

H_3O

H_2O

Gaspar R. и др.

1962

J. Chem. Phys., 36, 740

Модель объединенного
атома для молекулы
типа XH_n

(См. F^-) III

H_3O

кв. - мех.
расчет

1984

Ресур К.

Rept. Inst. badań jądrow.
PAN, n 550, 27 pp.

Теоретич. исслед. воз-
можности соединения
кислородом метода
объемного анализа
(см. ОК; II)

об'единенного атамана.

(сое. Опе) III

ОН₃

XI-2220

1964

4 Д49. К проблеме валентных углов в простых молекулах. Schmidtke Hans-Herbert. Zum Valenzwinkelproblem einfacher Moleküle. «Theoret. chim. acta», 1964, 2, № 1, 84—85 (нем.)

В рамках теории спиновой валентности обсуждаются возможности теоретико-группового метода, предложенного Хансеном для объяснения образования молекул гидридов типа АН_n (РЖФиз, 1964, 6Д109). Хансен исходит из предположения, что основное состояние молекулы полносимметрично. Метод хорошо объясняет образование молекул ОН₃ и FN₃, имеющих основное состояние соответственно ⁻²A₁' и ¹A₁', и позволяет предсказать плоскую структуру и симметрию D_{3h}. При переходе к более сложным молекулам, обладающим

31.

ф. 1965. 48



разветвленным остовом ядер и усложненной электронной структурой (напр., негидриды AB_2), метод Хансена дает неудовлетворительный результат. Причина заключается в том, что, во-первых, теория спиновой валентности во многих случаях непригодна для больших молекул и, во-вторых, предположение о том, что основное состояние молекулы полносимметрично, в случае сложных электронных систем может не соответствовать действительности.

В. Березин

$E, ze, A(p), A(e^-)$ XI 2191 1965
($H_2O^+, H_2O, H_3O^+, H_4O^{2+}, H_3O, H_4O^+, HF, OH,$
 OH^-)

Pecul K.
Acta phys polon, 1965, 27, N5,
713-22

Theoretical investigation of oxygen
hydrides by the united atom
method

pp 66

10

Есть оригинал.

(с.м. F.)

H_3O

XI-2089

1966

3 Д90. Теоретическое исследование H_3O и H_4O^+ .
Bishop David M. Theoretical investigation of H_3O
and H_4O^+ . «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 7, 2474—2479
(англ.)

В одноцентровом приближении для различных межъ-
ядерных конфигураций рассчитана энергия для H_3O
и H_4O^+ . Для H_3O использована 10-членная волн. ф-ция,
а для H_4O^+ —5-членная, которые составлялись из слей-
теровских детерминантов. Проводилась минимизация по
линейным параметрам и оптимизация по нелинейным.
С помощью более ранних расчетов для H_3O^+ определе-
но сродство H_3O^+ к электрону: 0,1602 ат. ед. Вычислено
сродство H_3O к протону: 0,184 ат. ед. Найдено, что энер-
гия H_4O^+ ниже, чем у H_3O . Ион H_4O^+ не стабилен по

р. 1967. 32



отношению к распаду $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$. Молекула H_3O не ста-
бильна по отношению к распаду $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$. Были исполь-
зованы следующие критерии стабильности: 1) разность
энергий между H_4O^+ и H_3O^+ должна быть больше
0,5 ат. ед. (энергии атома водорода); 2) разность энер-
гий между H_3O и H_3O^+ должна быть больше, чем
0,5 ат. ед. минус сродство к протону молекулы воды.

Е. Пшеничников

H₃O

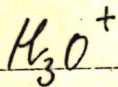
Pople J.A., Segal G.A. 1966

J. Chem. Phys., 44, N9, 3289

Приближенные формы со-
моцентрованных МО.

III. Результаты, полученные
с помощью метода ППДП
для систем AB₂ и AB₃.

(См. ВНЗ) III



1967
Керрел G. W., et al.

Amer.

J. Chem. Soc., 89, n14, 3396.

Барьеры иверсии пи-
ралидазольных молекул
типа XCH_3 и родствен-
ных плоских соединений,
содерж. группу XCH_3 .

(см. CH_3^-)

H_2O

XI-2037

1947

3 Б86. Масс-спектрометрическое и теоретическое доказательство существования NH_4 и H_2O . Melton Charles E., Yoy Hubert W. Mass-spectrometric and theoretical evidence for NH_4 and H_2O . «J. Chem. Phys.», 1967, 46, № 11, 4275—4283 (англ.) 5

Проведено эксперим. и теоретич. изучение необычных молекул H_2O и NH_4 . Эксперим. исследования производились с помощью масс-спектрометра, снабженного 2 различными реакторами, предназначенными для образования данных частиц. NH_4 образовывались с помощью р-ций на поверхностях твердых тел, а H_2O — путем облучения паров воды ионизирующими электронами. Измерение потенциала ионизации NH_4 с помощью техники поверх-

(см. также NH_4) III

х. 1968. 3



постной ионизации приводит к величине $J(\text{NH}_4) = 5,9 \text{ эв.}$
Потенциал ионизации H_3O измерен обычным методом
электронного удара и получена величина $J(\text{H}_3\text{O}) = 10,9 \text{ эв.}$
Теоретически рассчитаны физ. параметры орбиталей
типа s , p и d для H_3O и орбиталей s , p и f для NH_4 .
Расчеты для NH_4 предсказывают тетрагональную струк-
туру с расстояниями между ядрами $1,06 \text{ \AA}$ и плоскую
структуру молекулы H_3O с длинами связей около $1,03 \text{ \AA}$.
Оценки потенциалов ионизации H_3O и NH_4 приводят к
величинам, соответственно, $3,9$ и $3,0 \text{ эв.}$ Г. К.

NH_4 , H_2O (J)

13 " XI 51

1968.

Bishop D. L.,

J. Chem. Phys., 1968, 48 (11), 5285-6

Mass-spectrometric and theoretical
evidence for NH_4 and H_2O .

CA, 1968, 69, 117, 54446d

H₂O, NH₄ (3) 13 " 1968.
(continued)

Meldou Ch. 8., Jay R.W., XI 342
J. Chem. Phys., 1968, 48 (11), 5286-7.

Theoretical evidence for NH₄ and H₂O.

