

NH3 (1980)

NH₃

1980

Ahlich R., et al.

раствор молекулы
сверхкритический
Mol. Phys. and Quantum
Chem. into '80's Workshop,
Wollongong, Febr., 1980.
S.L., s.a., 1/4.1 - 1/4.23.
(see. BM; III)

1980.

МНЗ

6 Д436. Разрешенные мультиплеты, уширение давлением, и сдвиг некоторых линий полосы аммиака NH_3 около 900 cm^{-1} . Resolved multiplets, pressure broadening and shift of some lines of the ν_2 band of ammonia, NH_3 , around 900 cm^{-1} . Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V. «Com. naz. energ. nucl. Cent. Frascati [Pap.]», 1980, № 14, 22 pp., ill. (англ.)

М. П.

С помощью перестраиваемого диодного лазера получены спектры ИК-поглощения газообразного аммиака в области $887\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением $\sim 10 \text{ МГц}$. Измерены частоты линий с точностью $1\text{--}10 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ и расстояния между компонентами мультиплетов с точностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Наблюдаемые линии отнесены к переходам $1\text{--}0$ и $2\text{--}1$ молекулы NH_3 . Данные использованы для уточнения вращательных постоянных и констант центробежной деформации. Измерены коэф. самоуширения и уширения азотом и гелием 7 колебательно-вращательных линий. Величины коэф. самоуширения на 25% ниже полученных в микроволн. измерениях. При возрастании давления линия $sP(1,0)$ испытывает синий сдвиг, а линии $aQ(6,4)$ — красный.

М. В. Т.

Ф. 1981. NB

NH₃

1980

Barnes A. J., et al

спектр
и к. нолониз.

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

• see HCl i III

1980

NH₃

1 Б883. Ионизация аммиака электронным ударом в области 25—1000 эВ. Bederski K., Wójcik L., Adamczyk B. Ionization ammonia by electron impact at 25—1000 eV. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1980, 35, № 1—2, 171—178 (англ.)

Проведено измерение полных и парц. поперечных сечений (σ) ионизации молекул NH₃ электронным ударом в диапазоне энергий бомбардирующих электронов 25—1000 эВ с использованием масс-спектрометрич. метода анализа образующихся ионов. Показано, что кроме иона NH₃⁺ в масс-спектре наблюдаются пики, соотв. ионам NH₂⁺, NH⁺, N⁺, H₂⁺, H⁺ и NH₃²⁺. Проведено сравнение полученных результатов с лит. данными, показано, что наблюдается заметное расхождение в величинах σ , полученных различными авторами. Обсуждаются возможные причины расхождений.

В. А. Сараев

ионизация

эл. ударом

У. 1981 N 1

Ommen 10967

1980

NH₃

(2)

94: 9539f Inversion and inversion-rotation spectrum of ammonia (nitrogen-16) in the ν_2 excited state. Belov, S. P.; Gershstein, L. I.; Krupnov, A. F.; Maslovskii, A. V.; Urban, S.; Spirko, V.; Papousek, D. (Inst. Appl. Phys., Gorkii, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(1), 288-304 (Eng). Using the vibration-inversion-rotation Hamiltonian for NH₃, (Spirko, V.; et al., 1976), a modified theory is worked out for the $\Delta k = \pm 3n$ interactions between the inversion-rotation energy levels of NH₃ which takes into account the large amplitude inversion motion. Eighty frequencies of inversion and inversion-rotation transitions and 2 perturbation-allowed transitions in the ν_2 state of ¹⁴NH₃ were measured in the far-IR region around 1 THz (≈ 33 cm⁻¹), mostly with the microwave accuracy, by the radio-frequency spectrometer with acoustic detector. By a least-squares fit of these data and the data of the IR-microwave 2-photon and IR heterodyne measurements of the ν_2 band, a set of mol. consts. for the ν_2 state of ¹⁴NH₃ is obtained which reproduces the submillimeter wave data with the accuracy of the expt.

©. H. 1981. 24, 12

1980

МНЗ

14 Б282. Инверсионный и инверсионно-вращательный спектр $^{14}\text{NH}_3$ в ν_2 возбужденном состоянии. Belov S. P., Gershstein L. I., Крупнов А. Ф., Maslovskij A. V., Urban S., Spirko V., Papoušek D. Inversion and inversion-rotation spectrum of $^{14}\text{NH}_3$ in the ν_2 excited state. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 1, 288—304 (англ.)

М.И.

На радиочастотном спектрометре с акустич. детектором измерен в области частот 360—1500 ГГц с мВ-точностью инверсионный и инверсионно-вращательный спектр $^{14}\text{NH}_3$ в ν_2 возбужденном колебательном состоянии. Идентифицировано свыше 80 переходов. Анализ спектра выполнен с использованием колебательно-инверсионно-вращательного гамильтониана (Spirko V.

2. 1981. N. 14

et al., «J. Mol. Spectrosc.», 1976, 60, 159) и усовершенствованной теории для переходов $K=3n$ с учетом большой амплитуды инверсионных колебаний. На основе комбинированной обработки и полученных субмиллиметровых данных вместе с известными точными ИК-данными определены эффективные параметры ν_2 полосы $^{14}\text{NH}_3$. Полученные значения эффективных параметров в значит. степени уточняют и расширяют ранее существовавшую спектроскопич. информацию.

С. Н. Мурзин

МНЗ

1980

7 Д476. Инверсионный и инверсионно-вращательный спектры молекулы $^{14}\text{NH}_3$ в возбужденном состоянии ν_2 . Inversion and inversion-rotation spectrum of $^{14}\text{NH}_3$ in the ν_2 excited state. Belov S. P., Gershstein L. I., Крупнов А. Ф., Maslovskij A. V., Urban Š., Spirko V., Proušek D. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 1, 288—304 (англ.)

В. М. М.

С использованием радиоспектрометра с акустич. детектором исследован спектр поглощения аммиака в субмиллиметровом диапазоне (вплоть до 1100 Гц). Идентифицированы новые линии более 80 инверсионных и инверсионно-вращательных переходов (включая запрещенные переходы с $\Delta k=3$) в первом возбужденном состоянии колебания ν_2 . Анализ спектра выполнен совместно с литературными данными для ИК-полосы ν_2 , измеренной методами двухфотонной ИК-МВ-спектроскопии и гетеродинамирования по модели, точно учитывающей большую амплитуду колебания ν_2 и центробежное искажение (включая удвоение уровней с $k=3$). Определены значения вращательных постоянных и постоянных квартичного и секстичного центробежного искажения.

ср. 1981. № 7

М. Р. Алиев

NH_3

ommunen 10460

1980.

$(\text{NH}_3)^+$

Bew's J.R.; et al.

молекула.

этерус,

молекула.

геометриус

J. Mol. Struct.; 1980,
64, 141-150.

NH₃

[Lammick 9238]

1980

parabene.
concentrations

Binkley J.S., et al.

Ei, Vi, μ

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

$(\text{NH})_3^{2+}$

оттиск 10213

1980

3 БЗЗ. Потенциальные поверхности $(\text{NH})_3^{2+}$, Bor-
den W. T., Davidson E. R., Feller D. Potential
surfaces for $(\text{NH})_3^{2+}$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102,
№ 16, 5302—5311 (англ.)

Неэмпирически с использованием миним. базиса ОСТ-
ЗГФ построены поверхности потенциальной энергии ди-
катиона триазириденила, $(\text{NH})_3^{2+}$, изоэлектронного
циклопропенил-аниону. Согласно результатам расчетов
основное состояние дикатиона является синглетным, в
к-ром каждые два атома азота образуют π -связи этиле-
нового типа, а каждый из атомов азота стремится
иметь пирамидальную координацию. Показано, что
неплоское строение дикатиона обусловлено не характе-
ром деформаций цикла, связей, а уменьшением плотно-
сти перекрывания σ -связей при переходе от неплоской
структуры к плоской, причем $2s$ -орбитали атомов азота
играют существенную роль в образовании экзоциклич.
связей, стабилизируя, тем самым, электроны, к-рые за-
нимают чистые π -орбитали в плоской структуре. Отме-
чено, что все электронные изменения в системе, возни-
кающие при переходе от плоской к пирамидальной

потенциал.
поверхн.

X. 1980 N 3

структуре, естественно описываются в рамках теории эффекта Яна — Теллера второго порядка. Псевдовращение между тремя эквивалентными минимумами на поверхности синглетного термина связано с преодолением относительно высокого барьера [~ 23 ккал/моль], причем эта оценка несущественно изменяется при использовании более гибкого двухэкспонентного базиса. Показано, что только применение $\sigma+\pi$ -варианта метода КВ позволяет правильно описать строение этой системы и изменения в результате перехода от плоской структуры к пирамидальной (когда неоднородное распределение π -электронного заряда приводит к комплементарной деформации электронной плотности σ -остова), хотя некоторые численные оценки энергетич. расстояний между терминами и геометрич. параметров воспроизводятся и в π -варианте метода КВ, и даже методом ССП. С. Долин

(NH)₃²⁺

number 10213

1980

nondegen.
нобеген.

93: 101757c Potential surfaces for (NH)₃²⁺ [triaziridenyl dication]. Borden, Weston Thatcher; Davidson, Ernest R.; Feller, David (Dep. Chem., Univ. Washington, Seattle, WA 98195 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102(16), 5302-11 (Eng). Potential surfaces for the lowest triplet and two lowest singlet states of the triaziridenyl dication, a mol. isoelectronic with the cyclopropenyl carbanion, were obtained from ab initio calcs. When the σ core is allowed to deviate from D_{3h} symmetry, the two lowest singlet states, at the SCF or π CI level of theory, are nondegenerate by 13 kcal/mol at D_{3h} geometries. The lower state, 1A_1 , also fails to exhibit even qual. correct behavior on mol. distortion to geometries of D_{2v} symmetry. It is shown by group-theor. arguments that CI in the σ space must accompany π CI in order to obtain satisfactory $^1E'$ wave functions. σ - π CI calcs. in fact yield singlet wave functions that exhibit both D_{3h}

C.A. 1980, 93 NW

degeneracy and the correct Jahn-Teller behavior on mol. distortions to C_{2v} symmetry. A modified CI protocol was developed to explore nonplanar mol. geometries. All three of the lowest states of $(NH)_3^{2+}$ prefer such geometries; the stationary points on the global surfaces for these states were obtained. A substantial barrier to pseudorotation is predicted for the lowest singlet, which is calcd. to be the ground state of the mol. The driving force for N pyramidalization in $(NH)_3^{2+}$ is discussed in the light of population analyses at planar and nonplanar geometries.

