¹Δ_g) is order-of-magnitude 10⁻⁹-10⁻¹⁰ s. Vibrational relaxation rates for (0 + ν) ³Σ_g⁻ - 3 ¹Σ_g⁺ states (ν ≤ 3) are slower with heavier reduced masses. The relaxation rate depends not only on the nuclei in the excited O₂, but also on the nuclei in the unexcited nearest neighbor O₂. These results are consistent with O₂ rotation accepting energy during the vibrational relaxation process. This appears to be the 1st such observation for a nonhydride mol. in condensed phase. The relation between spectral polarization and rotation as the accepting mode is discussed.

C.A. 1978, 88, 116

$(O_2)_2$

[Im. 24994]

1977

лазер возб.
флуоресценция

88: 81350f Photoluminescence of liquid oxygen. Novick, Stewart E.; Broida, Herbert P. (Jt. Inst. Lab. Astrophys., Univ. Colorado, Boulder, Colo.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(12), 5975-6 (Eng). By using the output of an Ar^+ laser luminescence of liq. O_2 was obtained and interpreted as absorption to the $1\Sigma^1\Delta$ dimer state $(O_2)_2$ followed by monomer $1\Sigma \rightarrow 3\Sigma$ emission. The $1\Sigma^1\Delta$ dimer state was pumped directly with both 4765-Å (2W) and 4727-Å (1W) Ar^+ laser lines. Emission was obsd. as a broad band (with a slight tail to the red) with a full width at half max. of 55 ± 5 Å centered at 7645 Å. The integrated intensity of this emission is approx. the same as that of the Raman lines at 5145 and 5102 Å.



C.A., 1978, 88, N12

04

Ormuca 6679

1978

Bernard R. J.; et al.
Chem. Phys. Lett.,

1978, 55 (3), 552-554

An observation concerning
the radiative lifetime "

O₄

ommuek 6325

1978

патров,
конечн.

Murrell J. N.
Chem. Phys. Lett
1978, 55 (1), 1-5

Potential energy
surfaces...



1978

 $(O_2)_2$

12567. Простые выражения для энергетических уровней ван-дер-ваальсовых молекул, полученные методом ВКБ. Shin H. K. Simple WKB eigenvalue expressions for van der Waals molecules. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 1, 335—336 (англ.)

 (ϵ_i)

Показана применимость метода ВКБ для вычисления колебательных уровней энергии радиального уравнения Шредингера, описывающего колебательные состояния ван-дер-ваальсовых комплексов. По этому методу выполнены расчеты энергетич. уровней молекулы $(O_2)_2$ с использованием «12—6»-потенциала Ленард-Джонса. Проведено сравнение полученных результатов с численным решением радиального уравнения Шредингера и показано, что различия для всех уровней составляют $\leq 0,15 \text{ см}^{-1}$.

В. А. Истомин

2, 1978, N 12

$(O_2)_2$

1978

расчет
энергий
колебательных
уровней

7 Д248. Выражение для собственных значений энергии ван-дер-ваальсовских молекул в простом методе ВКБ. Shin H. K. Simple WKB eigenvalue expressions for van der Waals molecules. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 1, 335—336 (англ.)

Рассмотрена применимость метода ВКБ с использованием потенциала Леннарда-Джонса для расчета энергий колебательных уровней (E_v) ван-дер-ваальсовской молекулы $(O_2)_2$. Показано, что при точном интегрировании полученного в первом порядке метода ВКБ выражения для собств. значений величины E_v хорошо согласуются с результатами численного решения уравнения Шрёдингера. Для низколежащих колебательных уровней достаточно удовлетворительное согласие наблюдается и в случае приближенного интегрирования.

О. С.

Ф, 1978, № 7

$(O_2)_2$

расчет
энергии

9 Д170. Расчет собственных значений энергии ван-дер-ваальсовских молекул в методе ВКБ с учетом высших порядков. Chan C. K., Lu P. Higher order WKB eigenvalue calculations for van der waals molecules. «J. Chem. Phys.», 1979, 70, № 3, 1567—1568 (англ.)

Рассмотрено применение метода ВКБ с использованием потенциала Леннард-Джонса для расчета энергетич. уровней ван-дер-ваальсовых молекул. Используется ур-ние для собств. значений энергии, предложенное Шином (РЖФиз, 1978, 7Д248), учитывающее члены порядка $\hbar^2$. Излагается способ устранения расхождений в этом ур-нии. Сравнение результатов численного интегрирования этого ур-ния с данными численного решения радиального ур-ния Шрёдингера для молекулы $(O_2)_2$ свидетельствует о высокой точности при расчете низко-лежащих колебательных состояний (для основного состояния относит. отличие результатов составляет 0,0018%).

А. В. Гольцов

Ф.1949, №9

(O₂)

1979

11 Д1019. Сверхслабая спонтанная хемилюминесценция, сопровождающая разложение перекиси водорода. Kruk I., Lichszfeld K., Michalska T. The extra-weak spontaneous chemiluminescence during decomposition of hydrogen peroxide. «Z. phys. Chem.» (DDR), 1979, 260, № 2, 371—375 (англ.)

В области 25 000—13 500 см⁻¹ исследована кинетика хемилюминесценции, сопровождающей добавление перекиси водорода в буферный раствор фосфатов Na₂HPO₄ и KH₂PO₄ при pH=5,9—12. В спектр хемилюминесценции, квантовый выход которой ~10⁻¹³, обнаружены полосы с максимумами (в см⁻¹): 20 291, 15 788 и 14 221. Установлено, что источниками излучения являются димеры ¹O₂(¹Δ_g). Библ. 16. М. Т.

Спектр
узкий

Ф. 1979, VII

Оттиск 7253

1979

04

Корреляция

диаграммы

6 Д198. Корреляция по симметрии между вращательно-колебательными состояниями при объединении и диссоциации молекул. II. Система $O_2 + O_2 \rightleftharpoons O_4 (D_{2h})$. Metropoulos Aristophanes, Chiu Ying-Nan. Rovibronic symmetry correlation in molecular combination and dissociation. II. The $O_2 + O_2 \rightleftharpoons O_4 (D_{2h})$ system. «Chem. Phys.», 1979, 36, № 1, 113—125 (англ.)

Методом, описанным в ч. I (Metropoulos A. et al., «J. Chem. Phys.», 1978, 68, 5607) построены корреляционные диаграммы между состояниями пары молекул O_2 и димера $(O_2)_2$ (O_4 , симметрия D_{2h}). Классификация термов производилась по неприводимым представлениям инверсионно-перестановочной группы Лонге—Хиггинса. Предварительно были построены корреляционные диаграммы (КД) для следующих электронных состояний (слева — состояния молекул O_2 , справа — димера O_4): $X^3\Sigma_g^- \cdot X^3\Sigma_g^- \rightleftharpoons \{X^1A_g, a^3B_{2u}, b^5A_g\}$; $X^3\Sigma_g^- \cdot a^1\Sigma_g^+ \rightleftharpoons \{g^3B_{1g}, h^3B_{3u}\}$; $b^1\Delta_g \cdot b^1\Delta_g \rightleftharpoons \{A^1A_g, B^1B_{1g}, C^1B_{3u}, D^1A_g\}$. Затем последовательно производилось уточнение КД путем учета симметрии сначала колебательных

ф. 1979, № 6

(до $v=3$), а затем вращательных (до $j=3$) состояний. Энергии термов оценивались на основе эксперим. данных по спектрам высокого разрешения димера O_4 в матрице Ne при $4,2^\circ K$. Рассматриваются возможные эффекты, обусловленные возмущениями за счет взаимодействий орбитального и спинного моментов с вращательным движением и орбитального момента с колебательным движением. Вследствие нулевого ядерного спина у ^{16}O , ^{18}O лишь немногие вращательно-колебательные состояния O_2-O_2 могут коррелировать с состояниями O_4 , что проявляется в низкой скорости образования O_4 (по сравнению с аналогичными системами с ненулевыми спинами у ядер). В. И. Барановский

ВКЖ.
проф

04

Сттисси 7253

1979

12 Б100. Корреляция электронно-колебательно-вращательной симметрии при образовании и диссоциации молекул. II. Система $O_2 + O_2 \rightleftharpoons O_4(D_{2h})$. Metropoulos Aristophanes, Chiu Ying-Nan. Rovibronic symmetry correlation in molecular combination and dissociation. II. The $O_2 + O_2 \rightleftharpoons O_4(D_{2h})$ system. «Chem. Phys.», 1979, 36, № 1, 113—125 (англ.)