(see NH₄; III)

HO

C.A. 1968, 69, 14, 54447u

1971

OH₂
cu. wa ob.

Boyd R. Y.
Whitehead M. A.

J

A

n. 22, 3549.



(Cer. BH) III

Сравнение орбит Меркурия и Нептуна
по числу циклов по южному полюсу (ЭВ).

Система парадоксов.

И-ла Орбит. I II III IV пример.

ОНЗ	a_1'	8.11	8.15	9.97(a_1)	10.02(a_1)
	a_2''	14.31	13.65	15.41(a_1)	14.95(a_1)
	e_1'	15.68	15.43	15.98(e)	15.77(e)
	a_1	36.52	38.16	35.01(a_1)	36.31(a_1)

XI-2748

1981

H₃O

кв. мет.
расчет.

17963h Theoretical confirmation of the stability of the H₃O radical. Gangi, R. A.; Bader, R. F. W. (Dep. Chem., McMaster Univ., Hamilton, Ont.). *Chem. Phys. Lett.* 1971, 11(2), 216-20 (Eng). An extensive open-shell SCF study of the H₃O potential surface indicates that the H₃O radical has pyramidal equil. geometry with a low inversion barrier, ~2 kcal/mole. An energy min. of -76.49569 at. units at an HOH angle of 111.77° was found. Although H₃O is less stable than H₂O + H by ~14 kcal/mole, there is a barrier of 6.6 kcal/mole for disson. into H₂O(¹A₁) + H(²S), suggesting the possibility of a low-temp. isolation of this species.

C.A. 1972. 46. 4

H₃O

X-2748

1971

7 Б66. Теоретическое подтверждение стабильности радикала H₃O. Gangi R. A., Bader R. F. W. Theoretical confirmation of the stability of the H₃O radical. «Chem. Phys. Lett.», 1971, 11, № 2, 216—220 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП в базисе гауссовских функций O(s, p, d: 11, 5, 2). H (s, p: 4,1), объединенных в базис O (s, p, d: 6, 3, 2), H (s, p: 2,1) рассчитаны кривые потенциальной энергии радикала H₃O в плоской (T-форма и D_{3h}) и пирамидальной (C_{3v}—D_{3h}) конформации. Найдено, что наиболее стабильной является пирамидальная конфигурация ($\angle \text{HOH} = 111,77^\circ$, $r_{\text{OH}} = 1,859$ ат. ед.) с барьером инверсии ~ 2 ккал/моль. Энергия системы

расч.
ком.
стр.

X. 1972. 7

H_2O выше, чем $(\text{H}_2\text{O} + \text{H})$, однако вдоль пути превращения имеется барьер в 6,6 ккал/моль, что делает возможным выделение H_2O при низких т-рах. Т-образная структура энергетически наименее выгодна. Поведение орбиталей при переходе от плоской конфигурации к пирамидальной не для всех МО согласуется с диаграммами Уолша: $2a_1$ (C_{3v}) лежит ниже, чем $2a_1'$ (D_{3h}), а кривая изменения орбитальной энергии в области $120-105^\circ$ для $3a_1'-4a_1$ имеет очень сглаженный вид, тогда как согласно Уолшу, эта орбиталь должна быть значительно стабилизирована в плоской форме. Эти различия и приводят к различным выводам о наиболее устойчивой геометрии для 9-электронных систем AH_3 по Уолшу и в данной работе. А. Клягина

совет химистр. (CH, CH⁺, CH₂, CH₂⁺, CH₃, CH₃⁺,
 группы. E_i, V_i (CH₄; CH₄⁺; CH₅; CH₅⁺, NH, NH₂,
 С.А. ност NH₂⁺, NH₂; NH₂⁺; NH₃; NH₃⁺;
 NH₄; NH₄⁺; OH, OH⁺, OH₂; FH₂⁺
 OH₂⁺; OH₃; OH₃⁺; FH, FH⁺, FH₂)
 Lathan W.A., Pechre W.J., Curtiss L.A.,
 Poppe J.A.,
 J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, No 4,
 6377-87.

10

PX72

OH₃ Klausen K. H. 1941
Frenkel G.
расчет Theor. chim. acta 1971,
20, N2, 105-112



(Cis. BeH₂)III

M₃O

XI-2854

1971

12 Б299. Обнаружение и спектры ЭПР стабилизированных в матрице гидрониевых радикалов H_3O и D_3O .
— Martin T. W., Swift L. L., Jr. Discovery and ESR spectra of matrix stabilized hydronium radicals H_3O and D_3O [Abstract]. «Int. J. Quant. Chem.», 1971, № 5, 371 (англ.)

При облучении УФ-светом (2800—3500 Å) водн. р-ров перхлорной к-ты и перхлората К при -180° идентифицированы дублетные спектры радикала $(H_2O)^+$. При отжиге при -120° и последующем охлаждении до -180° обнаружен квадруплет 1:3:3:1, к-рый на основании восстановительных св-в, устойчивости к изотопному об-

ном.

Струн

Е

X. 1972. 12

мену и величине изотропной СТС (a_H) отнесен к радикалу H_3O . Радикалы H_3O и D_3O имеют одно и то же $\bar{g}=2,0035$; $a_H=22,84$ э; $a_D=3,65$ э. Обсуждена геометрия радикала H_3O на основании данных ЭПР. При γ -облучении при -180° без отжига, наряду с радикалами H_3O , D_3O зарегистрированы спектры ЭПР атомов H, D. Оценена энергия диссоциации H_3O с образованием H и H_2O ($E < 7$ ккал/моль).

В. А. Лившиц

H₂O

Mathen Federico M.
et al.

1972

"J. Chem. Phys.",

1972, 57, N12, 5183-202.

Si
pacem.

(see C₂; III)

1972

H₃O

(Vi)

132883q The H₃O radical. Melamud, E.; Getz, D.; Schlick, S.; Silver, Brian L. (Chem. Dep., Technion-Israel Inst. Technol., Haifa, Israel). *Chem. Phys. Lett.* 1972, 15(4), 590-1 (Eng). Recent report of the identification of the H₃O radical is erroneous. ESR studies of aq. solns. enriched to >90 atom % in ¹⁷O provide no evidence for the H₃O radical. The spectrum originally assigned to H₃O is probably due to the Me radical.