оттиск 10748 1980

ЛНЗ

6 Д427. Вращательно-инверсионный спектр молекулы $^{15}\text{NH}_3$. The rotation—inversion spectrum of $^{15}\text{NH}_3$. Carloti M., Trombetti A., Velino B., Urban-cich J. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 2, 401—407 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$ измерен спектр поглощения молекулы $^{15}\text{NH}_3$ в области $38—280 \text{ см}^{-1}$. Идентифицированы линии вращательно-инверсионных переходов с $J \leq 12$ в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательной и кватичных и секстичных центробежных постоянных.

М. Р. Алиев

М. П.

ф. 1981. № 6

NH_3

ommuok 10 Feb

1980

Chermp

93: 212681t The rotation-inversion spectrum of ammonia (nitrogen-15). Carlotti, M.; Trombetti, A.; Velino, B.; Urbancich, J. (Lab. Spettrosc. Mol., CNR, 40126 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(2), 401-7 (Eng). The rotation-inversion spectrum of $^{15}\text{NH}_3$ was recorded between 38 and 280 cm^{-1} with a resolu. of $\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$. By combining the present results with the inversion frequencies obtained by microwave spectroscopy, the rotational and centrifugal distortion consts. were derived.

C. A. 1980. 93 n 22

NH_3

М. И.

10 Б234. Вращательно-инверсионный спектр $^{15}\text{NH}_3$.
Carlotti M., Trombetti A., Velino B., Urban-
sich J. The rotation-inversion spectrum of $^{15}\text{NH}_3$. «J.
Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 2, 401—407 (англ.)

На фурье-спектрометре в области частот 38—280 см^{-1} с разрешением 0,03 см^{-1} измерен вращательно-инверсионный спектр $^{15}\text{NH}_3$. Анализ спектров выполнен для инверсионных состояний $\nu(\text{инв.})=0$ и $\nu(\text{инв.})=1$ с учетом эффектов квартичного и секстичного центробежного искажения. Для состояний $\nu(\text{инв.})=0$ и $\nu(\text{инв.})=1$, соотв. молек. постоянные равны (в см^{-1}): $B=9,922349(24)$ и $9,917424(21)$, $D_J=8,4927(32) \cdot 10^{-4}$ и $8,3355(27) \cdot 10^{-4}$, $D_{JK}=-1,5752(15) \cdot 10^{-3}$ и $-1,5321(13) \cdot 10^{-3}$, $H_J=2,276(13) \cdot 10^{-7}$ и $2,032(10) \cdot 10^{-7}$, $H_{JK}=-8,044(55) \cdot 10^{-7}$ и $-7,061(46) \cdot 10^{-7}$, $H_{KJ}=9,818(72) \cdot 10^{-7}$ и $8,455(59) \cdot 10^{-7}$. С использованием полученных значений молек. постоянных частоты 91 линии ДИК-спектра воспроизводятся со стандартным отклонением 0,002 см^{-1} . Достигнутая точность определения молек. постоянных во многих случаях заметно выше, чем в более ранних работах. По сравнению с данными для $^{14}\text{NH}_3$ (R. L. Poynter, R. K. Kakar «Astrophys. J. Suppl. Ser.», 1975, 29, 87) абс. величины всех постоянных, кроме H_{KJ} , в случае $^{15}\text{NH}_3$ несколько меньше.

С. Н. Мурзин

1980
Эксп. 10748

1980

NH₃

(24)

XIII-5645

92:49743h The ν_4 state inversion spect. of ammonia (nitrogen-15) and ~~-(nitrogen-14)~~. Cohen, Edward A. (Jet Propul. Lab., California Technol., Pasadena, CA 91103 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 79(2), 496-501 (Eng). The frequencies and assignments of 45 inversion transitions of ¹⁵NH₃ and 15 addnl. inversion transitions of ¹⁴NH₃ in the ν_4 state are reported. The $J = 0$ inversion frequency and K -type doubling const. for $K, l = 2, -1$ are 31,602.72 MHz and 2.000 mHz for ¹⁵NH₃. The expression contg. the effective l -type doubling const., $q_0 - 5q_J - \Delta\eta \dots$, is calcd. from the $(J, K, l) = (1, 1, 1)$, $(1, 1, -1)$, $(2, 1, 1)$, and $(2, 1, -1)$ transitions as 10,166.022 MHz. The contribution to this expression from the Coriolis coupling with $2\nu_2$ is estd. for ¹⁴NH₃.

C.A. 1980.92, N6

1980

NH₃

5395 - MIX

v₄, min.

92:101790n The ν_4 state inversion spectra of ammonia (nitrogen-15) and $-(\text{nitrogen-14})$: Cohen, Edward A. (Jet Propul. Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91103 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 79(2), 496-501 (Eng). The frequencies and assignments of 45 inversion transitions of $^{15}\text{NH}_3$ and 15 addnl. inversion transitions of $^{14}\text{NH}_3$ in the ν_4 state are reported. The $J = 0$ inversion frequency and K -type doubling const. for $K, l = 2, -1$ are 31,602.72 MHz and 2.000 MHz for $^{15}\text{NH}_3$. The expression contg. the effective l -type doubling const., $q_0 - 5q_j - \Delta\eta_{...}$, was calcd. from the $(J,K,l) = (1,1,1), (1,1,-1), (2,1,1),$ and $(2,1,-1)$ transition as 10,166.022

MHz. The contribution to this expression from the Coriolis coupling with $2\nu_2$ is estd. for $^{14}\text{NH}_3$.

C. A. 1980.92N12

1980

$^{14}\text{NH}_3$

15 Б218. Инверсионные спектры $^{15}\text{NH}_3$ и $^{14}\text{NH}_3$ в области состояния ν_4 . Cohen Edward A. The ν_4 state inversion spectra of $^{15}\text{NH}_3$ and $^{14}\text{NH}_3$. «J. Mol-Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 496—501 (англ.)

Изучены инверсионные переходы в области колебательно-вращательной полосы ν_4 $^{15}\text{NH}_3$ (I) и $^{14}\text{NH}_3$ (II) (5—100 ГГц). Идентифицировано 45 инверсионных переходов для I и 15 дополнительных инверсионных переходов для II в области возбужденного состояния ν_4 . Произведено отнесение линий к различным JKl — переходам. Показано, что при $J=0$ инверсионная частота для I равна 31602,72 МГц, константа k, l — удвоения — 2000 МГц, а эффективная константа l — удвоения — 10166,22 МГц. Значит, вклад в эффективную константу l — удвоения вносит кориолисово взаимодействие с колебанием $2\nu_2$. Отношение инверсионных частот для II и I практически не изменяется при переходе от основного к возбужденному состоянию (в основном состоянии оно равно 1,041, а в возбужденном состоянии ν_4 — 1,047).

А. В. Бобров

М.И.

XIII - 5645

2 1980 N 15

1980

NH₃

8 Д375. Инверсионные спектры молекул ¹⁵NH₃ и ¹⁴NH₃ в состоянии ν_4 . The ν_4 state inversion spectra of ¹⁵NH₃ and ¹⁴NH₃. Cohen Edward A. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 496—501 (англ.)

В диапазоне 8—100 Гц исследованы инверсионные спектры молекул ¹⁴NH₃ и ¹⁵NH₃. Идентифицировано 45 новых линий инверсионных переходов с $J, K \leq 6$ молекулы ¹⁵NH₃ и 15 новых инверсионных линий ¹⁴NH₃ в первом возбужденном состоянии колебания ν_4 . Анализ зависимости инверсионного расщепления от J и K выполнен с учетом кориолисового резонанса между ν_4 и $2\nu_2$. Для частоты инверсионного перехода с $J=0, \nu_4=1$ получены значения 31602,72 (¹⁵NH₃) и 32904,98 Мгц (¹⁴NH₃).

М. Р. Алиев

XIII - 5645

M. P.; J.

CP 1980 N 8

1980

NH_3

расчет
молекулы

Chipman D.M., et al.,
J. Amer. Chem. Soc., 1980,
102, N 10, 3377-3383.

(см. CH_4 ; III)

NH₃

ammua 9651

1980

ND₃

93: 85543x Ultraviolet absorption spectra of ammonia and deuterated ammonia in solid argon, Coon, J. B.; Jones, C. E.; Blount, C. E. (Dep. Phys., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *Spectrochim. Acta, Part A* 1980, 36A(4), 439-43 (Eng). The UV spectra of NH₃ and ND₃ in Ar matrixes were detd. at ~1500-2000 Å and 3.6-14.2 K. The obsd. temp. dependence of the spectra was consistent with the population of O⁺ and O⁻ vibrational levels in the ground state; the trapped NH₃ mols. were free to rotate without nuclear-spin interconversion.

смерф
в матрице

(+)

⊠

CA 1980 93 v 8

МНЗ

Ne

расчет
комптонов.
профилей

(+1) ☒

ф. 1981
№ 1

1980

1 Д93. Отклонение экспериментальных электронных комптоновских профилей от расчетных в импульсном приближении. Сравнение результатов для NH₃ и Ne. Experimental electron Compton profile beyond the impulse approximation. Comparison of results on NH₃ and Ne. Duguet A., Lahmam-Bennani A., Rouault M. «J. phys. Lett.» (France), 1980, 41, № 14, 325—327 (англ.; рез. франц.)