Проведено построение электронных, электронно-колебательных и электронно-колебательно-вращательных корреляц. диаграмм для р-ций образования комплекса O_4 симметрии D_{2h} в различных электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-(O_2) + X^3\Sigma_g^-(O_2) \rightleftharpoons \{X^1A_g(O_4), a^3B_{2u}(O_4), b^5A_g(O_4)\}$; $X^3\Sigma_g^-(O_2) + a^1\Sigma_g^+(O_2) \rightleftharpoons \{g^3B_{1g}(O_4), h^3B_{3u}(O_4)\}$; $b^1\Delta_g(O_2) + b^1\Delta_g(O_2) \rightleftharpoons \{A^1A_g(O_4), B^1B_{1g}(O_4), C^1B_{3u}(O_4), D^1A_g(O_4)\}$. Впервые в электронные корреляц. схемы последовательно введены колебательно-вращательные состояния. Классификация вращательных

Электронно-колебательно-вращательная симметрия

2. 1979, N 12

функций по неприводимым представлениям точечной группы проведена с помощью реализации точечной группы как перестановочно-инверсионной группы. Корреляц. диаграммы построены для возбужденных колебательных состояний типа B_{2u} до $v=3$ и для вращательных состояний до $j=3$. Отмечены особенности, возникающие из-за нулевого ядерного спина атомов кислорода, а также из-за взаимодействия электронного орбитального движения и спина с колебаниями и вращением молекулы.

Б. И. Жилинский

O₄

Оттиски 9641

1980

20 Б28. Неэмпирический расчет молекулы O₄.
Adamantides V., Neisius D., Verhaegen G.
Ab initio study of the O₄ molecule. «Chem. Phys.», 1980,
48, № 2, 215—220 (англ.)

Проведено неэмпирическое исследование электронно-го и геометрич. строения гипотетич. молекулы O₄ в базисе ОСТ-ЗГФ. Конфигурации с закрытой оболочкой рассчитаны методом Рутана, а с открытой неограниченным методом Хартри—Фока в варианте Попла—Несбета и методом, предложенным Дэвидсоном («Chem. Phys. Lett.», 1973, 21, 565). Рассмотрены три ван-дер-ваальсовых структуры с варьированием расстояния между молекулами кислорода, R , и угла θ между R и фиксированной длиной связи O—O ($r=1,22$ Å), к-рая близка к равновесному значению в $X^0\Sigma_g^-$ состоянии молекулы O₂. Глубокий минимум найден только для «перекрестной» квазиквадратной структуры ($R=1,40$ Å) с небольшим отклонением от плоскости $\theta \approx 20^\circ$. Дальнейший анализ этой структуры показал,

кв. сх.,
расчет,

М.М.

Ракх N20

что в процессе диссоциации принимают участие, по крайней мере, два 1A_g состояния. Первое из них соответствует притяжению, и его потенциальная поверхность обладает указанным минимумом, а второе R -отталкиванию и приводит к диссоциации на две молекулы O_2 с примесью ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$ состояний, возникающих из основной конфигурации O_2 . Отмечено, что в интервале $1,8 \leq R \leq 2,4$ А диссоциация O_4 сопровождается изменением конфигурации вдоль диссоциац. пути. Для правильного описания процесса диссоциации в соответствии с правилами Вигнера — Уитмера проведены расчеты методом КВ только структур с симметрией D_{2h} при четырех значениях r из интервала $1,22—1,52$ А при $1,3 \leq R \leq 2,5$ А. В разложении КВ учтено 33 детерминанта A_g -симметрии с $M_s=0$, возникающие при распределении 8-ми электронов по 6-тивалентным ор-

биталям. Согласно расчетам методом КВ молекула O_4 является метастабильной с почти квадратной структурой ($r=1,42$ и $R=1,40$ А) с возможным угловым искажением. Для энергии активации р-ции $O_4'(A_g) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$ найдено значение ~ 15 ккал/моль, а для обратной р-ции ~ 75 ккал/моль.

С. Долин

Оттиски 9641

1980

O₄

10 Д123. Неэмпирическое исследование молекулы O₄. Ab initio study of the O₄ molecule. Adamantides V., Neisius D., Verhaegen G. «Chem. Phys.», 1980, 48, № 2, 215—220 (англ.)

равнов.
геометрия

Исследована потенц. поверхность системы O₄ с ковалентной (в отличие от ван-дер-ваальсовой) связью. Расчеты выполнялись в миним. базисе типа STO-3ГФ методами ССП и КВ. Ряд дополнительных расчетов выполнен в базисе 4—31ГФ. Результаты указывают на существование метастабильной молекулы O₄, которую можно рассматривать как результат взаимодействия двух молекул O₂. Равновесной геометрии соответствует структура, близкая к геометрии квадрата со стороной $r(\text{O—O}) = 1,4 \text{ \AA}$, причем взаимодействующие молекулы O₂ повернуты друг относительно друга вокруг оси, соединяющей их центры тяжести на угол $\theta = 20^\circ$. При увеличении расстояния между молекулами происходит перестройка электронной конфигурации O₄. Барьер реакции $\text{O}_4(^1\text{Ag}) \rightarrow 2\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ составляет около 15 ккал/моль, барьер обратной реакции равен ≈ 75 ккал/моль.

В. И. Барановский

89-11-6239

ф 1980 №10

O₄

ammue 9691

1980

kb. uex,
fract

93: 32095w Ab initio study of the tetraatomic oxygen molecule. Adamantides, V.; Neisius, D.; Verhaegen, G. (Lab. Chim. Phys. Mol., Univ. Libre de Bruxelles, Brussels, Belg.). *Chem. Phys.* 1980, 48(2) 215-20 (Eng). The SCF-CI calcs. were done on O₄ mol. at various geometries. The results point to the existence of a stable covalent mol. O₄ completely different from the van der Waals structure (O₂)₂ detected exptl. At its equil. geometry, the O₄ mol. is a quasi-square ($r(\text{O}-\text{O}) \approx 1.4 \text{ \AA}$), slightly twisted out of plane, corresponding to the symmetry group D_{2d} . The activation energy of the reaction $\text{O}_4(1A_g) \rightarrow 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ is $\approx 15 \text{ kcal/mol}$, that of the inverse reaction, $\approx 75 \text{ kcal/mol}$.

BQ-XI-6239

CA 1980 93 N4

О₄

Оттиски 9640

1980

19 Б64. Равновесная геометрическая конфигурация и частоты колебаний молекулы О₄. Adamantides V. Equilibrium structure and vibrational frequencies of the O₄ molecule. «Chem. Phys.», 1980, 48, № 2, 221—225 (англ.)

равнов.
геометр.
конфигур.

Ограниченным методом Хартри—Фока в базисе 4-31 ГФ проведен расчет потенциальной Пв молекулы О₄ вблизи положения равновесия. На основании данных предшествующего расчета предполагалось, что равновесная геометрич. конфигурация имеет симметрию D_{2d} ; оптим. расстояние между проекциями двух соседних атомов на плоскость зеркального отражения найдено равным 1,505 А, а выход атомов из этой плоскости 0,094 А. Вариации геометрии задавались во внутренних координатах симметрии. По координате Q_2 (симм. колебание атомов вдоль оси S_4) потенциальная ф-ция имеет два минимума с барьером около 150 см⁻¹. Частота колебаний по этой координате не оценивалась. Частоты остальных колебаний в гармонич. приближении найдены равными 1018 (A_1), 1052 (B_1), 880 (B_2) и 886 (E) см⁻¹. Н. Ф. Степанов

У. 1980 № 19

04

оттиски 9640

1980

10 Д167. Равновесная структура и частоты колебаний молекулы O_4 . Equilibrium structure and vibrational frequencies of the O_4 molecule. Adamantides V. «Chem. Phys.», 1980, 48, № 2, 221—225 (англ.)

Выполнен расчет равновесной структуры молекулы O_4 и частот ее колебаний методом Пейна (Payne R. W. «J. Chem. Phys.», 1976, 65, 1920), основанным на квадратичном разложении потенц. энергии молекулы по координатам смещения относительно выбранной точки отсчета. В качестве таких координат использовались координаты внутренней симметрии молекулы, отвечающие группе D_{2d} . Расчеты производились методом ССП ЛКАО-МО для замкнутых электронных оболочек. Приведены значения найденных равновесных параметров молекулы R и h , а также частот нормальных колебаний $\omega_1—\omega_5$. Отмечена возможность использования данного метода расчетов в более сложных случаях. А. Радциг

М.П.

Ф 1980 №10

04

ommua 9640

1980

Кв. мех.
факт

93: 32096x Equilibrium structure and vibrational frequencies of the tetraatomic oxygen molecule. Adamantides, V. (Lab. Chim. Phys. Mol., Univ. Libre de Bruxelles, Brussels, Belg.). *Chem. Phys.* 1980, 48(2), 221-5 (Eng). The SCF closed shell calens. were performed to det. the equil. structure and vibrational frequencies of the O_4 mol. by means of P. W. Payne's method (1976) and with the help of the mols.'s symmetry coordinates. The equil. geometry corresponds to symmetry group D_{2d} with $R = 1.505$ Å and $h = 0.0694$ Å. The vibrational frequencies are $\nu_5(E) = 885.5$ cm^{-1} , $\nu_3(B_1) = 1051.9$ cm^{-1} , $\nu_1(A_1) = 1018.3$ cm^{-1} , $\nu_4(B_2) = 880.3$ cm^{-1} . The 2nd vibration coordinate (A_1) corresponds to a double-well potential. The 1st vibrational levels were calcd. by a variational method.