C.A. 1972, 77, N20.

40301.7204
Ph, Ch, TE

40892

1973

H_2O

(chem. notes)

125-3810

Blint Richard J., Newton Marshall D.
Ab initio studies of interoxygen bonding
in O_2 , HO_2 , H_2O_2 , O_3 , HO_3 , and H_2O_3 .

"J. Chem. Phys.", 1973, 59, N 12, 6220-6228

(англ.)

0056 БМК

038 042

ВИНИТИ

H_3O

XI-3570

1973

Эпр спектр

153459s EPR spectrum of the matrix stabilized hydronium radical. Noda, Shoji; Yoshida, Hiroshi; Kevan, Larry (Dep. Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich.). *Chem. Phys. Lett.* 1973, 19(2), 240-1 (Eng). A previous report of the discovery of the EPR spectrum of H_3O in uv-irradiated $HClO_4$ glass was re-investigated. The EPR spectrum previously assigned to H_3O was compared with an authentic spectrum of Me and was identical within exptl. error in hyperfine splitting, g-factor, lineshape and linewidth. The existence of H_3O has not yet been exptl. demonstrated.

15-316

(На самом деле не H_3O , а CH_3 ; Т.О. существ.
 H_3O до сих пор не установлен.)

С.А. 1973. 78 N 24

раств. E, геом. ступи. (BeH_2 , BH_2 , CH_2 , NH_2 , OH_2 , CO_2 , Li_2O , HCN , BH_3 , CH_3 , NH_3 , OH_3)

1973

154324

Stenkamp L. Z., Davidson E. R.,
Theor. chim. acta, 1973, 30, n 4, 283-314 (англ.)

An ICSCF investigation of Walsh's
rules.

Рухун, 1973, 2527

0

10

9

1973

H₂O

Vol Luis H., et al.

"J. Chem. Phys."

1975, 59, (8), 4847-4850.

Электр.
свойства

(см. CH₃O⁻; III)

1974

 H_3O (v_i)

9502r Vibrational spectrum of oxonium ion. Pham Van Huong; Desbat, B. (Lab. Spectrosc. Infrarouge, Univ. Bordeaux I, Talence, Fr.). *J. Raman Spectrosc.* 1974, 2(4), 373-5 (Eng). The vibrational assignment of the oxonium ion, H_3O^+ , was made with the help of Raman polarization measurements on solns. containing $H_3O^+SbCl_6^-$ in CH_2Cl_2 . The symmetric stretching frequency is greater than the asym. mode. This order is the reverse of that obsd. in NH_3 and other XH_3 molecules.

C.A. 1975 82 N2

H₃O

(empty)

Schuster Peter

1974

Struct Water Aqueous
Solutions Proc Int Symp.

1973 (pub 1974) 115-39

(Eng)

(all H₂O; III)



H_3O

H_2O, NH_3

nb. see.
packet

(+2)



C.A. 1975 N2 82

* U-7170

1974

7819a Use of localized orbitals for determination of contracted Gaussian basis sets in *ab initio* molecular calculations. Urban, M.; Polak, R. (Dep. Phys. Chem., Comenius Univ., Bratislava, Czech.). *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1974, 39(9), 2567-75 (Eng). The min. basis sets of contracted Gaussian functions, detd. from localized orbitals, were constructed for the ion H_3O^+ and the mols. H_2O and NH_3 . The properties of these wave functions are discussed. The lone electron pairs and the bond orbitals of H_2O and NH_3 must be represented by different types of contracted functions.

E. Erdos

40918.3791
Ch, Ph, TC

96201 62

1974

H_3O

(7)

2425

Wight G.R., Brion C.E.
Estimation of the excitation and ioniza-
tion energies of NH_4 , H_3O and H_2F radi-
cals using core
analogies applied to K-shell electron
energy loss spectra.

"Chem. Phys. Lett.", 1974, 26, N 4, 6707-6709

XI-4177

XI-4321

(англ.)

(см. NH_4 III)
1974

157 158

0188

ВИНИТИ

OH3

sum 3789 1975

Accidy C.S.R., et al

J. Phys. B: Atom and
Mol. Phys., 1975, 8,
N18, 2987-94.

(kb. uex.
paerem.
an. exp.)

(all BH) III

* 15-9475

1975

 H_3O BH_4 NH_4 rv. *icex*.
factem.

33319c Applications of a simple molecular wave function.
 7. FSGO [Floating Spherical Gaussian Orbital] open-shell calculations on first-row polyatomic hydrides and hydride ions. Blustin, Peter H.; Linnett, John W. (Dep. Phys. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, Engl.). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1975, 71(5), 1058-70 (Eng). MO calcs. on the first-row element hydrides in their lower doublet states using floating spherical Gaussian orbitals gave interbond angles which were generally 15-20% lower than the exptl. values. OH , BH_2 , and NH_2 could all form dipole-induced dipole complexes with H_2 to give the hypothetical species H_2O , BH_4 , and NH_4 , resp. The results for compds. within isoelectronic series, e.g. BeH_2 , BH_2 , and CH_2^+ , were compared and the shortcomings of the method of calcn. were discussed.

C.A. 1975. 83 NY (+2) ☒

60115.8515

Ch, Ph, MGU, TC

OH₃

96200

(св. л.)

1975

X4-11224

Schwarz W.H.E.

Interpretation of the core electron excitation spectra of hydride molecules and the properties of hydride radicals.

"Chem. Phys.", 1975, 11, N 2, 217-228

(англ.) (coll. HCE, III)

513 514

554

0542

0000

ВНИИМТМ

H_2O

NH_3

45-13697

Вр-5112-XI

1976

21 Б30. Теоретическое изучение возбужденных состояний H_2O и остовно-возбужденных состояний NH_3 . Сравнение с анализом спектров возбуждения NH_3 в терминах эквивалентных остовов и применение результатов теории к радиационной химии водных систем. Schwartz Maurice E. Theoretical studies of excited states of H_2O and of core-excited NH_3 : comparisons with equivalent core analysis of NH_3 core-excitation spectra and implications for the radiation chemistry of

У. кв. мех.
/ расклет

(+1)

X

20
21-8

X1976 N21

aqueous systems. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 40, № 1, 1—4 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО проведены расчеты радикала H_3O и возбужденных состояний NH_3 , полученных путем возбуждения основного $1s$ -электрона на внешнюю МО. Для валентных электронов атомов Н, N и О гауссовские функции базиса были сгруппированы по Данингу (J. Chem. Phys., 1970, 53, 2823). Базис для Н и О был дополнен диффузными функциями, составленными из функций s - и p -типа. Вычисленные энергии возбуждения и энергия ионизации H_3O равны 1,87; 2,87—3,16; 3,36—3,47 и 4,75 эв, что хорошо согласуется с соотв. экспериментальными значениями 1,6; 2,9; 3,5 и 5,0 эв. Энергии возбуждений и ионизации NH_3 по отношению к низшему связанному возбужденному состоянию остова равны 1,72; 2,85—3,09; 3,32 и 4,68 эв и близки к экспериментальным оценкам. Результаты расчетов обсуждаются в связи с радиац. химией водных систем и проблемой сольватированного электрона.