В импульсном приближении для электронов с энергией 25 Кэв проведены расчеты симметричной части полных комптоновских профилей атома неона, а также комптоновских профилей для электронов валентной и 1s-оболочек. Кроме того, анализируются имеющиеся эксперим. данные по рассеянию электронов с энергией 35 кэв молекулами NH₃. Показано, что в рассмотренных случаях определение комптоновского сдвига $\Delta E = E_{\text{exp}} - E_{1A}$, соответствующего разности экспериментальной и полученной с учетом рассеяния на свободных и связанных электронах в импульсном приближении энергий, определяющих положение максимума комптоновского профиля, недостаточно для

описания отклонений наблюдаемого и предсказываемо-
го теоретически комптоновских профилей. Качеств.
оценки антисимметричной части комптоновских про-
филей получены с водородными орбиталями. В. С.

NH₃

Comstock 10986

1980

(A_p⁺)

93: 210644j The proton affinity of ammonia. A theoretical determination. Eades, Robert A.; Scanlon, Kerin; Ellenberger, Mark R.; Dixon, David A.; Marynick, Dennis S. (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Phys. Chem.* 1980, 84(22), 2840-2 (Eng). The abs. proton affinity (PA) of NH₃ was calcd. using ab initio MO theory. Calcns. at the SCF level were carried out with both GTO and STO. The STO basis was used in CI calcns. with all single and double excitations included. A correlation for quadruple excitations was made. The zero-point energy difference between NH₃ and NH₄⁺ was calcd. at the SCF level with the GTO basis and appropriately scaled to expt. The value calcd. for PA(NH₃) is 205.6 ± 1 kcal/mol.

C.A. 1980, 93 v22

NH_3

12 Б53. Сродство к протону аммиака. Теоретическое определение. Eades Robert A., Scanlon Kerln. Ellenberger Mark R., Dixon David A., Margynick Dennis S. The proton affinity of ammonia. A theoretical determination. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 22, 2840—2842 (англ.)

Сродство
к протону

Сродство к протону (СП) NH_3 рассчитано методом ССП МО ЛКАО с послед. учетом конфигурац. взаимодействия (КВ). С использованием расширенного базиса сгруппированных гауссовых ф-ций рассчитана потенциальная Пв NH_3 , определены силовые постоянные, частоты колебаний и вычислена полная энергия при равновесной геометрии с учетом энергии нулевых колебаний. Соотв-щим образом с использованием потенциальной Пв CH_4 и силовых постоянных NH_3 определена полная энергия NH_4^+ с учетом энергии нулевых колебаний. В точке равновесной геометрии методами ССП МО ЛКАО и КВ в базисе слейтеровских орбиталей вычислены полные энергии NH_3 и NH_4^+ . В расчетах методом КВ учитывались все одно и двухэлектронные возбуждения в пространстве валентных занятых и вир-

ж. 1981. N 12

туальных МО и проведена оценка вклада в энергию от четырехэлектронных возбуждений. При учете корреляц. эффектов разность полных энергий NH_3 и NH_4^+ ΔE , рассчитанная методом ССП МО ЛКАО, увеличивается на 2,3 ккал/моль. Наибольшую поправку в величину ΔE вносит учет нулевых колебаний в NH_3 и NH_4^+ . При вычислении абс. величины СП учитывались т-рные эффекты. Рассчитанное значение СП для т-ры 298 К составило 205,6 ккал/моль и с точностью ± 1 ккал/моль согласуется с наиболее надежными эксперим. значениями СП NH_3 .

И. А. Тополь



NH_3

NH_4^+

кв. мех.
расчет
э. строения

(A_{H^+})

⊕ ⊗

Ф. 108/106

о Д115. Сродство аммиака к протону. Теоретическое определение. The proton affinity of ammonia. A theoretical determination. Eades Robert A., Scanlon Kerin, Ellenberger Mark R., Dixon David A., Magynick Dennis S. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 22, 2840—2842 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах гауссовых ф-ций $11s7p2d/5s1p$, сгруппированном в $7s6p2d/3s1p$, с оптимизацией для атомов Н и в слэтеровском базисе $5s4p2d/2s1p$ исследовано электронное строение NH_3 (I) и NH_4^+ . В слэтеровском базисе проведены расчеты с учетом взаимодействия всех одно- и двукратно возбужденных конфигураций и введением поправки на четырехкратно возбужденные конфигурации. Проведена оптимизация геометрии. Длина связи и валентный угол для I найдены равными 1,8875 ат. ед. (эксперим. значение 1,912) и $107,76^\circ$ (106,7). Полная энергия I в слэтеровском базисе лишь на 0,002 ат. ед. меньше таковой для гауссового. Учитывались энергии нулевых колебаний, для чего проведены расчеты колебательных частот. Сродство к протону I оценено в $205,6 \pm 1$ ккал/моль (эксперим. значения 202,3—210). Энтальпия ΔH_{298} реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ оценена в $-36,8$ ккал/моль (эксперим. оценка $-36,5$).

В. Л. Лебелев

1980
Ф. 108/106/10948
оттиск

NH_3

кв. леек.

расчёй
фрагментов
молекулы

1980

Gaspar R. et al.

Успехи квант. химии
и квант. биол.

Тр. Международ. конф.
Київ, 1978. Ч. 2. Київ,
1980, 84-92.

(см. СНЧ i iii)

NH_3

оттиск 10679

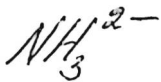
1980

лазерн.
спектр

V 93: 158425x Diode laser spectra of ammonia (nitrogen-14) ν_2 band: multiplets around 8.4 μm . Giorgianni, S.; Cappellani, F.; Restelli, G. (Dep. Org. Chem., Univ. Venice, Venice, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(1), 228-31 (Eng). The anal. of tunable diode laser spectra of 3 sR (J, K) multiplets ($J = 10, 11, 12$) of the $^{14}\text{NH}_3$ ν_2 band in the 8.4- μm region is presented; a total of 32 lines were resolved and identified. In the absence of secondary stds. of adequate accuracy, no precise abs. line positions could be detd. and therefore only intramultiplet splittings together with relative line intensities are given.



C.A. 1980, 93, N16



1980

Glidewell C.

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

суд. репр.
суд. репр.

суд. FH₃-11

NH₃

Commu 10173

1980

Gloria J. H., et al.

М.П.;
интервью.
Срubby.

J. Chem. Phys., 1980, 72
(11), 5998-6004.

ВТТИСК 10929

1980

МНЗ

11 Б181. Спектры многофотонной ионизации охлажденного при расширении аммиака. Фотофизика и новое отнесение возбужденных электронных состояний. Glowntia James H., Riley Stephen J., Colson Steven D., Nieman George C. The MPI spectrum of expansion-cooled ammonia: Photophysics and new assignments of electronic excited states. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 9, 4296—4309 (англ.)

спектр

Измерены спектры двух- и трехфотонного поглощения аммиака, переохлажденного при свободном расширении чистого аммиака при стандартных условиях через сопло (150 мкм) в вакуум ($5 \cdot 10^{-5}$ мм). Спектры регистрировали в области 380—500 нм с использованием детектирования многофотонной ионизации (МФИ). Источником служил перестраиваемый лазер (полуширина линии 0,005 нм), накачиваемый N_2 -лазером. Лазерное излучение и молек. пучок перекрещивали под прямым углом. Измерены также ВУФ-спектры поглощения ($l=10,0$ см, $P=0,1-2,0$ мм) аммиака в области 125—160 нм. В области 5,7—9,3 эВ наблюдается и отнесено 11 электронных состояний, из к-рых ранее было найдено лишь пять.

д. 1981. № 11

В каждом случае наблюдается прогрессия по деф. кол. v_2' . Наблюдаемые уровни (для $v_2=0$): $\bar{A} - 46\ 179$, $\bar{B} - 59\ 237$, $\bar{D} - 69\ 764$, $\bar{D}' - 70\ 018$, $\bar{D}'' - 70\ 067$, $\bar{D}''' - 71\ 315$, $\bar{E}' - 72\ 900$, $\bar{E}'' - 74\ 974$, $\bar{E}''' - 75\ 086$, $\bar{E} - 75\ 205$ см⁻¹. Отнесение проводили на основании сравнения спектров ВУФ и МФИ, дейтерозамещения и правил отбора для многофотонного поглощения. Отмечено, что за счет переохлаждения и вымораживания

вращательных состояний, полученные спектры существенно легче интерпретировать, чем обычные спектры в газовой фазе. Эти факторы обуславливают более надежное, чем предложенное ранее отнесение. Три системы полос \bar{C} , \bar{D} и \bar{E} переотнесены, идентифицированы семь доп. систем. Показано, что наиболее интенсивные полосы в ВУФ-спектре обусловлены переходами на nd -состояния, к-рые не учитывали в прежних эксперим. и теор. работах. Фотохим. процессы в аммиаке проанализированы на основе нового отнесения. Идентифицирован ряд новых фотофиз. явлений и предложена соотв-щая энергетич. схема. Отмечена конкуренция процессов фотодиссоциации и фотоионизации в возбужденных состояниях NH₃. Доказано существование полимеров аммиака в молек. пучке, к-рые дают вклад в фон нерезонансной трехфотонной ионизации. С. Б. Осин

Оттиск 10929 1980

ЛНЗ

6 Д548. Спектр многофотонной ионизации охлажденного при расширении аммиака. Фотофизика и новая интерпретация электронных возбужденных состояний. The MPI spectrum of expansion-cooled ammonia. Photophysics and new assignments of electronic excited states. Glowina James H., Riley Stephen J., Colson Steven D., Nieman George C. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 9, 4296—4309 (англ.)
Получены двух и трехфотонные спектры охлажденно-го при расширении в вакуум аммиака (I) в области

(Ei)

Ф. 1989. N. 6

380—500 нм и ВУФ-спектр поглощения газообразного I в области 125—160 нм. Спектры многофотонной ионизации (МФИ) интерпретированы путем сравнительного анализа. ВУФ-спектров поглощения и спектров МФИ и учета различных правил отбора для МФИ. Установлено, что в энергетич. области 5,7—9,3 эВ, расположены переходы в 11 электронных состояний I, из которых только 5 были ранее идентифицированы. Показано, что наиболее интенсивные переходы в ВУФ-спектре поглощения I соответствуют электронным переходам на *nd*-орбитали, что противоречит ранее полученным эксперим. и теоретич. данным. В свете полученных результатов пересмотрены имеющиеся данные по фотохимии I. Библ. 47. Ю. В. Чижов

NH_3^+

1980

21 Б15. Эффект Яна—Теллера в NH_3^+ на колебаниях двух типов. Haller E., Cederbaum L. S., Domcke W., Köppel H. Two-mode Jahn—Teller effect in NH_3^+ . «Chem. Phys. Lett.», 1980, 72, № 3, 427—431 (англ.)

