

1984

LiH

1984

10 Д132. Высшие возбужденные состояния дипольно-связанных анионов полярных двухатомных молекул. High excited states of dipole-bound anions of polar diatomic molecules. Adamowicz L., McCullough E. A. Jr. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 107, № 1, 72—76 (англ.)

С помощью численных расчетов ограниченным методом Хартри—Фока в слэтеровском базисе с учетом поляризац. и диффузных ф-ций в рамках теоремы Купманса рассчитаны энергии связи, длины связей, дипольные моменты для анионов LiH, FH, LiF, LiCl, NaF и MgO в высших возбужденных состояниях. В ряде случаев энергии связи оказались очень малы ($5 \cdot 10^{-8}$ эВ для пятого возбужденного состояния MgO^-). Показано, что для второго возбужденного состояния LiF^- должно наблюдаться резкое нарушение приближения Борна—Оппенгеймера.

В. Л.

М.А., До;

ф. 1984, 18, N 10

Lit

(om. 20 350)

1984

Adamowicz L.,

Bartlett R. J.

meoeeu.

paeeu.

Int. J. Quant. Chem.,

1984, 26, 213 - 221.

LiM

1984

3 Д96. Расширенные базисные наборы плавающих сферических гауссовых орбиталей для молекул. Базисы ПСГО для использования в расчетах электронной структуры с учетом корреляции на продвинутом уровне. Extended floating spherical Gaussian basis sets for molecules. FSGO basis for use in advanced correlated calculations of electronic structures. Adamowicz Ludwik, Bartlett Rodney J. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 110, № 4, 365—368 (англ.)

Описана процедура оптимизации базисных наборов для молекулярных расчетов путем минимизации суммы предложенных ранее авторами приближенных функционалов хартри-фоковской энергии («Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, 167) и корреляционной энергии во втором порядке теории возмущений («Chem. Phys. Lett.», 1981, 110, 361). Эта процедура не требует расчета никаких молекулярных интегралов, кроме инте-

расчет

(H) X

ф. 1985, 18, № 3

● H₂O

гравов перекрывания ф-ций пробного базиса и некоторого заранее зафиксированного заведомо достаточно полного базиса. С ее помощью были построены наборы плавающих сферических гауссовых орбиталей (ПСГО) для молекул LiH и H₂O. Качество полученных базисов исследовано в рамках приближений ССП и связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений.

А. В. Зайцевский

LiH

1984

3 Б1005. Расширенные базисные наборы плавающих сферических гауссовых функций для молекул. Базисы ПСГФ для использования в расчетах электронной структуры с учетом корреляции. Extended floating spherical Gaussian basis sets for molecules. FSGO basis for use in advanced correlated calculations of electronic structures. Adamowicz Ludwik, Bartlett Rodney J. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 110, № 4, 365—368 (англ.)

М. Н., & i



Предложен общий метод построения таких базисных наборов простой структуры и ограниченной размерности, к-рые позволяют наилучшим образом воспроизводить результаты расчетов энергии молекулы в расширенном базисе с учетом корреляции. В исходном расширенном базисе проводится расчет методом ССП и параметры нового меньшего базисного набора оптимизируются так, чтобы одновременно воспроизвести занятые хартри-фоковские орбитали и корреляц. поправки второго порядка многочастичной теории возмущений. Метод обобщает предложенные ранее авторами оптимизации базисов (см. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, 167 и пред. реф.). Указан вид функционала, миними-

X. 1985, 19, N3

зация к-рого позволяет решить поставленную задачу. В процессе оптимизации базиса необходимо вычислять лишь интегралы перекрывания между исходными и оптимизируемыми функциями. Проведены тестовые расчеты для молекул LiH и H_2O . Исходные базисы содержали 36 и 56 декартовых гауссовых функций для LiH и H_2O соотв. Оптимизированы параметры базисов, содержащих 25 и 38 плавающих сферич. гауссовых функций (ПСГФ). Корреляц. энергия рассчитана методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений. Использование полученных базисов ПСГФ завышает энергию по сравнению с исходными базисами для LiH и H_2O на 0,003 и 0,1 ат.ед. на хартри-фоковском уровне и на 0,007 и 0,15 ат.ед. соотв. при учете корреляции. А. А. Сафонов

LiH

1984

4 Б1020. Схема ССП с затратами времени, пропорциональными N^2 . N^2 -Time-dependent SCF scheme. Adamowicz Ludwik, McCullough E. A., Jr. «Int. J. Quantum Chem.», 1984, 26, № 3, 373—381 (англ.)