CA 1980 93 ~ 4

(02)2 .

1980

Burdett Jeremy R.

J. Chem. Phys. 1980,
73, 16, 2825-2832.

восстание
ван-дер-ваал.
мол.

см. ArCl_2 -5

O₄

1983

23 Б1033. О возможном существовании молекулы O₄ с симметрией D_{3h}. Sobre la posible existencia de la molécula O₄ con simetría D_{3h}. Jubert A. H., Varet-ti E. L. «3 er Congr. argent. fisicoquim. 3 ra Reun. argent. fisicoquim. org., La Plata, 19—23 sept., 1983». La Plata, 1983, 194 (исп.)

Обсуждена возможность существования молекулы O₄ (I). Согласно правилам Уолша для систем с 24 валентными электронами I должна иметь треугольную структуру (симметрия D_{3h}) и при нормальных условиях должна распадаться на озон и атом кислорода. Для подтверждения предсказаний выполнены неэмпирич. и полуэмпирич. расчеты методом МО ЛКАО ССП молекулы I. Показано, что связь O—O имеет тенденцию к удлинению до 1,20—1,22 Å и молекула характеризуется поглощением при 285 нм. А. Е. Смоляр

расчет
структуры

X. 1984, 19, N 23

$O_2 - O_2$

[om. 17837]

1983

ad initio
pacem

Van Hemert M.C., Wor-
mer P.E.S et al.,

Phys Rev. Lett., 1983,
51, N 13, 1167-1170.

04

1983

3 Д102. Неэмпирический расчет гейзенберговского обменного взаимодействия между молекулами O_2 . Ab initio calculation of the Heisenberg exchange interaction between O_2 molecules. van Hemert M. C., Wormer P. E. S., van der Avoird A. «Phys. Rev. Lett.», 1983, 51, № 13, 1167—1170 (англ.)

Обменное взаимодействие между двумя молекулами $O_2(^3\Sigma^-)$ при больших межъядерных расстояниях рассчитано с помощью формализма теории возмущений с использованием хартри-фоковских волн. ф-ций O_2 , полученных в гауссовом базисе типа (11s6p2d/6s3p2d). Рассмотрены синглетное, триплетное и квинтетное состояния димера. При всех геометрич. конфигурациях O_4 обменная энергия взаимодействия хорошо аппроксимируется гамильтонианом Гейзенберга, $H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j$

Обнаружено, что постоянная обменного взаимодействия J меняет знак при вариации взаимной ориентации

расчет

ср. 1984, 18, №3.

молекул O_2 , что сказывается на магн. свойствах димера. Для большинства конформаций димер O_4 антиферромагнитен. Полученные результаты использованы для обсуждения магн. характеристик и структуры молекулярных кристаллов кислорода. А. И. Дементьев

O₂

1984

Feng W. L., Novaro O.,
et al.

Ученые зап.
восточн. экзот.
м. п.

Chem. Phys. Lett.,
1984, III, N 3, 297 -
302.

●
(св. O₂; III)

O₄

Om. 20577

1984

101: 177868u Multibody analysis of potential energy surfaces for first- and second-row tetramers. II. The cases of oxygen (O₄) and sulfur (S₄). Feng, W. L.; Novaro, O. (Inst. Fis., Univ. Nac. Auton. Mexico, Mexico City, Mex. 01000). *Int. J. Quantum Chem.* 1984, 26(4), 521-33 (Eng). Calculs. on different geometries of O₃, S₃, O₄, and S₄ clusters showed that (O and S) present quite different behavior as concerns cluster formation. O₃ has a C_{2v} symmetry; S₃ is equilateral D_{3h}. O₄ cannot form a structure with near-equal bond lengths; S₄ can form several such structures, of which the ring structures are more stable than the chain or branched structures. A multibody anal. of the cluster energies gave a cogent rationale of these differences, showing that large 3-body nonadditive repulsions make O₄ unstable; 3-body effects are attractive for S₄.

смысл,
 номер.
 номером.

с.А. 1984, 101, ~20

(+3) 



O₃, S₄, S₃

1984

$(O_2)_2$

Frei Mainz.

energ γ . Chem. Phys., 1984,
80, 11, 5616-5622.

($acc. O_2$; III)

O₄

1985

структур-
параметр,
неоп. параметр

/103: 183919u Calculation of the molecular structure of oxygen (O₄) by the MINDO/3 method. Gloriov, I. P.; Khadzh-Ogly, M. R.; Yagodovskaya, T. V.; Nekrasov, L. I. (Khlin. Fak., Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1985, 59(9), 2358-60 (Russ). A calcn. was made of the O₄ mol. structure using the MINDO/3 method with completely optimum bond lengths and angles. A cis configuration is more energetically favored by 5.1 kcal/mol over the trans configuration.

C.A. 1985, 103, N 2:2

O₄

1985

3 Б1013. Расчет оптимальной структуры молекулы O₄ методом MINDO/3. Глорнозов И. П., Хаджи-Оглы М. Р., Ягодковская Т. В., Некрасов Л. И. «Ж. физ. химии», 1985, 59, № 9, 2358—2360

Проведен расчет молекулы O₄ методом МЧПДП/3 с полной оптимизацией всех длин связей, валентных и двугранных углов. В результате расчета получено, что оптимальными являются плоские цис- и транс-конфигурации молекулы O₄, причем цис-конфигурация на 5,1 ккал/моль энергетически выгоднее, чем транс-конфигурация.

Резюме

расчет
оптимальной
структуры

X. 1986, 19, № 3

04

1985

1 Д76. Расчет оптимальной структуры молекулы O_4 методом MINDO/3. Глорнозов И. П., Хаджи-Оглы М. Р., Ягодковская Т. В., Некрасов Л. И. «Ж. физ. химии», 1985, 59, № 9, 2358—2360

Проведен расчет молекулы O_4 методом МЧПДП/3 с полной оптимизацией всех длин связей, валентных и двугранных углов. В результате расчета получено, что оптимальными являются плоские цис- и трансконфигурации молекулы O_4 , причем цисконфигурация на 5,1 ккал/моль энергетически выгоднее, чем трансконфигурация.

Резюме

геометрия,
структура,
то;

ср. 1986, 18, N1

$(O_2)_2$

1986.

Coquart B., Ramsay
D.A.

et. n.

Can. J. Phys., 1986, 64,
N 6, 726-732.

( $ee. O_2$; III)

O₄

1986

106: 108266n On the possible existence of the oxygen molecule with D_{3h} symmetry. Jubert, A. H.; Varetti, E. L. *Cienc. Exactas, Univ. Nac. La Plata, 1900 La Plata, Argentina. Quim., Ser. A* 1986, 82(2), 227-30 (Eng). For the O₄ mol. with D_{3h} symmetry, the bond length ($d = 1.21-1.22$ Å), total energy (-2.24 at. units), bond order (1.83), bond energy ($E_b \approx 60$ kcal/mol) and MO energy levels were obtained in ab-initio calcns. with an STO-3G basis set. By extrapolation of the existing exptl. for the mol. ions BO₃³⁻, CO₃²⁻, and NO₃⁻ that are isoelectronic with O₄, the heat of formation (55 kcal/mol) for O₄ was obtained, as well as d and E_b values that are close to the calcd. values. Unknown exptl. vibrational bands, reported in literature for O-rich systems at low temps., may be attributable to O₄.

возможность
существования;
ab initio расчет

(4) 2



O₄ (Δ_gH)

C.A. 1987, 106, N 14

O₄

[Om. 25385]

1986

Jubert A.H., Varette E.L.,

Ann. chim., 1986, 82,
227-230.

существо-
вание

Q₄

1986

105:32078j Infrared absorption spectra of the condensed phase of products from a glow-discharge plasma in oxygen. Yagodovskaya, T. V.; Khadzhi-Ogly, M. R.; Nekrasov, L. I. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1986, 60(4), 922-6 (Russ). IR spectra of liq. O₃ films obtained at -196° as condensed deposits of O₂ glow-discharge plasma confirmed the possibility of the formation of O₄ mols. which are unstable at higher temps. The bands at 730-750, 800-900, 1200-1300, and 1720-1750 cm⁻¹ were ascribed to O₄ mols. The O₄ structure was calcd. quantum-mech. by using the MINDO/3 method and the results were used for the calcn. of the frequencies and bandshapes of the O₄ normal vibrations. Virtually all calcd. fundamental vibrations were identified in exptl. spectra.