Эффект
Яна—Теллера

Теоретически изучен эффект Яна—Теллера в NH_3^+ с учетом двух колебаний, E—e, e' задача. С использованием теоретически (неэмпирически) вычисленных констант вибронного взаимодействия показано, что включение взаимодействия между вырожденным вал. и деф. колебаниями существенно для понимания эксперим. особенностей. По резюме

X. 1980 N 21

NH_3^+

1980

11 Д95. Эффект Яна—Теллера с двумя модами в NH_3^+ . Two-mode Jahn-Teller effect in NH_3^+ . Haller E., Cederbaum L. S., Domcke W., Köppel H. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 72, № 3, 427—431 (англ.)

Проведено теоретич. исследование эффекта Яна—Теллера с двумя модами $E \times (\epsilon + \epsilon)$ в NH_3^+ . Используя константы связи из неэмпирич. расчетов, авторы показали, что включение взаимодействия между вырожденными валентными и угловыми колебательными модами существенно для понимания эксперим. данных. Вводится эффективный одномодовый гамильтониан Яна—Теллера для моделирования более сложной задачи с двумя модами. Хотя такой гамильтониан не может передать детали колебательной структуры, он обычно оказывается способным очень точно передавать форму полос неразрешенного спектра.

А. Ермошкин

Эффект
Яна-Теллера

Ф. 1980 п 11

NH_3

1980

Комитов Ф. Ф.

Докл. АН СССР, 1980,
254, №, 934-8.

вращательная
моменты
и потенциалы

см. NF_3 - III

NH_3

Comptes Rendus 1980.

кв. мех.
фактор,
масс.
св-ва

Höllner R, et al.

Mol. Phys, 1980, 41

(5), 1017 - 40.

(сер. лит; III)

1980

NH_3

Huber H.

Theor. chim. acta, 1980,
55, n 2, 117-26

кв. сек.
расчет
по методу
мол-л

См. Мад, III

оттиск 9083

1980

NH_3
 $(\text{NH}_3)_2$
 $(\text{NH}_3)_3$

равновесная
 конфигурация

(11 Б87.) Теоретическое исследование тримера аммиака. Jean Y. Theoretical study of the ammonia trimer. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 69, № 2, 216—218 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе 4-31ГФ рассчитаны NH_3 (I), димер-I и тример-I (II). Расчеты димеров и тримеров проводились при фиксированной геометрии мономера I. Варьировались расстояния N...N R_{NN} и углы NNH β характеризующие отклонение водородной связи $\text{NH}\dots\text{N}$ от линейной и углы α между осью симметрии мономеров и вектором NN. Для димера рассматривалась наиболее стабильная линейная конфигурация, а для тримера — линейная (симметрия скелета C_{2v} (IIa)) и циклическая (симметрия D_{3h} (IIb)) конфигурации. Равновесная конфигурация димера характеризуется энергией комплексообразования (ЭК) 3,6 ккал/моль, R_{NN} 3,36 А, α 9°, β 1,4°. Наиболее стабильной конфигурацией тримера является IIa (ЭК 12 ккал/моль, R_{NN} 3,26 А, β 13°), что со-

(+2) 
 р. 1980. N III

XIII - 5605

гласуется с имеющимися эксперим. данными. Ациклич. структура IIa обладает след. характеристиками: ЭК 7,7 ккал/моль, R_{NH} 3,32 А. Энергия стабилизации в расчете на одну молекулу мономера в IIa и IIb (3,85 и 4,3 ккал/моль) больше, чем в димере, — ситуация обратная полученной ранее для тримера воды. Большая стабильность тримера IIb по сравнению с IIa объясняется наличием в IIb дополнительной Н-связи и слабой зависимостью энергии этих связей от деформации углов при переходе от IIa к более напряженной структуре IIb.

В. Фяустов



NH₃

1980

/ 95: 121444t Geometry of the ammonia molecule in the lowest triplet state estimated theoretically. Jezłorek, D.; Zurawski, B. (Inst. Phys. Comput. Cent., Nicholas Copernicus Univ., Torun, Pol.). *Usp. Kvantovoi Khim. Kvantovoi Biol., Tr. Mezhdunar. Konf.* 1980, 1, 146-9 (Eng). Edited by Petrov, E. G.; Loewdin, Per Olov; Zener, M. Izd. Naukova Dumka: Kiev, USSR. The mol. structure of NH₃ in its triplet state was calcd. by using Gaussian lobe functions in an SCF program with full optimization. The singlet-triplet transition energy was calcd.

МОН.СМР.УКМ

C.A. 1981, 95, N 14.

1980

МНЗ

16 Б43. Теоретическое рассмотрение геометрии аммиака в нижнем триплетном состоянии. Jeztek D., Zurawski B. Geometry of ammonia molecule in the lowest triplet state estimated theoretically «Успехи квант. химии и квант. биол. Тр. Междунар. конф., Киев, 1978. Ч. 1». Киев, 1980, 146—149, (англ.; рез. рус.)

Кв. мет. расчет геометрии молекулы

Методом ССП, в базисах гауссовых лепестковых ф-ций без учета и с учетом поляризац. *d*-ф-ций на атоме N и *p*-ф-ций на атомах H, с частичным учетом электронной корреляции в приближении связанных электронных пар — парных натуральных орбиталей, выполнена оценка геометрич. параметров молекулы аммиака в нижнем триплетном состоянии. Показано, что в этом состоянии молекула NH₃ имеет плоское строение, обусловленное переходом одного электрона неподеленной пары азота на его 3*s*-орбиталь с изменением гибридизации *sp*³ на *sp*². Включение в базис поляризац. ф-ций необходимо для получения правильного угла HNH. В этом приближении для перехода ¹A₁ → ³A''₂ получена энергия 5,3 эВ.

Е. Розенберг

2.1981.16

NH₃

1980

Yoffe Zorathand. da

Theor chim. acta 1980,
56, N5, 194-98.

факт
мемори

с. 127

NH₃

1980

Aug 12.

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

волеуф.
м. евеу
(7)

с.м. Н₂-III

NH₃

1980

Характер-
истики
молочной,
кв. ссск,
раств.

Kapury E, et al.

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

(ссск. HF; VI)

NH_3

1980

Kapuy E., et al

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

Кв. мех.
растер,
Ei; м.н.

● сч HF ; III

[omnueu 9333]

1980

NH_3 (кв. мех. расем.)

Kassab E., Gleghorn J.T., Ev-
leth E.M.,

Chem. Phys. Lett. 1980, 70 (1), 151-4.

Model calculations of intermo-
lecular interactions in ...

C.A. 1980, 92, N22, 186 295C

NH₃

1980

93: 247697e Zeeman effect in the IR spectrum of a molecule without an electronic moment. Observation with a tunable diode laser. Koloshnikov, V. G.; Kuritsyn, Yu. A.; Pak, I.; Ulitskii, N. I.; Kharlamov, B. M.; Britov, A. D.; Zasavitskii, I. I.; Shotov, A. P. (Inst. Spectrosc., 142092 Troitsk, USSR). *Opt. Commun.* 1980, 35(2), 213-17 (Eng). The Zeeman effect in the IR absorption spectrum of a mol. without an electronic magnetic moment was obsd. using a linear spectroscopic technique with a tunable diode laser. In the magnetic field $B = 500$ kG weak splittings of the $asR(4,1)$ and $asR(4,0)$ lines in the ν_2 -band of NH₃ were recorded. The values of the Zeeman splittings in these cases were $\sim 1 \times 10^{-2}$ cm⁻¹. The picture of the Zeeman splittings obsd. is connected with the difference between the g -factors for the excited ($\nu_2 = 1$) and the ground ($\nu_2 = 0$) vibrational states of the NH₃ mol. This difference is about (-10)-(15)% of the g -factor for the lower vibrational level of the transition.

И. К. Черныш
Зееман. Эффект

C. A. 1980. 93 N 26

NH_3

1980

Kosugi N, et al.

Chem. Phys., 1980,
60, N3, 373-79.

кв. см.
раст.

см. СН₄-III

NH_3

1980

Krishnan R, et al

расчет
энергии
и равнов.
геометр.

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

Am Litte, III

№ 13

Оттиск 11310

1980

Р. № 3

8 Д134. Исследование NH_3 - и PH_3 -методом валентных схем. Valence bond studies on NH_3 and PH_3 . Мас-лаган Роберт Т. А. Р. «Mol. Phys.», 1980, 41, № 6, 1471—1481 (англ.)

Методом валентных схем исследовано электронное строение NH_3 (I) и PH_3 (II) в основных состояниях. Использован двухэкспонентный базис слэтеровских ф-ций, а для I — и миним. базис. Углы $\text{H}-\text{X}-\text{H}$ варьировались в интервале $90^\circ-120^\circ$. Отмечено, что при расчете с гибридными орбиталями эти орбитали обладают не вполне корректной угловой зависимостью при изменении валентных углов. Для I наиболее важной найдена полярная структура (атом N заряжен отрицательно), а для II — ковалентная. Расчеты с деформированными двухцентровыми гибридными орбиталями обнаружили, что связи $\text{X}-\text{H}$ в плоских структурах менее ионные. Для I миним. базис приводит к большему значению барьера инверсии, чем двухэкспонентный. Величины барьеров для I и II согласуются с данными расчетов других авторов.