теор. расчёт

Предложен алгоритм для неэмпирич. расчетов двух-атомных молекул методом ССП, требующий затрат вычислит. времени, пропорциональных квадрату числа базисных ф-ций (а не 4-й степени, как в общепринятых алгоритмах). Алгоритм основан на представлении как базисных ф-ций, так и МО в виде разл. по парц. волнам, что позволяет вычислить существенную часть вкладов в матричные элементы фокиана вне цикла ССП. Кроме того, подобный подход позволяет использовать в кач-ве стартовых МО итерацион. процедуры их разл. по базису др. размерности. Кратко обсуждены возможности распространения данного алгоритма на многоатомные молекулы. В кач-ве иллюстрации приведены результаты расчетов энергии молекулы LiH.

(H) ~~И~~

А. В. Немухин

X. 1985, 19, N 4

Расчет двухатомных молекул

LiH

1984

3 Д87. Схема СПС, зависящая от времени как N^2 . N^2 -time-dependent SCF scheme. Adamowicz Ludwik, McCullough E. A. Jr. «Int. J. Quantum Chem.», 1984, 26, № 3, 373—381 (англ.)

Предложена новая расчетная схема процедуры самосогласования (СПС), в которой матричные элементы кулоновского и обменного операторов непосредственно конструируются на каждой итерации. Следствием этого является то, что расчетное время процедуры СПС становится пропорциональным квадрату размера N базисного набора ф-ций в отличие от пропорциональности его N^4 для обычной схемы СПС. В качестве иллюстрации выполнен расчет молекулы LiH в базе слэтеровских функций.

В. В. Россихин

расчет

ср. 1985, 18, N3

LiH

1984

10 Д131. О возможностях малых гауссовых базисов при расчетах энергии молекул. Апрасюхин А. И., Глушков В. Н., Карлийчук В. И., Цауне А. Я. «Теор. и эксперим. химия», 1984, 20, № 1, 84—86

Приведены результаты минимизации энергии основного состояния ряда двухатомных многоэлектронных молекул по нелинейным параметрам гауссового базиса, а также отмечены особенности структуры функционала энергии в пространстве нелинейных параметров. Расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1022. Результаты расчета энергии основного состояния молекул LiH и BH близки к соответствующим хартри-фоковским пределам, а для LiH по точности превосходят известные результаты в гауссовых базисах.

И. П. Я.

расчет И. П. Я.

ср. 1984, 18, 110

(11) 11

LiH

1984

Ceperley D. M.,
Alder B. J.

meop.
pacrim.

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 12, Pt 2, 5833 -
5844.

(see H₃ ; III)

LiH

1984

100: 145229z Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basic set. Dovesi, R.; Ermondi, C.; Ferrero, E.; Pisani, C.; Roetti, C. (Inst. Theor. Chem., Univ. Torino, I-10125 Turin, Italy). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1984, 29(6), 3591-600 (Eng). Cryst. LiH is studied at a LCAO-Hartree-Fock level of approxn. with the use of two basis sets: a minimal basis set comprising a single STO per atom (minimal closed-shell model), and an extended set comprising 11 independent *s*- and *p*-type AO's per unit cell (extended-basis-set model). The problem of an adequate treatment of long-range Coulomb interactions (which is of great importance with polarizable ionic systems) is solved by including a Madelung potential in the Fock operator. Cohesive energy, bulk modulus, band structure, x-ray structure factors, and electron-momentum distribution data are calcd. and discussed. The agreement with expt. is in general very good with the extended-basis-set model. The present study confirms the essentially ionic nature of LiH.

(neop. pacrem)

c.A. 1984, 100, N 18

LiH

1984

7 Д42. Обобщение теории атомов в молекулах с включением независимых масштабных преобразований для внутренних и внешних оболочек. Generalization of atoms-in-molecules theory to include independent scaling of inner and outer shells. Ellison Frank O., Chen Cheng: «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 12, Pt2, 5855—5863 (англ.)

Теория атомов в молекулах с масштабным преобразованием (МАВМ) необходима для получения свойств векторов двухатомных фрагментов и применяется для представления кривых потенц. энергии двухатомных фрагментов. Эта теория использована для разработки метода двухатомных фрагментов в молекулах с масштабным преобразованием (МДВМ), в котором обычно не приняты независимые масштабные преобразования внутренних и валентных оболочек. Предложен новый вариант метода МДВМ, в котором атомные свойства ф-ции разделены на компоненты внутренних оболочек и внешних оболочек. Эти компонентные ф-ции определены как решения двух ур-ний свойств.