Di, cm⁻¹ x m.e.A. 1986, 105, NY

(O₂)₂

OM 28322

1987

107: 245307m The diatomic oxygen-diatomic oxygen dimer: magnetic coupling and spectrum. Van der Avoird, A.; Brocks, G. (Inst. Theor. Chem., Univ. Nijmegen, 6525 ED Nijmegen, Neth.). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(9), 5346-60 (Eng). A theor. anal. was made of the van der Waals vibration-rotation-electron spin states of the O₂-O₂ dimer in its $^3\Sigma_g^-$ - $^3\Sigma_g^-$ electronic ground state. This anal. is based on a Hamiltonian that includes a spin-dependent O₂-O₂ interaction potential and it involves the permutation-inversion symmetry of the system. Some hindered internal rotor models were constructed for the vibrational states of the O₂-O₂ dimer which correspond with different equil. geometries, and for each of these models the spin-rotation fine structure were numerically calcd. This fine structure apparently detd. by the Heisenberg exchange interaction between the O₂ monomer triplet states and by intramol. spin-orbit and spin-spin coupling and, to a smaller extent, by the intermol. spin-spin (magnetic dipole) interaction and by the Coriolis terms in the kinetic energy. The resulting fine-structure spectrum is complex, and sensitive to the geometry of the O₂-O₂ dimer, to the nature of its internal motions, and to the various magnetic couplings. This implies that detailed measurements of this spectrum, which can be interpreted with the help of the theory, will yield interesting information on the properties of the O₂-O₂ dimer and, at the same time, verify assumptions on the magnetic interactions between O₂ which have important consequences for the properties of solid O₂.

смыкнута,
чекан

C.A. 1987, 107, N 26

04

OM 29923

1988

109: 79915c Theoretical studies of oxygen rings: cyclotetraoxygen, O_4 . Seidl, Edward T.; Schaefer, Henry F., III (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(11), 7043-9 (Eng). An analogy is constructed between the known compn. of elemental S (principally S_8 rings) and the unknown O rings. Due to the weakness of O-O single bonds, as in H_2O_2 it is hypothesized that O rings are potential high energy d. materials. A particularly attractive candidate is the O_4 mol., for which ring strain is expected to provide further destabilization relative to two sepd. O_2 mols. To pursue these qual. suggestions, ab initio mol. quantum mechanics has been employed. Both SCF (SCF) and CI including single and double excitations (CISD) methods have been employed in conjunction with double zeta plus polarization basis sets. At the highest level of theory the nonplanar (D_{2d} point group, O-O-O-O torsional angle 25°) equil. structure is predicted to lie 2.9 kcal below the planar D_{4h} structure, which is a transition state. The IR spectrum is predicted at the DZ + P CISD level, as well as lower levels of theory. The O_4 min. is predicted to lie ~ 100 kcal/mol above the asymptotic limit of two O_2 mols.

neopem-
pavem

C.A. 1988, 109, N 10

O₄

От 29923

1988

1 Б1044. Теоретическое исследование кислородных колец: циклотетраоксиген, O₄. Theoretical studies of oxygen rings: Cyclotetraoxygen, O₄. Seidl E. T., Schaefer H. F. III // J. Chem. Phys.— 1988.— 88, № 11.— С.— 7043—7049.— Англ.

В миним. базисе с полной оптимизацией геометрии проведен неэмпирич. расчет равновесной геометрии и колебат. частот циклич. кислородных молекул состава O_n (n=4, 6—8). Для четырехчленного цикла O₄ проводилась также серия расчетов в расширенном базисе— двухэкспонентном и двухэкспонентном с учетом поляризации, а также с учетом КВ, охватывающим почти все одно- и двукратно возбужденные состояния. Оптимизация геометрии проводилась в двух вариантах— с сохранением симметрии D_{2h} или D₂. В первом случае минимум энергии соответствовал конфигурации с симметрией D_{4h}, во втором — D_{2d}. Анализ частот показы-

М.П.

X. 1989, № 1

вает, что первая конфигурация представляет собой переходное состояние, а вторая — истинный минимум; соотв. разность энергий составляет 2,88 ккал/моль (в лучшем базисе с учетом КВ). Вычисленные значения геометрич. параметров молекулы существенно зависят от выбора базиса. Найдено, что связь $O-O$ в O_4 по своим x -кам приближается к связи $O-O$ в H_2O_2 .

Н. Н. Вайнберг



O₄

1988

Laing Michael.

Spectrum (Pretorio)

1988, 26 (3), 10-12.

снччл.,

трглч.

(обзор)

●
(сер. O₂; III)

04

01129923

1988

№ 12 Д138. Теоретические исследования кислородных циклов. Циклотетракислород, O_4 . Theoretical studies of oxygen rings. Cyclotetraoxygen, O_4 . Seidl Edward T., Schaefer Henry F., III. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 11, 7043—7049 (англ.)

М.П.
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в минимальном, двухэкспонентном и с включением поляризационных ф-ций базисах гауссовых ф-ций с учетом взаимодействия одно- и двукратно возбужденных конфигураций исследовано электронное строение циклич. O_4 симметрии D_{4h} и D_{2d} . Обнаружено, что минимуму отвечает неплоская структура D_{2d} с длинами связей 1,433 Å, углами $O=O=O$ $87,2^\circ$ и торсионным углом $24,8^\circ$, а плоская структура D_{4h} отвечает переходному состоянию и расположена на 2,9 ккал/моль выше. Молекула O_4 по энергии примерно на 100 ккал/моль выше, чем 2 O_2 . Также приведены колебательные частоты и проведено сопоставление с циклич. соединениями серы.
В. Л. Лебедев:

ср. 1988, № 12

O₄(D_{3h})

1989

Hotokka M.,

Pyykko P.

Chem. Phys. Lett.

сложная,

коллекция

1989. 157, NS. C.

415-418.

(cell. BO₃³⁻; III)

O₄

1989

114: 214648p Theoretical study of a hypothetical molecule of tetraatomic oxygen. Ortigoso, J.; Botella, V.; Fernandez, M. (Inst. Estruct. Mater. Cons. Super. Invest. Cient., Madrid, Spain 28006). *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fis. Nat. Madrid* 1989, 83(2), 179-86 (Span). By means of ab-initio and reparametrized semiempirical methods, a theor. study was done of the O₄ mol. The results of the several calcs. are in good agreement and confirm the D_{3h} structure of the ground electronic state proposed by Jubert and Varetto, (1986).

смыкнута
р а с ц и м

С.А. 1991, 114, № 22

04

1989

8 Д155. Теоретическое исследование гипотетической молекулы O_4 . Estudio teórico de una hipotética molécula de O_4 / Ortigoso J., Botella V., Fernandez M. // Rev. Real acad. cienc. exact., fis. y natur. Madrid.— 1989.— 83, № 2.— С. 179—186.— Исп.; рез. англ.

Проведено теоретич. исследование гипотетич. молекулы O_4 с помощью заново параметризованного полуэмпирич. метода ЧПДП. Использован также неэмпирич. метод Хартри — Фока с различными базисами (одно- и двухэкспонентный, а также двухэкспонентный с дополнительными поляризационными ф-циями). Получены кривые потенц. энергии. Найдено, что основное состояние молекулы O_4 имеет симметрию D_{3h} . Межъядерное расстояние найдено равным $1,33 \pm 0,01$ А. Получено согласие результатов неэмпирич. и полуэмпирич. расчетов.

Т. Д.

М.А.

ср. 1991, № 8

1989

04

12 Д163. Предсказание метастабильности тетрамера кислорода в конфигурации с симметрией D_{3h} . Prediction of a metastable D_{3h} form of tetra oxygen / Roegen I., Wisloff Nilssen E. // Chem. Phys. Lett.—1989.—157, № 5.—С. 409—414.—Англ.

М.П.

В рамках расширенной геминальной модели (РГМ), описанной в работе (// J. Chem. Phys.—1989.—89,—С. 441) и реализованной на основе волн. ф-ции ограниченного метода Хартри—Фока, установлено существование метастабильной пирамидальной конфигурации молекулы O_4 , имеющей симметрию D_{3h} . Использован базис АО гауссова типа (9s5p1d)/[6s4p1d]. Равновесные расстояния O—O (ребра пирамиды) составляют 1,33 Å. Энергия молекулы на 9,81 кДж/моль выше, чем системы изолированных озона и атома O. Активационный барьер реакции диссоциации молекулы O_4 составляет 127,28 кДж/моль. Приведены геометрич. параметры и свойства переходного состояния. А. Ю. Ермилов

ср. 1989, № 12

04

1989

+ 21 Б1032. Предсказание существования метастабильной формы тетракислорода с симметрией D_{3h} . Prediction of a metastable D_{3h} form of tetra oxygen / Roegen I., Wisloff Nilssen E. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 157, № 5.— С. 409—414.— Англ.