В. Л. Лебедев

М. П. Ко
за. структура

(+1)



ф. 1981 № 8

NH_3

PH_3

геометрия
молекул,
М. П.



α. 1981. N 16

Оттиск №310

1980

16 Б36. Изучение молекул NH_3 и PH_3 методом валентных связей. MacLagan R. G. A. R. Valence bond studies on NH_3 and PH_3 . «Mol. Phys.», 1980, 41, № 6, 1471—1481 (англ.)

Методом валентных связей выполнены расчеты электронного строения NH_3 и PH_3 в их основных состояниях. Расчеты проведены в двухэкспонентном базисе, а для молекулы аммиака использован также и миним. базис. Длины связей N—H и P—H соответствовали опытным данным и не варьировались. Построены угловые зависимости и определены инверсионные барьеры. Расчеты проведены в различных приближениях: с учетом только ковалентных структур, в приближении полного спаривания, с использованием гибридных двух-



центры орбиталей, учитывающих ионность связей X—H и с учетом всех структур. Вариационный параметр, разделяющий вид гибридных орбиталей оптимизированными функциями полного спаривания, включая ковалентные структуры с различными зарядами на N и P (от -3 до +3) с максим. числом валентных связей. В расчетах с гибридными орбиталями найдено необычное поведение этих орбиталей при изменении валентного угла. Для аммиака наиболее важной структурой найдена структура с N⁻, а для фосфина наиболее важной найдена ковалентная структура. Расчеты с двухцентровыми гибридными орбиталями показали, что связи N—H и P—H в случае пирамидального строения имеют менее ионный характер, чем в случае плоских структур обеих молекул. Для NH₃ миним. барьер приводит к завышенному значению инверсионного барьера, а в двухэкспонентном к несколько заниженному. Для фосфина значения инверсионного барьера сравнимы с данными др. расчетов.

С. Долин

ommux 11310

1980

NH₃

PH₃

Ref. max.
facto.

94: 181075n Valence bond studies on ammonia and phosphine. Maclagan, Robert G. A. R. (Dep. Chem., Univ. Canterbury, Christchurch, N. Z. 1). *Mol. Phys.* 1980, 41(6), 1471-S1 (Eng). Valence bond calcns. were performed on the ground state of NH₃ using a minimal Slater basis set and the ground states of NH₃ and PH₃ using a contracted double-zeta basis set. In calcns. with hybrid orbitals, the hybrid orbitals exhibit nonperfect following behavior as the mol. bends. For NH₃ the most important structure is that in which the N atom carries a neg. charge, whereas for PH₃ it is the covalent structure. Calcns. using distorted 2-center hybrids showed that the N-H and P-H bonds are less ionic in the planar structure. For NH₃, the minimal basis set calcns. give high values for the inversion barrier, whereas the contracted double-zeta basis set leads to low values. Values for the barrier in PH₃ are comparable with other calcd. values.

(+)

⊗

C.A. 1981, 94, N22

NH₃

1980

Михайлов В.К., учр.

Учб. АН СССР Сер. хим.
1980. №1, 186-89.

расебаси.
спектр,
рабети

см. СН₄ - III

ЛНЗ

7 Д134. Теоретическое изучение фотодиссоциации и ридбергизации первого триплетного состояния ($3s^3A_2''$) аммиака. Theoretical studies of photodissociation and rydbergization in the first triplet state ($3s^3A_2''$) of ammonia. Müller Jiri, Canuto Sylvio. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 70, № 2, 236—240 (англ.)

Рассчитаны сечения потенц. поверхностей возбужденных $3s^3A_2''$ и $3s^1A_2''$ состояний молекулы аммиака по координате диссоциации на $H(^2S)$ и $NH_2(^2B_1)$. Применялся метод КВ ОХФ в сжатом базисе гауссовских ф-ций ($9s5p/5s3p$) для азота и ($4s/2s$) для водорода. Для лучшего описания ридберговского характера состояний в базис добавлялись s-ф-ции с малыми значениями экспонент. Расчеты проводились как без учета,

М.И.



Ф. 1980. № 7

1980

XIII - 5627

так и с учетом КВ. В последнем случае строились 1869 конфигураций для ${}^3A_2''$ и 1234 для ${}^1A_2''$ состояний. В согласии с эксперим. результатами рассчитанные диссоциативные кривые имеют энергетич. барьер, меньший для триплетного и больший для синглетного состояний. Путем анализа заселенностей атомных орбиталей азота установлено, что происхождение барьеров обусловлено не квазипересечением рассматриваемых состояний с какими-либо другими состояниями, а так называемой «ридбергизацией» состояний, т. е. непрерывным переходом состояния из ридберговского в валентное при изменении геометрии молекулы. Малая глубина потенц. ямы ${}^3A_2''$ состояния перед барьером объясняет трудности эксперим. наблюдения этого состояния.

Е. П. Смирнов

МНЗ

16 Б43. Теоретическое изучение фотодиссоциации и возбуждения в ридберговское первое триплетное состояние ($3s^3A_2''$) аммиака. Müller J., Canuto S. Theoretical studies of photodissociation and rydbergization in the first triplet state ($3s^3A_2''$) of ammonia. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 70, № 2, 236—240 (англ.)

С помощью расчета ограниченным методом Хартри—Фока (ОМХФ), а также с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) изучена область поверхности потенциальной энергии (ПЭ) состояний ($3s^3A_2''$) и ($3s^1A_2''$) вдоль пути диссоциации на NH_2 (2B_1) и $H(^2S)$. Кривые ПЭ обоих состояний очень близки по форме, с минимумом и максимумом, лежащими в обоих случаях при $\sim 2,0$ и $\sim 2,5$ А, соотв. кривая для состояния $^3A_2''$ лежит ниже, чем для $^1A_2''$. Найдено, что барьер на пути диссоциации обусловлен превращением ридберговского состояния в валентное, т. к. при этом МО $4a_1$, состоящая в области минимума на 74% ($1A_2''$) и 64% ($^3A_2''$) из $3s$ -АО атома N, в области максимума и далее превращается в $1s$ -АО атома H. В расчете с учетом КВ высота барьера значительно меньше, чем в расчете ОМХФ. Полученные результаты позволяют объяснить трудности связанные с эксперим. наблюдением состояния ($3s^3A_2''$).

А. Клягина

(Ei)

X 1980 n 16

1980

XIII - 5627

1980

МНЗ

12 Б217. Матричная изоляция: метод изучения реакционноспособных молекул. ~~Nelander~~ B. Matris-isolering: En metod att studera reaktiva molekyler. «Kem. tidskr.», 1980, 92, № 13, 51—52 (швед.)

Популярная статья. Изложены методич., аппаратурные и прикладные аспекты метода изоляции реакционноспособных и нестабильных хим. частиц в матрицах инертных газов при гелиевых т-рах и их спектроскопич. изучения. В кач-ве иллюстраций приведены взятые из лит-ры ИК-спектры матрично изолированных молекул димина с выраженными изотопными сдвигами, димеров формальдегида, синтезированных в матрице карбонильных комплексов Au. В кач-ве примера наличия в матрице заторможенного вращения молекул приведены ИК-спектры NH_3 при 4 и 20 К. Обсуждены перспективы метода матричной изоляции.

А. Н. Курский

И. К. Скелтер

Х. 1981. N12

NH₃

Cominucen 10134 | 1980

Over J; Over T.

Chemist,
Di

Appl. Phys., 1980, 21,
293 - 306.

1980

NH₃

13 Б744. Потенциальные барьеры внутреннего вращения групп NH₃ в молекулах цис- и транс-изомеров диiodодиаминоплатины. Палкин В. А., Кузина Т. А., Кузьмина Н. Н., Щелоков Р. Н. «Ж. неорганической химии», 1980, 25, № 4, 1029—1035

Выполнен расчет т-рной зависимости теплоемкости цис- и транс-изомеров диiodодиаминоплатины в квазигармонич. приближении. Определены барьеры внутреннего вращения групп NH₃ у этих изомеров: для цис-[Pt(NH₃)₂I₂] V₀=600 кал/моль, для транс-[Pt(NH₃)₂I₂] V₀=300 кал/моль. Установлено правило: у изомерных соединений платины транс-изомеры имеют меньшие барьеры внутреннего вращения атомных групп, чем соотв-щие цис-изомеры. Резюме

Co

в Pt(NH₃)₂I₂51657
AM. 75415

№ 1980 N 13

МНЗ

1980

8 Д376. Ударное уширение линий инверсионного спектра аммиака, уширение собственным газом. Петрова А. И., Черкасов М. Р. «Оптика и спектроскопия», 1980, 48, № 5, 870—877

Рассмотрено самоуширение линий инверсионного спектра аммиака. Выполнены расчеты полуширин линий и параметров кросс-релаксации. Для релаксационных параметров линий (4°K) исследована температурная зависимость. Проведено сравнение с эксперим. данными и расчетами других авторов.

Резюме

уширен.
спектр.
линии

Ф 1980 48

NH_3^{2+}

1980

Polevko S., et al.

Gazz. Chim. Ital. 1980,
110 (9-10), 557-9.

кв. мех.
рас.



см. H_2O^{2+} - III

NH₃

1980

197: 63393d Coriolis, l-type and $\Delta k = \pm 3n$ interactions between the vibrational-rotational energy levels in ammonia, ammonia-D₃ and ammonia-D₃ (nitrogen-15): analysis of the submillimeter wave, diode laser, Fourier transform, and high resolution grating spectra. Papousek, D.; Urban, S.; Spirko, V.; Belov, S. P.; Gershtein, L. I.; Krupnov, A. F.; Maslovskii, A. V.; Devi, V. Malathy; Das, P. P.; et al. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., Prague, Czech.). *Mol. Spectrosc., Main Lect. Natl. Conf., 9th*: 1980, 199-211 (Eng). *Natl. Comm. Spectrosc. Bulg. Acad. Sci.*: Sofia, Bulg. A systematic investigation was carried out of the high, very high, and ultrahigh resolu. vibrational-rotational spectra of NH₃ and its isotopomers. The frequencies of transitions between the ground and ν_2 inversional-rotational levels were obtained. In a least squares fit to approx. 700 extremely precise frequencies, a set of mol. parameters of NH₃, ND₃, and ¹⁵ND₃ were obtained which describe the exptl. data within the accuracy of the high and very high resolu. measurements.