Кривые потенц.
энергии, до

□ (45)

фр. 1985, 18, N 7 LiH⁺, BeH, BeH⁺, Li₂, Li₂⁺

значений; гамильтонианы этих ур-ний использованы для определения полного атомного гамильтониана. Показано, что гамильтонианы компонент, найденные т. обр., содержат ф-ции потенц. энергии, которые являются приблизительно однородными ф-циями степени минус один, т. е. кулоновского типа. Т. обр., собств. ф-ции внутренних оболочек и внешних оболочек можно независимо масштабно преобразовать с использованием методов, которые являются обобщением стандартного метода МАВМ. Проведены предварительные исследования молекул LiH , BeH , Li_2 и их положит. ионов. Получены значения энергий диссоциации с точностью не хуже 7 ккал/моль. Резюме

и
Р.
ОГИ

LiH

(От 20655) 1984

10 Б1019. Точный вариационный расчет волновой функции для гидрида лития. An accurate variational wave function for lithium hydride. Handy N. C., Harrison R. J., Knowles P. J., Schaefer H. F. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 21, 4852—4854 (англ.).

Проведен вариационно-конфигурац. неэмпирич. расчет энергии LiH, с использованием 168 базисных гауссовых функций. Получено значение энергии —8,0600 хартри (точное значение равно —8,0705). Проведено сравнение с результатами квантовых расчетов методом Монте-Карло.

Резюме

расчет E

х. 1985, 19, № 10

LiH

1010. 20655 1984.
4 Д87. Точная вариационная волновая функция
гидрида лития. An accurate variational wave function
for lithium hydride. Handy N. C., Harrison R. J.,
Knowles P. J., Schaefer H. F. «J. Phys.
Chem.», 1984, 88, № 21, 4852—4854 (англ.)

Описан прецизионный расчет электронной волн. ф-ции
основного состояния молекулы LiH при равновесном
(3,015 а. е.) межъядерном расстоянии методом конфи-
гурац. взаимодействия (КВ) с учетом одно- и двукрат-
ных возбуждений нескольких исходных конфигураций.
В орбитальный базис было включено 168 гауссовых
ф-ций (Li 11s11p8d3f1g/H 10s5p3d2f). МО для построе-
ния конфигураций были получены полным многоконфи-
гурац. методом ССП в активном пространстве. Задача
КВ решена с использованием графич. техники унитарной
группы; число конфигураций, включенных в вековое-
ур-ние, составило 132015. Полученное значение энергии
LiH (—8,0690 а. е.) является лучшей из опубликован-
ных варианц. оценок точной величины (—8,0705 а. е.).

расчет М.П.,
Е

Ф. 1985, 18, № 4

LiH

Om. 20655

1984

101: 157911z An accurate variational wave function for lithium hydride. Handy, N. C.; Harrison, R. J.; Knowles, P. J.; Schaefer, H. F., III (Chem. Lab., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). *J. Phys. Chem.* 1984, 88(21), 4852-4 (Eng). Std. ab initio variational CI methods, with Gaussian basis sets, were used to obtain the best variational energy to date for LiH. Using 168 basis functions, an energy of -8.0690 hartree was obtained compared with the exact value of -8.0705 hartree. This calcn. is compared with recent quantum Monte Carlo calcns.

ab initio
parcm

e.A.1984, 101, N 18

LiH

1984

Jezioriski Bogumil,
Monkhorst Hendrik J.,
et al.

раствор

J. Chem. Phys., 1984,
81, N 1, 368-388.

●
(сер. He; III)

LiH

от 19142

1984

10 Д64. Исследование потенциальных кривых методами типа НХФ. VI. Спин-расширенный метод Хартри—Фока. Study of potential curves by UHF-type methods. VI. Spin-extended Hartree—Fock method. Klimo Villiam, Tiño Josef. «Int. J. Quantum Chem.», 1984, 25, № 4, 733—742 (англ.)

Описана улучшенная процедура расчета в рамках спин-расширенного метода Хартри—Фока. Обсуждены особенности потенциальных кривых для диссоциации LiH, BeH и Li₂. Полученные результаты сопоставлены с данными расчетов по теории возмущений и методом конфигурационного взаимодействия в таком же базисе. Ч. V. «Mol. Phys.», 1982, 46, 541. Библ. 34. Резюме

потенц. кривые

(+2) 

ср. 1984, 18, N 10

LiH

от. 19142

1984

17 Б1042. Исследование потенциальных кривых методами типа НХФ. VI. Расширенный по спину метод Хартри—Фока. Study of potential curves by UHF-type methods. VI. Spin-extended Hartree-Fock method. Klimo Villiam, Tiño Josef. Int. J. Quantum Chem., 1984, 25, № 4, 733—742 (англ.)