М.Н.

В рамках упрощенного варианта разработанной автором расширенной схемы метода ОХФ, где вместо антисимметризованного произведения сильно ортогональных геминалей (из-за сохранения электронных пар при $O_4 \rightarrow O_3 + O(^1D)$) использована волновая ф-ция ОХФ с аддитивным учетом корреляц. движений одной и двух пар, изучена диссоц. устойчивость молекулы $O_4(D_{3h})$. Остальная методика, включая выбор геминальн. зарядовых эллипсов, сохранена без изменений. Использован базис $[9s5p1d] \rightarrow [6s4p1d]$. Получено равновесное расстояние $R(O-O) = 1,33$ А. Энергия O_4 на 9,8 кДж/моль выше энергии изолированных $O_3 + O(^1D)$. Активационный барьер распада O_4 127,3 кДж/моль указывает на относительно низкую вероятность образования молекулы O_4 и на заметную кинетич. стабильность в случае ее образования.

С. Долин

X. 1989, N21

04

1989

/ 111: 121243a Prediction of a metastable D_{3h} form of tetraatomic oxygen. Roeggen, I.; Nilssen, E. Wisloff (Inst. Math. Phys. Sci., Univ. Tromso, N-9001 Tromso, Norway). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157(5), 409-14 (Eng). Ab initio calcns. based on an extended geminal model have shown that a branched form of O_4 , i.e. OO_3 characterized by a central atom and three equiv. ligand atoms, can exist in a metastable D_{3h} form. The equil. bond length of this form is 1.330 Å. The energy of $O_4(D_{3h})$ is 9.81 kJ/mol higher than the energy of isolated ozone and oxygen in the 1D state. There is an energy barrier (measured from $O_4(D_{3h})$) of 127.28 kJ/mol sepg. tetra oxygen from ozone and oxygen (1D).

2e, cnykypa
mop. pacet

C.A. 1989, III, N 14

O₄

Om 33704

1989

/ 112: 87610b New emission spectra from oxygen. Yoshida, S.; Tokuda, T.; Shimizu, K. (Laser Lab., Inst. Res. Innovation, Chiba, Japan 277). *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55(26), 2707-8 (Eng). New emission spectra were obsd. from chem. produced excited oxygen. Evidence that the obsd. visible emission is due to oxygen dimer transitions is presented. Exptl. results suggest that the obsd. oxygen dimer is stable O₄ mol. rather than the usually obsd. Van der Waals-type dimol. complex. The present system is discussed from the viewpoint of a new laser operating in the visible. The possibility of a similar oxygen-dimer laser operating in the near IR is also discussed.

Chempr

C.A. 1990, 112, N10

04

1990

З Д66. Инфракрасный спектр циклотетракислорода O_4 . Теоретическое изучение методом одно- и дважды-возбужденных связанных кластеров. The infrared spectrum of cyclotetraxxygen, O_4 : a theoretical investigation employing the single and double excitation coupled cluster method / Dunn Kevin M., Scuseria Gustavo E., Schaefer Henry, F., (III) // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 10.— С. 6077—6083.— Англ.

Проведен расчет структурных параметров и колебательных частот молекулы O_4 . Использовался метод одно- и дваждывозбужденных связанных кластеров, а также метод ССП и метод конфигурац. взаимодействия с однократным и двойным возбуждением. Отмечается, что первый из упомянутых методов имеет преимущества по сравнению с другими при вычислении теплоты образования молекулы O_4 . Полученное при

М.П.

ф. 1991, № 3

этом значение теплоты образования — 83 ккал/моль. Рассчитаны длины связей O—O и угол скручивания O—O—O—O . При использовании, напр., первого метода расчета, для этих величин получены значения 1,473 Å и 27° . Определено полное квартичное силовое поле O_4 . Приведены значения частот некоторых линий ее спектра ИК-поглощения, относящихся к основным вал. и деф. кол., а также к их обертонам и составным тонам (всего 19 значений).

В. А. Морозов

O₄

1990

KACEM M.A.,
Do

113: 67547d The infrared spectrum of cyclotetraoxygen, O₄: a theoretical investigation employing the single and double excitation coupled cluster method. Dunn, Kevin M.; Scuseria, Gustavo E.; Schaefer, Henry F., III (Dep. Chem., Hampden-Sydney Coll., Hampden-Sydney, VA 23943 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 92(10), 6077-80 (Eng). Cyclotetraoxygen is hypothesized to be a substance of high energy d. In order to aid in the identification of this mol., its structure and IR spectrum were predicted using the coupled cluster single and double excitation (CCSD) method. At this level of theory, the bond length is predicted to be 1.473 Å and the torsional angle is 27°. The heat of formation is estd. to be 83 kcal/mol; thus O₄ is predicted on a per atom basis to lie 21 kcal/mol above 2 sepd. O₂ mols. The full quartic force field was detd. from theory and an anharmonic prediction of the IR-active fundamentals places them close to 815 and 724 cm⁻¹.

C.A. 1990, 113, N 8

$O_2(^1\Delta)O_2(^3\Sigma)$ Om-34012 1990

Yoshida S., Tokuda T.,
et al.,

Appl. Phys. Lett. 1990,
57 (7), 645-646

Near - infrared ● emission in

a chemically excited oxygen
system.

$(O_2)_2$

1991

114: 237002n Photoelectron spectroscopy of the oxygen dimer and clusters. Carnovale, Frank; Peel, J. Barrie; Rethwell, Richard G. (Res. Cent. Electron Spectrosc. Surf. Sci., La Trobe Univ., Bundoora, 3083 Australia). *Org. Mass Spectrom.* 1991, 26(4), 201-7, (Eng). The He I UPS of gas-phase $(O_2)_2$ and O_2 clusters were measured in a pulsed beam. The spectrum of $(O_2)_2$ is characterized by broad bands which show 1:1 correspondence with those of the monomer O_2 . The vertical ionization energies are 0.2 ± 0.1 eV lower than those of the monomer. The photoelectron bands obsd. for mists. of small clusters are identical to the dimer bands except for further shifts of ≤ 0.5 eV to lower ionization energies. The clusters spectra show bandwidths and bandshapes which are effectively the same as those measured for thin films of condensed O_2 , indicating that $(O_2)_2$ is the ionization chromophore in each case. This supports the dimer-ion hypothesis proposed for the ionization of van der Waals clusters of closed-shell mols. Ab initio calcs. on $(O_2)_2^+$ show agreement with the exp. data, and suggest that the ground dimer-ion electronic state is of rectangular rather than trans-planar geometry.

J. Carnovale
mupa

C.A. 1991, 114, N24

04

1991

116:11391t Double many-body expansion potential energy surface for $O_4(^3A)$, dynamics of the $O(^3P) + O_2(^1A_1)$ reaction, and second virial coefficients of molecular oxygen. Varandas, A. J. C.; Pais, A. A. C. C. (Dep. Quim., Univ. Coimbra, Coimbra, Port. 3049). *NATO ASI Ser., Ser. C* 1991, 339(Theor. Comput. Models Org. Chem.), 55-78 (Eng). A six-dimensional potential energy surface is given for the $O_4(^3A)$ system using the double many-body expansion (DMBE) method. The four-body energy terms of this surface have been calibrated from available dispersion coeffs. for the $O_2(X^3\Sigma_g^-)-O_2(X^3\Sigma_g^-)$ interaction, second virial coeffs. of mol. oxygen and exptl. activation energy data for the $O(^3P) + O_2(^1A_1) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$ reaction. A dynamics study of the title reaction has been also carried out, yielding results for the corresponding thermal rate coeffs. as a function of temp. in good agreement with expt. The main features of the relevant triplet-state O_4 surface are also analyzed.

 (^3A)

номери.
номери сиб
(мел. пацем)
С. А. 1992, 116, №2

04

1992

1 11 Д75. Есть ли переходное состояние при мономолекулярной диссоциации циклотетракислорода (O_4)? Is there a transition state for the unimolecular dissociation of cyclotetraoxygen (O_4)? / Seidl E. T., Schaefer (III) H. F. // J. Chem. Phys.— 1992.— 96, № 2.— С. 1176—1182.— Англ.

Геометрия переходного состояния при диссоциации молекулы цикло- O_4 на две молекулы O_2 оптимизирована с использованием методов двухконфигурац. ССП, конфигурац. взаимодействия, включающего все одно- и двукратные возбуждения, связанных кластеров, включающего все одно- и двукратные возбуждения (СКОД), и СКОД с поправками на тройные возбуждения, СКОД (Т). Расчеты проведены в двухэкспонентном базисе с дополнительными поляризационными ф-циями. Равновесная геометрия O_4 имеет симметрию D_{2d} , а переходное состояние имеет симметрию C_2 и классич. барьер 7,9 ккал/моль (метод СКОД (Т)). Энергия активации диссоциации составляет 6,2 ккал/моль, причем этот барьер может полностью исчезнуть при расчетах на более высоких уровнях теории.