М.А.

кон. справ.

спектр NH₃

состоит из

переходов

С. А. 1982, 97, ⁽⁴⁾ N 8.

ND₃

NH₃

1980

М.П.

⊠
(4) NH₃

19 Б234. Кориолисово, l -типа и $\Delta k = \pm 3n$ взаимодействия между колебательно-вращательными уровнями в $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ и $^{15}\text{ND}_3$: анализ субмиллиметрового, лазерного диодного, фурье-преобразованного и дифракционного высокого разрешения спектров. Papoušek D., Urban Š., Špirko V., Belov S. P., Gerhstein L. I., Krupnov A. F., Maslovskij A. V., Malathy Devi V., Das P. P., Narahari Rao K., Kauppinen J. Coriolis l -type and $\Delta k = \pm 3n$ interactions between the vibrational-rotational energy levels in $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$, and $^{15}\text{ND}_3$: analysis of the submillimeter wave, diode, laser, fourier transform, and high resolution grating spectra. «Mol. Spectrosc. 80: Lect. 9 Nat. Conf., Albena, 29 Sept.—3 Oct., 1980». Sofia, 1980, 199—211 (англ.)

Представлены результаты систематич. исследований колебательно-вращательных спектров различных изотопов аммиака в области частот $18\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с вы-

X. 1982, 19, N 19.

соким, очень высоким и ультравысоким разрешением, выполненным в шести лабораториях четырех стран. При теоретическом анализе экспериментальных данных использован модельный гамильтониан, в котором инверсионное и вращательное движения отделены от колебательного движения, что позволяет рассматривать инверсию, как колебание большой амплитуды. На основе приблизительно 700 частот переходов, измеренных с высокой точностью, определены наборы молекулярных постоянных для $^{14}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ и $^{15}\text{ND}_3$, которые описывают экспериментальные данные в пределах точности измерений. Рассмотрены кориолисовы, l -типа и $\Delta k = \pm 3n$ взаимодействия между колебательно-вращательными уровнями.

С. Н. Мурзин

NH₃

XIII-5621

1980

13: 16196z Far-infrared emissions in ammonia by infrared pumping using a nitrous oxide laser. Redon, M.; Gastaud, C.; Fourier, M. (Lab. Resonance Magn., Univ. Pierre et Marie Curie, 75230 Paris, 05 Fr.). *Infrared Phys.* 1980, 20(2), 93-8 (Eng). The N₂O laser was used as an IR pump in order to obtain far-IR emissions in NH₃. The Stark tuning method enabled the detn. of 30 new emissions using different pumping schemes. All the transitions used were identified in the IR (absorption) and in the far-IR (emission).

И.Р. Емев

Ученый.

CA 1980 93 N 2

КНЗ

XIII-5621

1980

11 Д309. Излучение аммиака в далекой ИК-области, вызванное ИК-возбуждением с использованием N_2O -лазера. Far-infrared emissions in ammonia by infrared pumping using a N_2O laser. Redon M., Gastaud C., Fourrier M. «Infrared Phys.», 1980, 20, № 2, 93—98 (англ.)

ИК-излучение лазера N_2O использовано для возбуждения спектра испускания газообразного аммиака в далекой ИК-области. Аммиак размещался в резонаторе с изменяемой длиной, снабженном штарковскими электродами. Совпадение частот линий поглощения полосы ν_2 аммиака с частотами лазерных линий $P(4) - P(37)$ и $R(4) - R(34)$ полосы $\nu_3 - \nu_1$ N_2O достигалось за счет эффекта Штарка. Длина волны линий излучения NH_3 определялась по длине резонатора с погрешностью в 1%. Зарегистрировано 30 линий излучения NH_3 , приведена таблица длин волн этих линий, проведено их отнесение по типам инверсионных и вращательно-инверсионных переходов. Обсуждены особенности проявления эффекта Штарка в NH_3 . Библ. 13. Н. Ф.

(2i)

Ф.1980/11

1980

МНЗ

9 Д486. Новые линии непрерывного лазерного излучения аммиака в далекой ИК-области, полученные при возбуждении лазером CO_2 с использованием метода Штарковской настройки. New CW FIR laser lines obtained in ammonia pumped by a CO_2 laser, using the Stark tuning method. Redon M., Gastaud C., Fourrier M. «Int. J. Infrared and Millimeter Waves», 1980, 1, № 1, 95—109 (англ.)

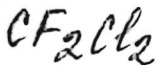
Спектр при
лазерном
возбужде

Исследовано лазерное излучение газообразного аммиака в далекой ИК-области (50—400 мк). Возбуждение осуществлялось методом оптич. накачки с помощью лазера CO_2 непрерывного действия на частотах 29 вращательных линий полос 9,4 мк ($\nu_3-2\nu_2$) и 10,6 мк ($\nu_3-\nu_1$) CO_2 . Совпадение частот линий поглощения аммиака с частотами возбуждающего излучения достигалось применением эффекта Штарка в поглощающем газе. Отмечено, что 21 линия из 43 использованных является «запрещенной» в спектре поглощения NH_3 . Зарегистрирована генерация лазера NH_3 на 57 частотах, соответствующих 31 линии излучения аммиака, 18 из которых впервые наблюдаются при возбуждении лазером CO_2 . Частоты линий с указанием соответствующих переходов приведены в таблице.

Ф. 1981 № 9

Н. Ф.

1980



92: 185600x Evaluation of high-resolution IR spectral data using tunable diode lasers. Restelli, G.; Cappallani, F. (St. Res. Cent., Ispra Establ., 21020 Ispra, Italy). *J. Mol. Struct.* 1980, 60, 13-18 (Eng). The use of semiconductor tunable diode lasers for the anal. of mol. spectra is discussed with special attention to the detn. of accurate spectral parameters. Line identification and band anal., line intensity and line shape measurements are discussed making use of results obtained in this lab. in the anal. of NH_3 IR spectra (ν_2 band); CH_4 (ν_4 band); CF_2Cl_2 (ν_8 band) and $CFCl_3$.

(vi)



(+2)

CA 1980 92 W 222

ЛМЗ

XIV - 9655

1980

ЛМЗ
ЛМЗ
ЛМЗ
ЛМЗ
ЛМЗ

20 Б27. Хартри-фоковский расчет геометрии молекулы аммиака. Rodwell W. R., Radom L. The Hartree—Fock geometry of ammonia. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 3, 2205—2206 (англ.)

Представлены результаты расчета электронного и геометрич. строения молекулы аммиака, выполненного методом Хартри—Фока. В расчете использован базисный набор примитивных ГФ $[13s8p/8s]$ сгруппированный $[8s5p/5s]$ и расширенный за счет двух наборов d -функций на атоме азота с экспонентами 1,50 и 0,35 и двумя наборами p функций на атомах водорода с экспонентами 1,40 и 0,25. Т. обр., всего базис содержал 66 сгруппированных функций. Полученное значение полной энергии на 0,0014 ат. ед. ниже, чем в лучшем до сих пор расчете («J. Chem. Phys.», 1970, 52, 4133). Оптим. значения длины связи N—H и угла NHN равны соотв. 1,887 ат. ед. и $107,7^\circ$ (1,860 для D_{3h} -струк-

молек.
геометр.

М.М.

РАКХ N20

туры). Барьер инверсии — 5,2 ккал/моль. Представлены также результаты расчетов силовых постоянных, дипольного момента, квадрупольных и вторых моментов, градиентов электр. поля на ядрах, плотности заряда на ядрах, компонент тензора диамагнитного экранирования и диамагнитной восприимчивости. Полученные данные сопоставлены с экспериментом и с результатами неэмпирич. расчетов в двухэкспонентном и хартри-фоковском базисах.

С. Долин

NH₃

XIV - 9655

1980

92: 153486n The Hartree-Fock geometry of ammonia. Rodwell, William R.; Radom, Leo (Res. Sch. Chem., Aust. Natl. Univ., Canberra, 2600 Australia). *J. Chem. Phys.* 1980, 72(3), 2205-6 (Eng). The geometry of NH₃ mol. in Hartree-Fock (H-F) limit is discussed. Two earlier basis set calcul. (A. Rauk et al., 1970; R. M. Stevens, 1971), which have become std. for assessing the relative performance of H-F and post H-F methods, differ from what the author proposes as true H-F geometry.

кв. эл.х.
факт

C.A. 1980.92, N18

ЛНЗ

XIV - 9655

1980

9 Д160. Хартри-фоковская геометрия аммиака. The Hartree—Fock geometry of ammonia. Rodwell William R., Radom Leo. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 3, 2205—2206 (англ.)

Методом самосогласованного поля в гауссовом $13s8p/8s$ базисе, сжатым до $8s5p/5s$ базиса, с включением поляризационных $2p$ орбиталей для атома Н и $3d$ орбиталей для атома N рассчитаны параметры равновесной геометрии молекулы NH_3 . Отличие вычисленных равновесных длин связей и углов от экспериментальных составляет $0,013 \text{ \AA}$ и 1° соответственно. Найденный инверсионный барьер $5,2 \text{ ккал/моль}$ также согласуется с эксперим. значением $5,8 \text{ ккал/моль}$.

А. Ф. Шестаков

молекул.
геометрия

Ф 1980 № 9

NH_3

1980

16 Б1127. Термический распад NH_3 в ударных волнах. Roose T. R., Hanson R. K., Kruger C. H. Thermal decomposition of NH_3 in shock waves. «Shock Tubes and Waves. Proc. 12th Int. Symp., Jerusalem, 1979». Jerusalem, 1980, 476 (англ.)