По резюме

H_3O

NH_2

E_i, γ

49-13697

(+1)



ф. 1976 № 11

11 Д129. Теоретическое изучение возбужденных состояний радикала H_3O и состояний молекулы NH_3 с возбуждением электронов остова: сравнение с эквивалентным анализом остова. NH_3 , спектры возбуждения остова и приложение к радиационной химии водных систем. Schwartz Maurice E. Theoretical studies of excited states of H_3O and of core-excited NH_3 : comparisons with equivalent core analysis of NH_3 core-excitation spectra and implications for the radiation chemistry of aqueous systems. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 40, № 1, 1—4 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО вычислены энергии возбужденных состояний и потенциал ионизации радикала H_3O . Полученные значения энергии уров-

1976

IX-815-69
Bcp-5112-XI

ней 1,87; 2,87—3,16 и 3,36—3,47 эв и потенциала ионизации 4,75 эв с точностью до 0,3 эв согласуются с эксперим. данными, полученными при возбуждении электронов остова NH_3 высокоэнергетическим электронным пучком. Аналогичный расчет выполнен для возбужденных состояний 1s-электронов остова атома N в молекуле NH_3 : результаты с той же точностью согласуются с теми же эксперим. данными и свидетельствуют об эквивалентности электронов остова в H_2O и NH_3 . Обсуждается возможная роль H_2O в спектрах водных систем.

М. Р. Алиев

number 5513 1977

OH_3

OH_3^-

(7)

reacts

Kari R. E. et al.

J. Amer. Chem. Soc.
1977, 99, N14, 4539-45

H_3O

ammue 5861

1977

Nielsen R. S. E
et al

Chem. Phys., 1977, 25, 207-13

Theoretical studies on the
stability of the H_3O radical...

H₃O

1977

88: 28040d Theoretical studies on the stability of the oxonium radical based on ab initio UHF-CI calculations. Niblaeus, Kerstin S. E.; Roos, Bjorn O.; Siegbahn, Per E. M. (Dep. Nucl. Chem., R. Inst. Technol., Stockholm, Swed.). *Chem. Phys.* 1977, 25(2), 207-13 (Eng). An UHF-CI investigation of parts of the energy surface of the H₃O radical is reported. Several types of basic sets have been used and the CI expansion included all singly and doubly replaced configurations using an UHF determinant as the ref. state. H₃O, constrained to Cav symmetry is in the best approxn. found to be 20.5 kcal/mol less stable than H₂O + H. A small local barrier of 4.6 kcal/mol for dissoen. is found on the UHF level of approxn. Correlation effects lower this barrier to 3.4 kcal/mol making the existence of a quasibound state with a measurable lifetime improbable. The height of the barrier was found to be very sensitive to the detailed form of the diffuse singly occupied orbital.

kb. sec.
- facem

C. A., 1978, LL, NY

H_3O

1977

3 Д89. Теоретическое исследование стабильности радикала H_3O , основанное на неэмпирических расчетах методом ~~НХФ~~—КВ. Niblaeus Kerstin S. E., Roos Björn O., Siegbahn Per E. M. Theoretical studies on the stability of the H_3O radical based on ab initio UHF-Cl calculations. «Chem. Phys», 1977, 25, № 2, 207—213 (англ.)

Геометр.
структ.

Методом КВ исследованы некоторые важные области потенц. поверхности системы H_3O . Расчеты выполнялись в гауссовых базисах типа: 1) двойной экспоненты (ДЭ), 2) ДЭ+s, р-ф-ции в области связей и 3) ДЭ+поляризующие ф-ции. Исходной конфигурацией служила однодетерминантная ф-ция неограниченного метода Хартри—Фока; в расчетах КВ учитывались все одно- и двукратно возбужденные (кроме возбуждений с $1s\ O$) конфигурации (всего 10 074 конфигураций в случае базиса 3). Радикалу H_3O (при условии, если бы он существовал) соответствует пирамидальная

ф. 1978

н 3

структура ($R(O-H) = 3,989 \text{ \AA}$, $\angle HON = 109,5^\circ$, инверсионный барьер $4,5 \text{ ккал/моль}$). Система термодинамически неустойчива относительно распада на H_2O и H ($\Delta E = 20,52 \text{ ккал/моль}$). Исследован возможный путь реакции $H_2O + H \rightarrow H_3O$. Расчеты в базисе 3 указывают на наличие на пути реакции потенц. барьера высотой $3,4 \text{ ккал/моль}$, что является следствием непересечения потенц. кривых двух термов. Оценка нулевой колебательной энергии (4 ккал/моль) указывает на невозможность существования метастабильного H_3O в газовой фазе.

В. И. Барановский

H_3O

(м.п.)

1974
6 Б19. Неэмпирический расчет стабильности радикала H_3O в рамках неограниченного метода Хартри-Фока с учетом конфигурационного взаимодействия Niblaeus K. S. E., Roos B. O., Siegbahn P. E. M. Theoretical studies on the stability of the H_3O radical based on ab initio UHF-CI calculations. «Chem. Phys.», 1977, 25, № 2, 207—213 (англ.)