М.А.

Ф. 1992, № 11-12

04

1992

117: 258646c Analytical potential energy function for ground-state oxygen (O_4). Yu, Huagen; Zhu, Zhenghe; Fu, Yibei (Inst. Appl. At. Mol. Phys., Chengdu Univ. Sci. Technol., Chengdu, Peop. Rep. China 610065). *Yuanzi Yu Fenzi Wuli Xuebao* 1992, 9(2), 2252-7 (Ch). An anal. potential energy function for the ground state X^1A of O_4 has been derived, which reproduces the most recently theor. calcs. From the potential surface, the actival energy is predicted as 16.2 kcal/mol for the dissoen. of O_4 (D_{2d}) to the two O_2 limit.

($D(O_2-O_2)$)

C.A. 1992, 117, N 26

$(O_2)_2$

1993

120: 15416k Computational studies of atmospheric chemistry /species. Part XIII. An ab initio correlated study of structure, energetics and vibrations of $(O_2)_2$. Uhlik, Filip; Slanina, Zdenek; Hinchliffe, Alan (Faculty of Science, Charles University, 2 Prague, Czech.). *THEOCHEM* 1993, 104(3), 273-6 (Eng). The structure, energetics and harmonic vibrations of $(O_2)_2$ have been computed at a correlated ab initio level. The lowest potential energy structure found exhibits a linear form; the other two local energy min. belong to C_{2v} (T-shaped) and C_{2h} (rhomboid) symmetries. The stabilization energy for the linear form (4.8 kJ mol^{-1}) is reduced by an est. of the basis set superposition error of 0.6 kJ mol^{-1} . The study supplies a consistent set of information for dimer stability evaluations.

структура

и

стабилизация

ab initio

расчет

С. А. 1994, 120, N2

$(O_2)_2$

1994

121: 66082b An intermolecular potential for $(O_2)_2$ involving $O_2(^1\Delta_g)$. Bussery, B. (Laboratoire de Spectrometrie Ionique et Moleculaire, CNRS et Universite Lyon I, 43, bvd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, Fr.). *Chem. Phys.* 1994, 184(1-3), 29-38 (Eng). A theor. interaction potential for the $(O_2)_2$ dimer involving $O_2(^1\Delta_g)$ has been constructed following the methodol. previously used to characterize the $[O_2(^3\Sigma^-_g)]_2$ dimer [*J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1230]. Potential energy curves are presented for the dimer states dissociating into $O_2(^3\Sigma^-_g) + O_2(^1\Delta_g)$ and $O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g)$. Binding energies and splittings have been evaluated for the neutral states of the dimer in various geometries. Present results are discussed relative to the ground state monomer interactions. Angular distributions and potential wells for the states dissociating into $[O_2(^1\Delta_g)]_2$ or $O_2(^3\Sigma^-_g) + O_2(^1\Delta_g)$ have been found similar to those of the states dissociating into $[O_2(^3\Sigma^-_g)]_2$.

romeruzua
by arenojeit

C. A. 1994, 121, N 6

(O₂)₂

1994

3 Б1026. Расчет основного и возбужденного состояний димера (O₂)₂ методом конфигурационного взаимодействия /Минаев Б. Ф. //Ж. физ. химии .—1994 .—68, № 8 .—С. 1432—1437 .—Рус.

На основе ограниченного метода ХФ для открытых оболочек в приближении Рутана для квинтетной конфигурации проведен расчет синглетных (S), триплетных (T) и квинтетных (Q) состояний димера кислорода по методу конфигурац. вз-вия (КВ) в базисе 6-311 ГФ** с включением поляризац. ф-ций. Рассмотрены структуры симметрии D_{2h} и C_{2v} при изменении межмолек. расстояний (R) от 5 до 2,5 А. Для основных термов ¹A_g, ³B_{1u} и ⁵A_g и ряда возбужденных состояний той же симметрии расчет КВ проведен в полном активном пространстве орбиталей 3σ_g, π_u, π_g и 3σ_u двух молекул кислорода. Расчет вибронных переходов в симметрии C_{2v} проведен в меньшем базисе КВ с включением не более, чем четырехкрат-

М.П.

ИЗД. СЕРИИ 1994



Х.1995, №3

анализа заселенностей натуральных МО сделан вывод, что орбитальные волновые ф-ции S -, T - и Q -состояний заметно отличаются при малых R . Проанализирован спектр димера.

(12)2

1994

121: 238648j Calculation of ground and excited states of the dimer $(O_2)_2$ by a method of configuration interaction. Minaev, B. F. (Cherkass. Iuh.-Tekhnol. Inst., Cherkassy, Ukraine). Zh. Fiz. Khim. 1994, 68(8), 1432-7 (Russ). The singlet, triplet and quintet states of oxygen mol. dimer were calcd. by a method of CI on the basis of Roothaan approxn. of Hartree-Fock method. The symmetry structures D_{2h} and C_{2v} were studied in the range of intermol. distances (R) 5-2.5 Å. The potential energies of the singlet, triplet and quintet states of the dimer were calcd as functions of R. The transition energies for the low-lying excited states, spin d. on the nuclei and the electron d. of π_g orbitales in S- and T-states were calcd. The electronic spectra of the dimer was analyzed.

неопен -
расен
одеффе. и
воф уаф. со см.

с. А. 1994, 121, N 20

04

1995

123: 66155u Ab initio MP2, MCSCF and MR-SDCI study on the structure of O_4 and comparison with the hypervalent CO_3 and SO_3 species. Ferreira, Enrique; Gardiol, Patricia; Sosa, Ramon M.; Ventura, Oscar N. (Grupo de Teoria Cuantica de Moléculas, Instituto de Física, Facultad de Ciencias, Tristan Narvaja 1674, Montevideo, Urug.). *THEOCHEM* 1995, 335, 63-8 (Eng). Ab initio second-order Moeller-Plesset (MP2), complete active space MC-SCF (CASSCF), multireference second-order perturbation theory (CASPT2) and multireference CI (MR-SDCI) calcns. have been performed on the structure of O_4 with D_{3h} symmetry. The results have been compared with the hypervalent CO_3 and SO_3 mols. It was found that the three mols. present two stable structures with symmetry C_{2v} and D_{3h} resp. While most of the methods predict the former to be the most stable structure for CO_3 - although CASPT2 and Davidson's correct MR-SDCI gave the opposite result - all methods predict the D_{3h} structure as the global min. for O_4 and SO_3 . At the theor. level employed here O_4 is stable towards decompn. into $O_3(^1A_1)$ and $O(^3P)$ by more than 40 kcal mol⁻¹, for which reason it is suggested that it should be observable among the products of the reaction of oxygen atoms with ozone mols.

ab initio
paper(+2) ☒

C.A. 1995, 123, N6

 CO_3 , SO_3

04

OT-38017

1995

123: 93840v Theoretical study of the O_4 molecule. Pavao, A. C.; Seabra, G. M.; Taft, C. A. (Departamento de Quimica Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50.740-540 Recife, PE, Brazil). *THEOCHEM* 1995, 335, 59-61 (Eng). MCSCF MO calcns. show that the D_{2h} structure of the O_4 mol. is more stable than the D_{4h} structure. The $O_4(D_{2h}, ^1 A_1) \rightarrow 2O_2(^3 \Sigma_g^-)$ dissocn. energy is in agreement with the dissocn. energy predicted by Lewis. The unsynchronized resonating valence bond theory also predicts the formation of the O_4 mol. with D_{2h} geometry.

непрям.
расчет
энергетик
и геометрии.

C. A. 1995, 123, 128

Om 38017

1995

F: O4

P: 3

3e2B154. Теоретическое исследование молекулы O[4]. Theoretical study of the O[4] molecule : [Pap.] 7th Braz. Symp. Theor. Chem., Caxambu, 21-24 Nov., 1993 / Pavao A. C., Seabra G. M., Taft C. A. // J. Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 335. - С. 59-61. - Англ.

Методом МК ССП в базисе 6-31ГФ{*} показано, что для молекулы O[4] структура симметрии D[2h] стабильнее структуры D[4h]. Длины связей найдены равными 1,23 и 3,30 А (эксперим. значения 1,20 и 3,41). Энергия диссоциации на 2O[2] согласуется с эксперим. значением.

Р. ж. Х. N 2, 1996.