За падающими ударными волнами при t -рах 2200—3450 К и давл. 14—60 КПа в смесях 0,02—0,12% NH_3 в Ar при плотностях $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ исследовался распад NH_3 . Спектроскопич. методами определялось изменение конц-ий NH_3 (3 и 10,5 мкм) NH_2 (5380 А) и NH (3360 А) со временем. Приводятся концентрац. профили NH_2 и NH . После прихода падающей волны происходит линейный рост конц-ии NH_2 со временем, причем $\Delta[\text{NH}_2] = -F \cdot \Delta[\text{NH}_3]$, где F — определяемый кинетич. моделированием фактор. При t -ре 2200 К $F = 0,66$, при 2950 К $F = 0,88$. Анализировалась кинетич. схема процесса. Определены константы скоро-

стей р-ций $\text{NH}_3 + \text{M} \xrightarrow{1} \text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$, $\text{NH}_3 + \text{M} \xrightarrow{2} \text{H} + \text{H}_2 + \text{M}$,
 $k_1 = 2,52 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-47200/T)$ см³/моль·с и $k_2 = 3,4 \cdot 10^6$ см³/моль·с при 2798 К, причем $k_2/k_1 \leq 0,01$.

В. В. Лисянский

термическ.
распад
в уд. волнах

2.1981. N16

NH₃

ОТМУСК 10671

1980

✓ 93: 158418x Microwave inversion spectrum of ammonia (nitrogen-15). Sasada, Hiroyuki (Dep. Phys., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan 113). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(1), 15-20 (Eng). Inversion frequencies of ¹⁵NH₃ in the ground vibrational state were measured to an accuracy of ± 0.01 MHz. The obsd. 115 lines, up to $J = 18$, including 54 new lines, were analyzed with 15-term Costain's exponential expression. The parameters reproduced the obsd. frequencies with a std. deviation of 0.053 MHz. Coupling consts. of higher order vibration-rotation interaction for $K = 3$ and $K = 6$ levels are included in the anal.

u. b. експ.

C.A. 1980, 93, N16

Литтература 1064

1980

ЛНЗ

8 B261. Микроволновый инверсионный спектр $^{15}\text{NH}_3$.
Sasada H. Microwave inversion spectrum of $^{15}\text{NH}_3$.
«J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 15—20 (англ.)

На стандартном штарковском МВ-спектрометре измерен в области частот 8—45 ГГц с точностью $\pm 0,01$ МГц инверсионный спектр аммиака $^{15}\text{NH}_3$ в основном колебательном состоянии. Измерения выполнены для линий с коэф. поглощения больше чем 10^{-8} см $^{-1}$. Всего идентифицировано 115 МВ-линий, из к-рых 54 измерены впервые. Эксперим. частоты линий сопоставлены с расчетными частотами при использовании полиномиального (П) и экспоненциального (Э) представления зависимости инверсионных частот от квантовых чисел J и K с 15 и 21 параметрами. Стандартное отклонение частот для П и Э, соотв., равны в случае использования 15 параметров 1,28 и 0,053 МГц и в случае использования 21 параметра 0,103 и 0,041 МГц. При расчете частот линий $K=3$ и $K=6$ учитывали влияние колебательно-вращательных взаимодействий высших порядков. Достигнутая точность определения частот сравнима с полученной ранее для $^{14}\text{NH}_3$ (Poynter R. L., Kakar R. K. «Astrophys. J. Suppl.», 1975, 29, 87).

М. П.

X. 1981 N 8

С. Н. Мурзин

оттиск 10671 1980

МН₃

4 Д414. Микроволновый инверсионный спектр молекулы $^{15}\text{NH}_3$. Microwave inversion spectrum of $^{15}\text{NH}_3$. Sasada Hiroyuki. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 15—20 (англ.)

В диапазоне 8—45 Гц исследован микроволн. спектр молекулы $^{15}\text{NH}_3$. Идентифицированы линии 115 инверсионных переходов с $\Delta J = \Delta K = 0$ и $J \leq 18$ в основном колебательном состоянии. Теоретич. анализ спектра выполнен с использованием ф-ции $\nu_i(J, K) = \nu_0 \exp[-E(J, K)]$ и с учетом K -удвоения уровней с $K=3$ и 6 [$E(J, K)$ -полином по четным степеням J и K]. Определены значения 15 параметров в $E(J, K)$ и трех параметров K -удвоения.

М. Р. Алиев

М. П.

Ф. 1981 № 4

МНЗ

1) 10 Б249. Исследование молекулярной релаксации по переходным когерентным процессам в инфракрасной и микроволновой областях спектра. Shimizu T., Morita N., Kasuga T., Sasada H., Matsushima F., Konishi N. Studies of molecular relaxation by infrared and microwave coherent transients. «Appl. Phys.», 1980, 21, № 1, 29—34 (англ.)

Для исследования переходных когер. процессов в ИК- и МВ-спектрах молекул применены новые методы, позволяющие наблюдать релаксационные характеристики на спектральных переходах с малым эффектом Штарка. В случае метода переключения частоты трудности, связанные с частотной нестабильностью, устранены использованием модуляционной техники. В случае метода переключения мощности трудности, связанные с насыщением детектора, устранены использованием постоянного МВ/сигнала в противофазе к детектируемому полю. Описанные методы применены к исследованию переходных процессов в МВ-спектрах NH_3 , H_2O , OCS и O_2 . При использовании ИК-лазера определены постоянные релаксации в ν_2 возбужденном состоянии аммиака.

С. Н. Мурзин

м. в. спектр.

(43)

27.10.80. N10

Оттиски 9056

1980

ЛНЗ

116.04. Инфракрасная штарковская лазерная спектроскопия аммиака. Shimoda K., Ueda Y., Iwahori J. Infrared laser stark spectroscopy of ammonia. «Appl. Phys.», 1980, 21, № 2, 181—189 (англ.)

С помощью лазерного штарковского спектрометра исследованы ИК-спектры $^{14}\text{NH}_3$ (I), $^{15}\text{NH}_3$ (II) и $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ (III) в интервале 9—11 мкм. С помощью лазеров на CO_2 и N_2O получены уточненные значения молек. констант I и менее точные значения для II и III. Используя около 100 линий лазера на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и 80 линий лазера на N_2O наблюдали в штарковском поле почти 2000 полос, принадлежащих I и II. Почти все наблю-

даемые полосы отнесены к R и Q ветвям полосы ν_2 .
Б. Н. Тарасевич

и.к. спектр

2.1980.111

NH_3

Summell 9 FEB 1980

92: 138126b Infrared laser Stark spectroscopy of ammonia. Shimoda, K.; Ueda, Y.; Iwahori, J. (Dep. Phys., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan 113). *Appl. Phys.* 1980, 21(2), 181-9 (Eng). Refined values for mol. consts. of $^{14}\text{NH}_3$ and less precise values for those of $^{15}\text{NH}_3$ and $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ were obtained by laser Stark spectroscopy.

(u, n)

C.A. 1980.92, N16

МНЗ

Ситтисен 9066 1980

6 Д352. ИК-лазерная штарковская спектроскопия аммиака. Infrared laser Stark spectroscopy of ammonia. Shimoda K., Ueda Y., Iwahori J. «Appl. Phys.», 1980, 21, № 2, 181—189 (англ.)

Методом лазерной штарковской спектроскопии с использованием лазеров на CO_2 и N_2O зарегистрированы ~2000 линий $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$, а также 218 линий $^{14}\text{NH}_2\text{D}$. По положению ~~линий~~ линий методом наименьших квадратов рассчитан набор молекулярных постоянных $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ в основном состоянии и в состоянии ν_2 . С привлечением данных о микроволн. спектре $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ в основном состоянии найдены предварительные значения вращательных постоянных, постоянных инверсионного расщепления и дипольных моментов $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ в основном состоянии и в состоянии ν_2 . Библ. 23. Н. Ф.

М. П.

Ф 1980 № 6

papers E: (H_2CO , ~~H_2O~~ , NH_3 , CH_4 , C_2H_6)
Singh A.N., Prasad R.S., XI-6295
Chem. Phys., 1980, 49, v2, 267-277 (curr)

molecular Rydberg $S \leftarrow S$ and $T \leftarrow S$
transitions in water, ammonia
formaldehyde and n-alkanes.

Phy. Rev. Lett., 1980, 44, 105

10 (9)

Оттиск 9619

1980

МНЗ

18 Б264. Новые микроволновые линии инверсионного спектра $^{14}\text{NH}_3$ в основном состоянии. Sinha V. L., Smith P. D. P. New microwave inversion lines of $^{14}\text{NH}_3$ in the ground state. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 1, 231—232 (англ.)

Измерены в области спектра от 5 до 13 Гц частоты 15 новых линий инверсионного спектра $^{14}\text{NH}_3$ в основном колебательном состоянии. Из-за низкой интенсивности линий измерения проводили при $t = 8-90^\circ$. Точность измеренных частот $\pm 0,03$ Мгц. Частоты переходов могут быть вычислены с точностью $\pm 0,14$ Мгц при помощи эмпирич. ф-лы Янга — Янга (L. D. G. Young, A. T. Young, «J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer», 1978, 20, 533). По эффекту Штарка определена величина среднего дипольного момента $^{14}\text{NH}_3$ в основном колебательном состоянии $\mu = 1,473(4)D$, к-рая хорошо согласуется со значениями дипольного момента $^{14}\text{NH}_3$, полученными др. методами или при использовании др. МВ-переходов.
С. Н. Мурзин

Д. И. М. И.

5195 - 111X

© 1980 N 18

МНЗ

Итмсец 9619

1980

XIII - 5614

11 Д337. Новые микроволновые линии в инверсионном спектре $^{14}\text{NH}_3$ в основном состоянии. New microwave inversion lines of $^{14}\text{NH}_3$ in the ground state. Sinha B. V., Smith P. D. P. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 1. 231—232 (англ.)