Неограниченным методом ССП МО ЛКАО с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) проведены неэмпирич. расчеты радикала H_3O (I) и оптим. энергетич. профиля, характеризующего образование I из H_2O (II) и Н. Исследованы 3 типа базисов из ГФ: 1) наименьший базис (А) — (0/10s, 5p), (H/5s), сгруппированный в двухэкспонентный; 2) базис В (дополненный включением s- и p-функций связи (ФС), локализованных на 3-х связях в I) — (0/10s, 6p) (H/5s), (ФС/1s1p), сгруппированный в (0/5s, 3p), (H/2s), (ФС/1s, 1p); 3) расширенный базис С (в к-ром ФС заменены на поляризац. функции d-типа для О и p-типа для Н) — (0/11s, 5p, 1d), (H/5s, 1p), сгруппированный в (0/6s, 2p, 1d), (H/2s, 1p). При расчете КВ учитывали все однократно и двукратно возбужденные конфигурации за исключением переходов с 1s орбитали О. Оптимизация геомет-

2., № 1948

рин I включала определение длин связей (в конфигурации C_{3v}) и пирамидального угла (для симметрии D_{3h}), причем в случае базиса C расчет проводился без учета КВ. При вычислении энергетич. профиля третий атом Н перемещался вдоль биссектрисы II; оптим. траектория определялась варьированием 4-х координат — длины связи ОН в II (r); расстояния R между подвижным атомом Н и атомом О молекулы II, валентного угла НОН (θ) в II и угла φ между О—Н и биссектрисой II. Из них независимой координатой служила R , а остальные были аналитически связаны с последней. Параметры аналитического выражения находились в результате процедуры оптимизации при 3-х значениях R . Согласно полученным результатам радикал I имеет неплоскую структуру ($R=r=1,869$ ат. ед., $\theta=109,5$; $\varphi=54,6^\circ$). Величина инверсионного барьера составляет 2,8 и 4,5 ккал/моль, соотв. с учетом и без учета КВ. I является термодинамически нестабильным образованием. Разность энергий между I и (II+H) в лучшем приближении равна 20,5 ккал/моль. Энергетич. профиль системы II+H вдоль координаты R характеризуется небольшим барьером с высотой (базис C) в 4,6 ккал/моль ($R=2,24$ ат. ед.). Учет корреляц. эффектов понижает его до 3,4 ккал/моль. Происхождение этого барьера объяснено пересечением термов отталкивательного состояния с неспаренным электроном на атоме Н и притягивательного состояния с электроном, делокализованным между О и Н. Поскольку оцененная величина нулевой энергии вдоль степени свободы, приводящей к диссоциации, составляет $\sim 4,0$ ккал/моль, сделан вывод, что существование I в газовой фазе является маловероятным, даже при низких температурах.

Э. Герман

OH₃

1980

Glidewell C.

J. Mol. Struct., 1980,
64, 121-32.

mol. struct.
vol. no 64.



vol. FH₃-III

OH₃

Williams B. W., et al ¹⁹⁸⁰

J. Chem. Phys., 1980, 73,
11, 5598-5604.

Al

● (CH₅)III

ОН-Н₂

Оттиск 11601

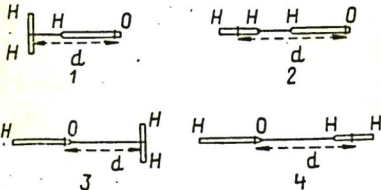
1981

19 Б37. Неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии ОН—Н₂. Kochanski E., Flo-

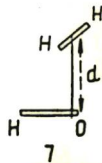
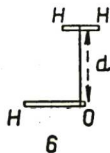
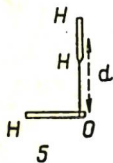
wer D. R. Ab initio calculations of the ОН—Н₂ potential energy surface. «Chem. Phys.», 1981, 57, № 1—2, 217—225 (англ.).

Кв. мех.
расчет

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе (9s5p/4s2p) для О и (4s/2s) для Н в супермолек. приближении проведены расчеты части Пв потенциальной энергии взаимодействия радикала ОН с молекулой Н₂. Рассмотрены след. геометрии взаимодействующих си-



Х. 1981, № 19



стем в состояниях $^2A'$ и $^2A''$. Общая энергия системы представлялась в виде суммы энергии взаимодействия и дисперсионной энергии, которая рассчитывалась во 2-м порядке теории возмущений. Из расчетных значений дисперсионных энергий в широком интервале расстояний между реагентами оценены элементы тензора дипольной поляризуемости OH . И. Абронин

дае,
вра

OH-H₂

OM. 11601

1981

потенц.
поверхности,
кв. мех.
расчет

95: 13072m Ab initio calculations of the hydroxyl radical= diatomic hydrogen potential energy surface. Kochanski, E.; Flower, D. R. (Inst. Le Bel, F-67008 Strasbourg, Fr.). *Chem. Phys.* 1981, 57(1-2), 217-25 (Eng). The OH-H₂ interaction potential was calcd. for a total of seven independent geometries and the two symmetries (²A', ²A'') arising from the ground electronic states of the reactions. The total energy is given as a sum of the SCF interaction energy and the dispersion energy, the latter being calcd. from a second order perturbation theory expression. From the computed values of the dispersion energy at very low range, it is possible to est. the elements of the dipole polarizability tensor of the OH mol. The O-H and H-H internuclear distances are kept fixed at their equil. values throughout the calcs., the results of which will serve for a study of the rotational excitation of OH by H₂ at interstellar temps.

C.A. 1981, 95, N2.

OH-H₂

ОМ 11607

1981

11 Д147. Неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии системы OH—H₂. Ab initio calculations of the OH—H₂ potential energy surface. Kochanski E., Flower D. R. «Chem. Phys.», 1981, 57, № 1—2, 217—225 (англ.)

Для семи различных вариантов относит. расположения молекул OH и H₂ рассчитана энергия взаимодействия OH—H₂ для состояний ²A' и ²A'' как ф-ция расстояния между центрами масс молекул d ($d = 4—9$ ат. ед.). Полная энергия представлена как сумма энергии, полученной в расчете методом ССП в двух-экспонентном гауссовом базисе + поляризующие ф-ции, и дисперсионной энергии, вычисленной во 2-м порядке теории возмущений. Внутримолекулярные межъядерные расстояния O—H и H—H сохранялись фиксированными. На основе результатов расчета дисперсионной энергии при $d = 80$ ат. ед. получены оценки значений компонент тензора поляризуемости OH.

В. И. Барановский

поверхн.
потенс.
энергии

Ф. 1981, 18, N 11.