1996

(O₂)₂

/124:353050g A configuration interaction study of the (O₂)₂ dimer. Minaev, B. F.; Nikolaev, V. D.; Agren, Hans (Cherkassy Engineering and Technological Inst., Cherkassy, Ukraine 257006). *Spectrosc. Lett.* 1996, 29(4), 677-696 (Eng). The ground and excited states complex between two oxygen mols. has been studied by CI (CI) calcs., scanning the intermol. distance in D_{2h} symmetry of collision. The calcs. give a good explanation of antiferromagnetic character of the dimer

and of exchange splitting in its lowest singlet, triplet and quintet multiplet states. The intermol. potentials for 9 excited states of the dimer are also presented. The results are in good agreement with recent perturbation theory calcs. The elec. quadrupole moments for the five lowest states of different symmetry are tabulated at various intermol. seps. They all show extremum behavior in the vicinity of the equil. Highly excited excimers of zwitter-ionic character are predicted near the ionization threshold with dissocn. energies of the order of 1.5-1.8 eV. The corresponding excimer emission is predicted in the 130 nm UV region.

основные
и
результаты
электронно-
колебательн.
теор. расч.
С. А. 1996, 124, N 26

O₄

OM 38950

1997

127: 40194p Valence bond studies of the D_{2h} isomer of O_4 : an interim report. Harcourt, Richard D. (School Chemistry, University Melbourne, Parkville, 3052 Australia). *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 63(2), 547-555 (Eng), Wiley. Single-zeta and π -electron double-zeta basis sets are used to examine some theories of the origin of the stability of the D_{2h} isomer of O_4 , using ab initio valence-bond procedures. With these basis sets, resonance between covalent-type (i.e., O_2-O_2) valence-bond structures does not lead to a stabilization of the dimer relative to the sepd. monomers. When basis sets of the same size are used to construct wave functions for covalent and ionic structures, covalent-ionic resonance (i.e., $O_2-O_2 \leftrightarrow O_2^+-O_2^- \leftrightarrow O_2^- -O_2^+$) is also unable to stabilize the dimer. Without consideration of the basis-set superposition error, stability is obtained when the size of the AO basis is increased for the dimer relative to the monomer, either via the basis for the ionic structures or by the inclusion of midbond functions. Brief consideration is given to an increased-valence structure for the dimer.

Два изомера,
стабильн.
и см-ра,
теор. расчет

С. А. 1997, 127, №3

(O₂)₂

Om. 40079

Om. 39245

1998

128: 248811r Comparative studies of the lowest singlet states of (O₂)₂ including ab initio calculations of the four excited states dissociating into O₂(¹Δ_g) + O₂(¹Δ_g). Bussery-Honvault, B.; Veyret, V. (Laboratoire de Physique des Atomes, Lasers, Molecules et Surfaces, UMR CNRS 6627--Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1998, 108(8), 3243-3248 (Eng), American Institute of Physics. Ab initio calcns. have been performed for the four singlet states of (O₂)₂ dissocg. into O₂(¹Δ_g) + O₂(¹Δ_g). They are compared with previous semi-ab initio perturbation calcns. A surprisingly good agreement in the potential behavior is obsd. between these two complementary treatments. After the recent work of Minaev, et al., these are the first ab initio calcns. of the excited states of the dimer, cor. for basis set superposition errors (BSSE) and evaluated in a size consistent way. Though a similar behavior of the potential with the intermol. distance has been obsd. by Minaev, et al., discrepancies remain in the binding energies of the dimer.

meopen.
pacem
HuaHua
M. COCM-



C.A. 1998, 128, N20

F: (02)2

P: 3

Ом. 40079 | 439245/1998

19B178. Сравнительное изучение низших синглетных состояний $(O[2])[2]$, включая неэмпирические расчеты четырех возбужденных состояний, диссоциирующих на $O[2]({}^1\text{'ДЕЛЬТА'[g]}) + O[2]({}^1\text{'ДЕЛЬТА'[g]})$. Comparative studies of the lowest singlet states of $(O[2])[2]$ including ab initio calculations of the four excited states dissociating into $O[2]({}^1\text{'ДЕЛЬТА'[g]}) + O[2]({}^1\text{'ДЕЛЬТА'[g]})$ / Busseray-Nonvault B., Veyret V. // J. Chem. Phys. - 1998. - 108, 8. - С. 3243-3248. - Англ.

Приведен набор молекулярных постоянных B , D , A , $A[D]$, 'лямбда', 'лямбда'[D], 'эта'; параметров тонкой структуры и СТС и 'ЛЯМБДА'-удвоения. Результаты сравниваются с данными других авторов и параметрами СТС и 'ЛЯМБДА'-удвоения FeF .

РЖХ, 1998, №19.

1998

(O₂)₂

129: 73488g Rotationally resolved absorption spectrum of the O₂ dimer in the visible range. Campargue, Alain; Biennier, Ludovic; Kachanov, Alexander; Jost, Remy; Bussery-Honvault, Beatrice; Veyret, Vincent; Churassy, Serge; Bacis, Roger (B.P. 87, Laboratoire de Spectrometrie Physique (CNRS, UMR5588), Universite Joseph Fourier de Grenoble, 38402 Saint-Martin-d'Heres Cedex, Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 288(5,6), 734-742 (Eng), Elsevier Science B.V.. The rotationally resolved absorption spectrum of 2 bands of (O₂)₂ near 630 and 578 nm were recorded by intracavity laser absorption spectroscopy both in a supersonic slit expansion of pure O₂ and in a cell cooled at 77 K. These bands correspond to the transitions [O₂(¹Δ_g)_{v=0}]₂ [O₂(³Σ_g⁻)_{v=0}]₂ and [O₂(¹Δ_g)_{v=0}-O₂(¹Δ_g)_{v=1}] [O₂(³Σ_g⁻)_{v=0}]₂. From the extension of the highly congested rotational structure, the dissocn. energy of the ground and excited states are 80 and 40 cm⁻¹, resp. These values agree reasonably well with the results of ab initio calcns. of the potential energy surface.

check
now, M.A.,
Do

C.A. 1998, 129, N6

1998

O₄

129: 8820v Charge transfer and dispersion interaction stabilization of the D_{2h} isomer of O₄. Harcourt, Richard D.; Pyper, Nicholas (School of Chemistry, University of Melbourne, Parkville, Victoria, 3052 Australia). *Int. J. Quantum Chem.* 1998, 68(2), 129-134 (Eng), John Wiley & Sons, Inc.. The results of some minimal basis set valence bond calcns., with an antibonding midbond MO (π_m^*) included, are reported for the D_{2h} isomer of O₄. The in-plane $\pi_m^* - \pi^*$ excitations describe the charge transfer from each monomer, while the $\pi^* - \pi$ excitations on each monomer partially describe the intermol. dispersive attractions. It is found that the charge-transfer interactions by themselves are insufficient to stabilize the S = 0 spin D_{2h} dimer of O₄ relative to two O₂ monomers when a correction is included for basis set superposition error. The inclusion of both the charge transfer and dispersion terms yields an est. of 14 cm⁻¹ for the binding energy (D_e) at an equil. sepn. (R_e) of 3.29 Å.

2e, 2e,
(morp. packet)

C. A. 1998, 29, N1

F: O2-O2

P: 3

1999

131:356304 Molecular beam scattering of aligned oxygen molecules. The nat the bond in the O2-O2 dimer.

Aquilanti, Vincenzo; Ascenzi, Daniela; Barto Massimiliano; Cappelletti, David; Cavalli, Simonetta; De Vitores, Miguel; Pirani, Fernando Dipartimento di Chimica and Istituto per le Tecnologie Chimiche, Universita di Perugia Perugia I-06123, Italy J. Am. Chem. Soc., 121(46), 10794-10802 (English) 1999

Mol. beam expts. are reported for collisions between O2 mols. Total integral cross sections were measured as a function of the collision ener the control of mol. alignment. The low collision energy (in the thermal subthermal range) and the high angular resoln. permit observation of the effect, manifestation of quantum-mech. interference, which allows an accu probe of intermol. interactions. This 1st complete exptl.

characterizing the interaction yields a ground (singlet) state bond energy of 17.0 $\pm$ for the most stable dimer geometry (the 2 O₂ mols. lying parallel at a di of 3.56 $\pm$ 0.07 Å). Also the splittings among the singlet, the triplet the quintet surfaces are obtained, and a full representation of their angular dependence is reported via a novel harmonic expansion functional form for diatom-diatom interactions. These results indicate that most of the bond the dimer comes from van der Waals forces, but chem. (spin-spin) contributions in this open-shell/open-shell system are not negligible (approx. 15% of the van der Waals component of the interaction).

D_4^+

(DM. 40 026)

1999

Darcy S. Peterka et al.,
J. Chem. Phys., 1999,
110, N13, 6095-6098.