(Di)

Ф. 1980 N 11

Summer 9619

1980

NH_3

92: 137986v New microwave inversion lines of ammonia (nitrogen-14) in the ground state. Sinha, R. V.; Smith, P. D. P. (Dep. Phys., Mem. Univ. Newfoundland, St. John's, NF Can. A1B 3X7). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 80(1), 231-2 (Eng). Fifteen new microwave inversion lines are reported for NH_3 in the ground state in the *J*- and *X*-band frequency ranges. Although these lines are not observable at room temp., due to their low absorption coeffs., by raising the temp. of the gas, the rotational levels corresponding to these lines can be reasonably populated, thereby enabling one to observe their relatively weak lines. By heating the gas to 80-90° it was possible to observe, measure, and assign the lines. The av. dipole moment for $^{14}\text{NH}_3$ in the ground state from the Stark shift measurements is 1.473 ± 0.004 D.

M. S. Chakrabarty

XIII - 5614

C.A. 1980.92, N16

NH₃

Commen 10384 | 1980

Stoll H., et al.

Ref. ex.
factor

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

NH_3^+

1980

Thomas C.-A, et al.

J. Magn. Reson. 1980, 37(2),

coll. no. 1.

223-9.



coll. NH_2 - III

Оттиск 11206

1980

МНЗ

и др

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

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

Кв. мех.
расчет

а. 1981. N 12

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

NH₃ (Di, un) XIII-5614 1980

Sinha V.L., Smith P.D.P.,

J. mol. Spectrosc., 1980, 80, vi,

231-232 (a.u.)

New microwave inversion lines of
NH₃ on the ground state.

Pu Xun, 1980, 185264

LO

(9)

1980

NH_3

Tse John S.

J. Chem. Phys. 1980, 73, 16
3015-7

кб. макс.
проект

см. CH₄-III

1980

NH₃

3 Б48. Применение поляризационной модели к молекуле аммиака. Turner P., David C. W. Polarization model applied to ammonia. «179th ACS Nat. Meet. Houston, Tex., 1980. Abstr. Pap.» Washington, D. C., s. a., 183 (англ.)

Цо, геометр,
структура,
ε_i

Проведено теор. рассмотрение молекулы аммиака и ионов типа N_iH_i^{+/-} в рамках поляризационной модели. Калибровка расчетных параметров проводилась с использованием данных по дип. моменту, производным дипольного момента, сродства к протону и силовым постоянным молекулы аммиака. Получены оценки барьера инверсии, геометрич. структуры и энергии димерной молекулы аммиака, энергии перехода из изогнутой в линейную структуру иона NH₂⁻ и ряд др. данных.

Резюме

⊗
(+1)



X. 1982, 19, N3.

МНЗ

1980

8 Д354. Кориолисовы и l -типа взаимодействия для состояний ν_2 , $2\nu_2$ и ν_4 NH_3 . Coriolis and l -type Interactions in the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 states of $^{14}\text{NH}_3$. Urban Š., Špirko V., Papoušek D., McDowell Robin S., Nereson Norris G., Belov S. P., Gershstein L. I., Maslovskij A. V., Krupnov A. F., Curtis John, Rao K. Narahari. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 455—495 (англ.)

М.П.

Получены спектры ИК-поглощения газообразного аммиака в средней ИК-области с разрешением $0,03$ — $0,06$ см^{-1} с помощью спектрометра высокого разрешения с дифракционной решеткой и отдельных участков спектра с разрешением 10^{-4} см^{-1} с диодным лазером, а также в длинноволн. области 23 — 37 см^{-1} методами микроволн. спектроскопии. Наблюденные в средней области линии отнесены к колебательно-вращательным

XIII-5613

Ф 1980 N 8

переходам в полосах ν_2 , $2\nu_2$ и ν_4 , а в далекой — к инверсионным и вращательно-инверсионным переходам NH_3 в основном и возбужденном колебательном состоянии ν_2 . Приведены спектры и обширные таблицы частот наблюдаемых линий. Интерпретация данных выполнена с помощью колебательно-вращательно-инверсионного гамильтониана с учетом взаимодействий l -типа и кориолисовых между состояниями ν_2 , ν_4 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ и $3\nu_2$, который использован для определения эффективных молекулярных параметров молекулы NH_3 с симметрией D_{3h} . Эти параметры определены по эксперим. данным и позволяют предсказывать частоты линий. Библ. 33.

М. Т.

МНЗ

15 Б172. Взаимодействие Кориолиса и l -типа в ν_2 , $2\nu_2$ и ν_4 состояниях $^{14}\text{NH}_3$. Urban S., Spirko V., Papoušek D., McDowell R. S., Nereson N. G., Belov S. P., Gershstein L. I., Maslovskij A. V., Krupnov A. F., Curtis J., Rao K. N. Coriolis and l -type interactions in the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 states of $^{14}\text{NH}_3$. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 79, № 2, 455—495 (англ.)

С помощью вакуумного дифракц. и лазерного диодного спектрометров измерены ИК-спектры с высоким разрешением в области ν_2 , $2\nu_2$ и ν_3 полос $^{14}\text{NH}_3$ (I). Для проведения измерений спектров I в области 700—1100 Гц с микроволновой точностью использован спектрометр субмиллиметрового диапазона с акустич. детектором. Определены частоты чисто инверсионных и инверсионно-вращательных переходов в возбужденном

МН.

1980

5195 - 11X

2 1980 N 15

ν_2 состоянии I. Для более точной параметризации энергетич. уровней I использован колебательно-инверсионно-вращательный гамильтониан (Spirko V., Stone I. M. R., Parousek D., «J. Mol. spectrosc.», 1976, 60, 159). Усовершенствованным методом комбинации разностей рассчитаны значения вращательных и центробежных констант I. Проанализировано кориолисово взаимодействие и взаимодействие l — типа между ν_2 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ и $3\nu_2$ состояниями I. Теор. значения параметров полос воспроизводят частоты наблюдаемых переходов в пределах эксперим. точности. Н. Н. Морозов

XIII-5613

1980

NH₃

VIBRATION

92:155291a Coriolis and *l*-type interactions in the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 states of ammonia (nitrogen-14). Urban, S.; Spirko, V.; Papousek, D.; McDowell, Robin S.; Nereson, Norris G.; Belov, S. P.; Gershstein, L. I.; Maslovskij, A. V.; Krupaov, A. F. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., 16000 Prague, 6 Czech.). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 79(2), 455-95 (Eng). High-resoln IR spectra were remeasured for the ν_2 , $2\nu_2$, and ν_4 bands of ¹⁴NH₃ using a vacuum grating IR spectrometer and a diode laser spectrometer. Far-IR spectra of ¹⁴NH₃ were measured with microwave accuracy in the 700-1100 GHz region by employing a sub-mm wave spectrometer (RAD) with acoustic detection. The pure inversion and inversion-rotation transition frequencies in the ν_2 excited state of ¹⁴NH₃ were detd. for the 1st time. The vibration-inversion-rotation Hamiltonian of ¹⁴NH₃ was used for a precise parameterization of the energy levels of ¹⁴NH₃. The ground state rotational and centrifugal consts. of ¹⁴NH₃ were detd. by using a modified method of combination differences. Coriolis and *l*-type interactions between ν_2 , ν_4 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, and $3\nu_2$ states were analyzed and the band parameters were obtained which reproduce the transition frequencies within the accuracy of the exptl. data.

(2i)

C.A. 1980.92, N18

ERRATUM

Volume 79, No. 2, February (1980), in the article "Coriolis and *l*-Type Interactions in the v_2 , $2v_2$, and v_4 States of $^{14}\text{NH}_3$," by S. Urban *et al.*, pp. 455-495;

The value of $[^{(a)}D_K^o - ^{(a)}D_K^o]$ in Table V should be considered with the negative sign. The value of '*B*' in Table VII should be 10.44847 ± 0.00003 .

NH₃

1980

Urban, Miroslav, et al.

J. Chem Phys. 1980, 72, N5
3378-3385

исследования
методом
корреляции
вращательных
спектров

all H₂O f II

1980

NH_3
(A^-)

Wight Ch. A., et al.,
J. Phys. Chem., 1980, 84
(20), 2503-6.

(all. HNCO; III)

ИИЗ

И. К. Скелер
И. И. Де

2. 1981. № 16

Оттиск 11280

1980

16 Б291. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения азотоводородной кислоты: измерение основной полосы ν_3 перестраиваемым диодным лазером. Yamada K., Takami M. High-resolution infrared spectrum of hydrazoic acid: the ν_3 fundamental by a tunable diode laser. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 2, 431—446 (англ.)

Измерен ИК-спектр поглощения полосы ν_3 молекулы HNHN вблизи 1200 см^{-1} с помощью перестраиваемого диодного лазера с разрешением, ограниченным доплеровским уширением. Использован метод штарковской модуляции для подтверждения проведенной ранее идентификации спектра, полученного с помощью фурье-спектрометра. Наблюдены переходы a -типа aR_K для $K=0-4$, aP_K для $K=0-5$ и aQ_K для $K=2-5$ полосы ν_3 HNHN . Переходы b -типа не наблюдаются, несмотря на то, что они разрешены по симметрии. Определены значения для эффективных вращательной B и центробежной D постоянных для каждой подполосы. Исходя из полученных данных предсказаны частоты b -типа bP_0 переходов. Экспериментально установлены зависимости начала подполос и эффективных постоянных B и D от вращательного квантового числа K и дана их интерпретация. В. М. Михайлов

NH₃

1980

(7) Zeiss G. D. et al
J. Electron. Spectrosc.
and Relat. Phenom.
1980, 18, ~~N 44~~, 279-94

●
CM HNCO ; III

NH₃

1980

Зюбин А.С., Чаркин О.П.

кв. мех.
раств

Ис. структур. землш,
1980, 27 (3), 3-8.

● (см. Lit., III)