H₂O.

Оттиск 15529

1982

Электрон.
структура
Ридберга
состояний

Raenhor S., Herzachbach
D.R.

J. Phys. Chem., 1982,
86, N18, 3592-3598.

H_2O

OM-22264

1985

H_2O^+

H_2O^-

структура
и энергии
возб. сост.
(теор. расчет)

Lee H.Y., Gaffé H.H.,

J. Mol Struct., 1985,

123, n. 3-4, 301-315.

H₂O

[am. 24190]

1986

Baird N.C., Hadley G.C.

свадиль-
носиль,
теор.
приг-
сказан.

Chem. Phys. Lett.,
1986, 128, N 1, 31-37.

H, H₂O

1987

107: 223613f Ab initio studies of the structures and energies of the hydrogen oxide ion(1-) (H-(H₂O) and H-(H₂O)₂) complexes. Chalasinski, Grzegorz; Kendall, Rick A.; Simons, Jack (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(5), 2965-75 (Eng). Accurate calcns. for the H-(H₂O) complex with extended basis sets are reported at the restricted Hartree-Fock (RHF) through the fourth-order Moeller-Plesset (MP) perturbation levels of theory. In the equil. geometry of the H-(H₂O) complex the H- anion lies almost along one of the H-O bond directions. The H-H- distance proved to be very sensitive to electron correlation effects: it is 1.8 and 1.4 Å at the RHF and MP2 levels, resp. The interaction energy between H- and H₂O at the MP4 level including counterpoise corrections for basis set superposition error, depending upon the basis set used is 16.2 to 16.9 kcal/mol, and the electron correlation is responsible for one-third of this value. The enthalpy of formation of H-(H₂O) is estd. to be from -15.2 to -16.0 kcal/mol compared with the exptl. value of -17.3 ± 1.2 kcal/mol. The vibrational frequencies of H-(H₂O) are also reported. The H-(H₂O)₂ complex is also studied by using a polarized double zeta basis set. The geometry of the H-(H₂O)₂ complex is partly optimized at the MP2 level and the energetic effects of the addn. of the second water to H-(H₂O) are analyzed.

структурн-
параметры,
D_i, теор. расчет

(7)

C.A. 1987, 107, 1124

? H·H₂O (ΔH) (Δ₅H)

H₃O

1987

Herzberg G.

Annu. Rev. Phys. Chem.

(0080p)

Vol. 38. Palo Alto, Calif.,

1987, 27 - 56.

( [•] He_2 ; III)

H₃O

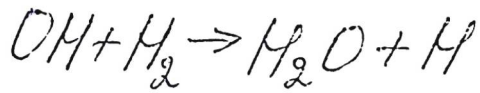
1988

24 Б1164. H₃O⁺ не выдерживают нейтрализацию — реионизацию. H₃O⁺ does not survive neutralization — reionization. March R. E., Young A. B. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process.», 1988, 85, № 2, 237—239 (англ.)

М.П.
Попытки регистрации стабильных ($>4 \cdot 10^{-7}$ с) радикалов H₃O, получаемых в процессе нейтрализации H₃O⁺ при их столкновениях и повторной ионизации на O₂, в отличие от полученных ранее данных [«Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process.», 1987, 77, 233], не влияли к положит. результатам. Пики, к-рые могли быть отнесены к ионам H₃O⁺ или DH₂O⁺, являются лишь изотопными к ионам H₃O⁺, DH₂O⁺ и H₃¹⁸O⁺. Сопоставление распада ионов DH₂O⁺ и H₃O⁺ в условиях хим. ионизации и активирующих столкновений обнаруживает существенную разницу. В последнем случае предпочтительна потеря H: Д. В. Загоревский

(4/2)

Х. 1988, N 24 H₃O⁺



1988

Schlegel H.B., Sosa
Carlos.

40;

Chem. Phys. Lett., 1988,
145, N 4, 329-333.

(corr. $F + H_2 \rightarrow HF + H$; III)

H₃O

От. 32933

1989

8 БТ046. Теоретическое изучение низколежащих состояний H₃O. Theoretical study of low-lying states of H₃O / Talbi D., Saxon R. P. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 4.— С. 2376—2387.— Англ.

В двухэкспонентном базисе, дополненном поляризац. и диффузными ф-циями на O, методом многоконфигурац. ССП в полном активном пространстве с последующим учетом конфигурац. взаимодействия в первом порядке исследованы потенциальные Пв основного ²A₁ и первого возбужденного, ²E состояний молекулы H₃O симметрии C_{3v}. В точках минимума и для переходных состояний энергии уточняли методом конфигурац. взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями и с учетом одно- и двухкратных возбуждений. Для состояния ²A₁ получен единственный минимум, отвечающий ридберговому характеру H₃O⁺ с электроном на 3s-орбитали O; для состояния ²E минимумов два, причем оба неустойчивы относительно возмущений, нарушаю-

М.П.

Ж. 1990, № 8

щих симметрию C_{3v} . Приведены геометрич. параметры минимумов и энергии распада на $H_2O + H$. Энергия основного состояния выше энергии системы $H_2O + H$ на 17,93 ккал/моль. Высота барьера равна 3,58 ккал/моль, а с учетом нулевой колебат. энергии 0,4 ккал/моль для H_2O и 1,3 ккал/моль для D_2O . Сделан вывод, что барьеры слишком малы, чтобы судить о возможности эксперим. наблюдения этой системы. П. В. Ганелин

ОЗВОЛЕ

H₃O

32 933

1989

. 111: 201994a Theoretical study of low-lying states of hydrogen oxide (H₃O). Talbi, Dabbia; Saxon, Robert P. (Mol. Phys. Lab., SRI Int., Menlo Park, CA 94025 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(4), 2376-87 (Eng). The first two doublet and quartet states of H₃O have been surveyed by multiconfiguration SCF/first-order CI (MCSCF/FOCI) calcs. in C_{3v} symmetry. Geometries of the min. on the doublet surfaces have been optimized by MCSCF gradient techniques and energies obtained by large-scale multireference single and double excitation CI calcs. The correlation diagram linking the min. to different dissocn. limits has been established. A local min. in C_{3v} symmetry of ion-pair character is shown to be unstable with respect to dissocn. to H₂ + H + O. The lowest state, 1 ²A₁ in C_{3v}, (1 ²A' in C_{2v}) may be characterized as an H₃O⁺ core surrounded by an oxygen 3s Rydberg electron. Transition states for dissocn. of the 1 ²A' state to H₂O + H and to OH + H₂ have been investigated. An extremely low barrier height, 3.58 kcal/mol without vibration, 0.4 kcal/mol for H₃O, an estd. 1.3 kcal/mol for D₃O, with zero-point energy, is found for dissocn. of the 1 ²A' state to H₂O + H. Within the uncertainty of the calcn. it is not possible to predict whether the lowest state of H₃O should be observable exptl. The relationship of these results to exptl. observations for H₃O is discussed.