Unraveling
mysteries of



the ~~meta~~
metastable D_4^+

F: (O2)2

P: 3

Qm, 41259

2000

132:257484

Structure and rovibrational analysis of the [O2(1.DELTA.g)v=0]2 [O2(3.SIGMA.g-)v=0]2 transition of the O2 dimer.

Biennier, Ludovic; Romanini, Daniele; Kachanov, Alexander; Campargue, Alain; Bussery-Honvault, Beatrice; Bacis, Roger Laboratoire de Spectrometrie Physique (CNRS UMR 5588), B.P. 87, Universite J. Fourier de Grenoble Saint Martin d'Heres 38402, Fr. J. Chem. Phys., 112(14), 6309-6321 (English) 2000

~~Journal of Chemical Physics~~ The rotationally resolved absorption spectrum of (O2)2 involving the [O2(1.DELTA.g)v=0]2 [O2(3.SIGMA.g-)v=0]2 transition was recorded near 632.6 nm by continuous wave cavity ring down spectroscopy in a supersonic slit jet expansion of pure O2. A quadratic dependence of the absorption in the jet vs. the stagnation

C. A. 2000

pressure is obsd. A rotational temp. of 12 K is derived from the (02)2 rotational anal. The high spectral resolu. of the continuous-wave-CRDS measurements limited by the residual Doppler broadening in the jet and the low rotational temp. allow the 1st rotational anal. in this open-shell complex. The same spectrum was recorded by intracavity laser absorption spectroscopy and the comparison of the performances of the 2 methods is discussed. Among >600 lines measured at 15,800-15,860 cm⁻¹ from the continuous-wave-CRDS spectrum, 40 were assigned to the RP0, RQ0, and RR0 branches of 2 subbands assocd. with B1- A1+ and A1+ B1- transitions between the ground and excited rovibrational levels, labeled following the G16 permutation inversion representation. The 45 lines were assigned to PP2, PQ2, and PR2 branches of 2 subbands assocd. with B1- .ltwarw. A1+ and A1+ .ltwarw. B1- transitions. The subbands centered at 15,808.401(49) [A1+ .ltwarw. B1-] and 15,813.134(37) cm⁻¹ [B1- .ltwarw. A1+] for those arising from K = 0, and at 15,812.656(20) [A1+ .ltwarw. B1-] and 15,818.277(35) [B1- .ltwarw. A1+] when arising from K = 2, are analyzed considering (02)2 as a slightly asym. prolate top. The rotational anal. of the 2 K = 0 subbands leads to very close values of the effective rotational const., $B_p = (B+C)/2$, for both A1+ and B1- levels: 0.095 cm⁻¹ for the [O2(3.SIGMA.g)-v=0]2 lower states and 0.063 cm⁻¹ for the [O2(1.DELTA.g)-v=0]2 excited states, in close agreement with theor. values. The H geometry is confirmed as the most stable for the ground electronic singlet state. A distance between the 2 monomers of 6.1 a0 and 7.5 a0 is derived for the ground and excited singlet states. Similar results are obtained from the 2 K = 2 subbands. A vibrational assignment is given for the 2 rotationally analyzed subbands (K = 0) and proposed for the main features of the whole band. ~~oxygen dimer structure rovibrational~~

O₂

2001

Cohen, Ryan D. et al.,

J. Chem. Phys., 2001,
114 (19), 8257 - 69

теор.
расчет
м.п.,
стр-рч,
стабильн.

(ам. O₂⁺, ● III)

04

[2M. 40927]

2001

135:142533f Evidence of a second stationary state of the O_4 molecule from density functional theory. Owens, F. J. (Engineering and Development Center, Energetic Materials Laboratory, Army Armament Research, Picatinny, NJ 07801 USA). *THEOCHEM* 2001, 546, 261-264 (Eng), Elsevier Science B.V. MO calcns. of the O_4 mol. using d. functional theory, employing a 6-311G** basis set predicts a stationary state of a four bonded closed oxygen configuration having D_{2d} symmetry describing a torsionally distorted square in agreement with previous work. The calcns. also predict the existence of another stationary state (isomer), not previously considered, which consists of a three bonded open chain structure and having a lower energy than the D_{2d} structure. Calcns. of the frequencies of this structure by d. functional theory yield no neg. frequencies confirming it is a stationary state. The d. functional method predicts the structure to have C_{2h} symmetry similar to the exptl. geometry of the isoelectronic N_2F_2 .

meopem.
 pa cem
 cmof, cmymf,
 Di

C.A. 2001, 135, N10

(A/a)

2001

(CREFP)

135: 295526f Cavity ring-down spectroscopy of transient O_2-O_2 dimers. Tiedje, H. F.; DeMille, S.; MacArthur, L.; Brooks, R. L. (Guelph-Waterloo Physics Institute, University of Guelph, Guelph, ON N1G 2W1). *Can. J. Phys.* 2001, 79(4), 773-781 (Eng); National Research Council of Canada. Cavity ring-down spectroscopy was used to obtain the spectra of transient $(O_2)_2$ at 577 and 629 nm, at room temp. and pressures ranging from ~0.25 to 10.0 atm. A selection of these spectra are displayed showing the overlapping monomer and dimer features. Pressure-dependent cross sections were obtained and Rayleigh extinction was obsd. The derived band parameters are compared to recent results from others.

C.A. 2001, 135, N20.

F: O_x

P: 3

2001

134:333339 Geometries, energetics and spectroscopic properties of oxygen clusters Oxy ($x = 2-6$, $y = -2 - 2$). Yi, Jun; Chen, Hongbo; Wei, Guang; Lin, Yinzong; Liao, Daiwei. State Key Lab. of Physical Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Peop. Rep. China. Huaxue Wuli Xuebao (2001), 14(1), 65-74. in Chinese.

The geometries, energetics and spectroscopic properties of O clusters, Oxy ($x = 2-6$, $y = -2-+2$), were studied at the B3LYP/6-311G (d, p) level. The CASSCF calcns. were carried out for the ground and excited states of 3O₂ and 2O₂⁺. The total energy is 3O₂(3Σ_g⁻) < 2O₂-(2Π_g) < 1O₂(1Δ_g) < 1O₂-2(1Σ_g⁺) < 2O₂+(2Π_g) < 1O₂+2(1Σ_g⁺). The relative energy of the active doublet anion of O mol., 2O₂-(2Π_g), is only 28 kJ/mol higher than the triplet neutral O mol., 3O₂(3Σ_g⁻). The calcd. O-O vibrational frequencies all are in agreement with the exptl. values. They are 1577 (1580), 1139 (1090), 1563 (1484), 627 (615-545), and 1993 (1905) cm⁻¹, where the O-O

vibrational frequency values in parentheses are exptl. values, for $3O_2(3\Sigma_g^-)$, $2O_2-(2\Pi_{gi})$, $1O_2(1\Delta_g)$, $1O_2-2(1\Sigma_g^+)$, and $2O_2+(2\Pi_g)$, resp. The O-O vibrational frequency of $1O_2+2(1\Pi_g^+)$ was computed as 2368 cm^{-1} which was not reported before at both exptl. and theor. levels. Both bent and linear geometries of O_3 were studied. The bent-types of O_3 are more favorable than the linear-type in energy. Three types of structure for O trimers are calcd. at the B3LYP/6-311G (d, p) level. They are the structure-I with an obtuse angle of O-O-O, the structure-II with an acute angle of O-O-O, and the structure-III of linear type. For a bent-type structure of O_3 species (structure-I), the total energy is $2O_3-(2B_1) < 1O_3(1A_1) < 3O_3(3B_2) < 1O_3-2(1A_1) < 2O_3+(2A_1)$. The optimization of geometry at B3LYP/6-311G (d, p) level indicated that the species of $2O_3-(2B_1)$ with $1.3673\text{ \AA}$ of O-O bond length and 115.6584° of O-O-O bond angle is the ground state of O_3 . The total energy of O_4 species and their ions is $2O_4-(C_8, 2A', \text{bend-type}) < 2O_4-(C_{2v}, 2A_2, \text{face-centered triangle-type}) < 2O_4-(D_{\infty h}, 2\Sigma_g, \text{linear-type}) < 2O_4+(Cs, 1A', \text{bend-type})$. The species with the lowest relative energy is an anion, $2O_4-(Cs, 2A', \text{bend-type})$, with chair form geometry and characteristic vibronic frequencies of 1179 and 1349 cm^{-1} . The relative energy of $1O_5(C_{2v}, 1A_1)$ with coplanar-triangle-bicone geometry is the lowest among the O_5 species and their ions, which may be a resonance structure with $1O_5(C_{2v}, 1A_1)$ of A-type. Their characteristic vibronic frequency is 1302 cm^{-1} . The relative energy of the O_6 species and their ions with hexagon geometry is <1 with linear geometry. Their IR vibronic intensity may be weak and unobservable but the Raman vibronic intensity may be strong and observable based on their symmetry.