pacrem

C.A. 1989, 111, N 221

H_2O

От 32933

1989

3 Д104. Теоретическое исследование низколежащих состояний H_2O . Theoretical study of low-lying states of H_2O / Talbi Dahbia, Saxon Roberta P. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 4.— С. 2376—2387.— Англ.

Неэмпирическим методом МК ССП с учетом конфигурац. взаимодействия 1-го порядка в двухэкспонентном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций, включающем диффузные ф-ции s - и p -типов для атома О и поляризационные ф-ции для всех атомов, а также в базисе с дополнительным включением еще по одной диффузной ф-ции каждого типа для атома О, иссле-



М.А.

ф. 1990, №3

довано электронное строение H_3O в двух первых дублетных (2A_1 и 2E) и квартетных (4A_1 , 4E) состояниях. Приведены потенц. поверхности, равновесная геометрия, энергии нулевых колебаний, матричные элементы, дипольных моментов переходов, силы осцилляторов и времена жизни дублетных состояний. Низшее состояние (2A_1 при симметрии C_{3v} , $^2A'$ при симметрии C_s) может быть охарактеризовано как остов H_3O^+ , окруженный $3s$ -ридберговским электроном атома O. Установлены переходные состояния для разных типов диссоциации и их энергетика. В. Л. Лебедев

ДНЗ

1990

1 Д69. Строение и свойства дважды ридберговских анионов. Structures and properties of double-Rydberg anions / Ortiz J. V. // J. Phys. Chem.— 1990.— 94, № 12.— С. 4762—4763.— Англ.

На основе имеющихся в литературе результатов квантовохимических орбитальных оптимизационных расчетов геометрич. структуры ряда катионов типа AH_n^+ с замкнутыми оболочками атома А при сохранении той же симметрии проведены оптимизационные расчеты основного состояния соответствующих анионов AH_n^- с

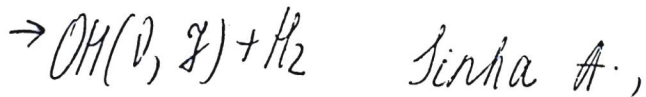
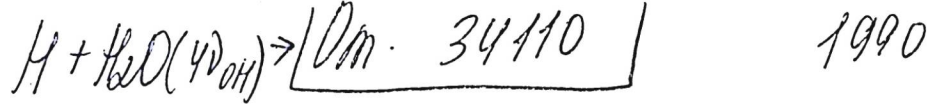
ДНЗ.

(2) 12

ф. 1991, N 1

добавочными двумя диффузно распределенными ридберговскими электронами. Использовались стандартные программы с обычно используемыми базисными наборами. Найдены устойчивые минимумы для OH_3^- , NH_4^- , PH_4^- и отсутствие таковых для SH_3^- , FH_2^- , ClH_2^- . Приведены вычисленные геометрич. параметры и частоты колебаний. Теория отталкивающихся двух валентных электронов предсказывает для PH_4^- симметрию C_{2v} , принятие которой приводит к более устойчивому минимуму (приведены результаты расчетов для обоих изомеров PH_4^-). Приведены также энергии ионизации устойчивого состояния, полученные численными расчетами во 2—4-м порядках возмущений в теории электронного пропагатора.

В. Н. Сошников



J. Phys. Chem. 1990, 94,
N 11, 4391-4393

Bimolecular
Local Mode • Reaction of a
Vibrational

State: $H + H_2O (4V_{OH}) \rightarrow$
 $OH(v, j) + H_2.$

H₂-OH

1993

118: 135027q Rovibrational spectra of open-shell van der Waals complexes: molecular hydrogen-hydroxyl (H₂-OH) (X²II). Miller, Steven M.; Clary, David C. (Dep. Chem., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). *J. Chem. Phys.* 1993, 98(3), 1843-55 (Eng). A variational basis function approach is described for the calcn. of the rovibrational bound states and IR spectrum of a van der Waals complex of a closed-shell diatom and a ²II diatom using no angular momentum decoupling approxns. Using an ab initio potential surface, the method is then applied to calc. the bound states and spectra of the system H₂-OH (X²II), and results are given for the complex contg. both *para* and *ortho* H₂. Interesting similarities and differences are discovered on comparing the results with those for the related Ar-OH and H₂-HF complexes.

(X²II):

C.A. 1993, 118, N14

H_3O^-

D_{298}^0

C.A. 1994,

120, N24

1994

120: 308451v. The formation and destruction of H_3O^- . Miller, Thomas M.; Viggiano, A. A.; Miller, Amy E. Stevens; Morris, Robert A.; Henchman, Michael; Paulson, John F.; Van Doren, Jane M. (Geophys. Dir., Phillips Lab., Hanscom AFB, MA 01731-3010 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(8), 5706-14 (Eng). The authors report the first measurements of rate consts. for formation and reaction of the hydrated-hydride ion H_3O^- . The authors studied the Kleingeld-Nibbering reaction, namely, dehydrogenation of formaldehyde by hydroxide to form hydrated-hydride ion and carbon monoxide. The $OD^- + H_2CO$ reaction is about 35% efficient at 298 K, with OD^-/OH^- exchange occurring in about half the reactions. H_3O^- was obsd. to undergo thermal dissocn. in a helium carrier gas at room temp. with a rate const. of $1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. The authors also studied a new reaction in which H_3O^- is formed, the assocn. of OH^- with H_2 in a He carrier gas at low temps. The rate coeff. for this ternary reaction is $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ at 88 K. Rate coeffs. and product branching fractions were detd. for H_3O^- reactions with 19 neutral species at low temps. (88-194 K) in an H_2 carrier. The results of ion-beam studies, neg.-ion photoelectron spectroscopy, and ion-mol. reaction data allow the authors to specify the hydride-water bond energy $D_{298}^0 (H^- - H_2O) = 14.4 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($0.62 \pm 0.04 \text{ eV}$). The heat of formation of H_3O^- , $-37.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, and the proton affinity of H_3O^- , $386.0 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, are derived from these results. Dissocn. of H_3O^- into OH^- and H_2 requires $4.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energy.



1994

Wang Jian, Boyd R. J.

Can. J. Phys. 1994.

Электрон.

структ.

72, N 11-12. C. 851-855.

Редберг

состоян.



(cell. NH_4^+ ; H^+)

H_3O

1994

Wang Jian, Boyd R. J.

Электрон. Can. J. Phys. 1994.

Структ. 72, N 11-12. C. 857-855

Ридберг

состоян.

● (см. NH_4^+ ; III)

OH-H₂

1995

123: 300289q Electronic spectra of the OH(A $^2\Sigma^+$)-H₂ and OH(A $^2\Sigma^+$)-D₂ complexes. Hernandez, Ramon; Clary, David C. (Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge, UK CB2 1EW). *Chem. Phys. Lett.* 1995, 244(5,6), 421-6 (Eng). The electronic spectra for the OH-H₂ and OH-D₂ complexes were predicted from 1st principles. The method relies on high quality ab initio calcns. of a min. energy path and an adiabatic sepn. of the bending vibrational modes. The model allows a simple interpretation and tentative assignment of an obsd. exptl. spectrum of R.A. Loomis and M.I. Lester (in press).

A. CREKMP

□

⊕ OH-D₂



C.A. 1995, 123, N22

OH₃

1995

F: OH₃

P: 3

05.Д.0451. Электронные спектры комплексов OH(A {2}'СИГМА'{+))-H[2] и OH(A {2}'СИГМА'{+))-D[2]. Electronic spectra of the OH(A {2}'СИГМА'{+))-H[2] and OH(A {2}'СИГМА'{+))-D[2] complexes / Hernandez Ramon, Clary David C. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 244, N 5-6. - С. 421-426. - Англ.

The electronic spectra for the OH-H[2] and OH-D[2] complexes have been predicted from first principles. The method relies on high quality ab initio calculations of a minimum energy path and an adiabatic separation of the bending vibrational modes. The model allows a simple interpretation and tentative assignment of an observed experimental spectrum.

X. 1996, N 5

H₃O

1995

124: 15781h Electronic transitions in the Rydberg Radical H₃O.
Martin, I.; Campo, P.; Lavin, C. (Dep. de Quimica Fisica Facultad de
Ciencias, Univ. de Valladolid, Valladolid, Spain 47005). *Int. J. Quantum
Chem., Quantum Chem. Symp.* 1995, 29(Atomic, Molecular, and Con-
densed Matter Theory and Computational Methods, Proceedings of the
International Symposium, 1995), 631-8 (Eng). Oscillator strengths and
Einstein emission coeffs. for electronic transitions in the Rydberg mol.
H₃O are reported. The calcns. have been performed with the Quantum
Defect Orbital method, and the results are compared with those of an
ab initio procedure.

(M. repexog)

C.A. 1996, 124, N 2

H₃O

1998

ab initio
vacuum
chemistry

129:321474k An ab initio UHF study of the equilibrium and dissociation saddle point geometries of the hydronium radical. Muguet, Francis F.; Bassez, M. P.; Robinson, G. Wilse (Laboratoire d'Optique Appliquee, C.N.R.S. URA 1406, INSERM U 451, E.N.S. Techniques Avancees -- Ecole Polytechnique, 91761 Palaiseau, Fr.). *Internet J. Chem.* 1998, 1, No pp. given Article 24 (Eng), Internet Journal of Chemistry. Avail. URL: <http://www.ijc.com/articles/1998v1/24/> Herzberg has considered the existence of the hydronium radical, as an example of a Rydberg radical. However, it was only in 1984 that the H₃O[•] radical was detected in vacuo. In neutralized ion beam spectroscopy expts. intriguing hydrogen and oxygen isotope substitution effects were obsd. The solvated hydronium radical is also a species of major interest in the domain of liq.-phase reactivity since an electron-ion (H₃O⁺...e⁻)_{aq} pair has been found in femtosecond spectroscopy expts. in highly concd. acidic soln. The hydronium radical plays also a crucial role in two protic models of the "hydrated electron". Past theor. studies have been unable to

C.A. 1998, 129, N24

F: H3O

P: 3

131:121350 Stability of the Rydberg H3O radical.
 Park, Jong Keun (Department of Chemistry and
Central Laboratory, Pusan National University Pusan 609-
735, S. Korea). Bull. Korean Chem. Soc., 20(6), 734-736
(Engli 1999) We studied state-to-state correlation
curves of the ground and excited states for H3O dissociation
into (H2O + H). For the dissociation reaction, the M
geometric structures at each internuclear distance were
optimized using the restricted open-shell Hartree-Fock
method (ROHF), keeping C2v symmetry. MOs and optimized
structures were used as input for subsequent the singly
doubly excited CI (SDCI) calculations.

C.A. 1999, 131

F: H3O

P: 3

[om. 40170]

1999

132:83968

Potential energy curves for the dissociation of the Rydberg H3O radical into (H2O+H).

Park, J. K. Department of Chemistry and Central Laboratory, Pusan National University Pusan 609-735, S. Korea Chem.

Phys. Lett., 315(1,2), 119-124 (English) 1999

Potential energy curves of the ground and low-lying excited states for the dissociation of the Rydberg H3O radical into (H2O+H) have been calculated using a

C.A. 2000, 132

initio Hartree-Fock and singly and doubly excited CI methods with a large set. Under the C_{2v} symmetry constraints, the ground $(H_3O^+)(e^-)3s$ radical adiabatically correlates to the repulsive state emerging from an antibond interaction of the $[H_2O(1A_1)+H(2S)]$ asymptote. The ground potential energy barrier of ~ 0.12 eV formed by an avoided curve crossing is found at $R(OH) \sim 1.213$ Å. The potential energy gap between H_3O and (H_2O+H) is ~ 0.86 eV.