Описан улучшенный алгоритм расчета энергии расширенным по спину методом Хартри—Фока (РХФ). Вычислены потенциальные кривые основного состояния молекул LiH, BeH и Li₂, и результаты сопоставлены с соотв. кривыми, рассчитанными ограниченным (ОХФ) и неограниченным (НХФ) методами Хартри—Фока, а также по теории возмущений (ТВ) Мёллера—Плессета и в приближении конфигурац. взаимодействия. Использован станд. миним. базис, дополненный 6 гауссовыми функциями 3s1p, центрированными посередине между ядрами. Отмечено, что переход от ОХФ к РХФ позволяет не

расчет
потенц.
кривых

(+2) ☒

х. 1984, 19, N 17

только добиться правильного описания области диссоциации, но и существенно исправить (даже по сравнению с НХФ) проведение кривой в области межъядерных расстояний от равновесного до диссоциац. предела. Найдено, что вблизи равновесного расстояния метод РХФ позволяет учесть только малую долю корреляц. энергии. Относит. расположение потенциальных кривых НХФ, РХФ и ТВ оказалось различным для рассмотренных молекул.

А. В. Немухин

LiH

Om. 19142

1984

101: 12333c Study of potential curves by UHF-type methods. VI. Spin-extended Hartree-Fock method. Klimo, Villiam; Tino, Josef (Polym. Inst., Slovak Acad. Sci., CS-842 36 Bratislava, Czech.). *Int. J. Quantum Chem.* 1984, 25(4), 733-42 (Eng). An improved computational algorithm for the spin-extended Hartree-Fock (EHF) method is presented. The main features of the EHF potential curves for the dissocn. of the LiH, BeH, and Li₂ mols. are discussed. The results are compared with curves calcd. by using perturbation or CI methods with the same basis set.

номери.

книжки

(+2) ☒

C.A. 1984, 101, N2

LiH

(Om. 18834)

1984

100: 180304s Two-dimensional fully numerical MC SCF calculations on molecular hydrogen and lithium hydride: the dipole moment of lithium hydride. Laaksonen, Leif; Sundholm, Dage; Pyykko, Pekka (Dep. Phys. Chem., Abo Akad., 20500 Abo, Finland). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 105(6), 573-6 (Eng). A multiconfiguration version of the two-dimensional, fully numerical Hartree-Fock method is presented and applied to H_2 and LiH. In combination with complete active space SCF LCAO results, a dipole moment of 2.310(4) au is obtained for $LiH(v = 0, J = 1)$ (expt).

М, меоп.
пачет

⊗(+) H_2 (меоп. пачет) ●

C. A. 1984, 100, N 2.2.

LiH

1984

McCullough By Edward A.
Jr., Morrison John, et al.

meop.
pacrim
et. n.,
E;
Faraday Symp. Chem. Soc.
1984, N 19: Symp. Mol. Elec-
tron. Struct. Calc. Meth.
and Appl. Cambridge, 12-
13 Dec., 1984, 165-173.
(Cu. H₂; III)

LiH

1984

2 Д45. Могут ли методы Монте-Карло достичь химической точности? Can Monte Carlo methods achieve chemical accuracy? Moskowitz Jules W., Schmidt K. E. «Monte Carlo Meth. Quant. Probl. Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Paris, Nov. 30—Dec. 3, 1982». Dordrecht e. a., 1984, 59—70 (англ.)

Методом ф-ций Грина вычислена кривая потенц. энергии основного состояния молекулы LiH. Ур-ние для ф-ции Грина записано в диффузионном виде и решается методом Монте-Карло, причем ф-ция Грина нулевого приближения $G_0(R_1, R_0)$ сосредоточена в сферич. области вокруг начальной конфигурации R_0 . Единственная аппроксимация при расчете — сохранение узловой структуры пробной волн. ф-ции. Выяснено, что метод позволяет учесть практически 100% корреляционной энергии молекулы.

А. Воронин

Кривая
потенц.
энергии

ф. 1985, 18, №2.

LilH

1984

/ 101: 158072p Can Monte Carlo methods achieve chemical accuracy? Moskowitz, Jules W.; Schmidt, K. E. (Dep. Chem., New York Univ., New York, NY 10003 USA). NATO ASI Ser., Ser. C 1984, 125(Monte Carlo Methods Quantum Probl.), 59-70 (Engl). The potential energy of the LilH mol. was calcd. by using the Green-function Monte-Carlo method subject only to the fixed-node approxn. The short-time approxn. was eliminated, and the results were strictly variational within the limits of statistical error. Essentially 100% of the correlation energy was obtained.

no mexus. kub.
meop. faciem

c.A. 1984, 101, N18

LiH

1984

13 Б1011. Приближенное вычисление матричных элементов кулоновского и обменного операторов для основных электронов атомов от Li до Ar. Approximate calculation of the matrix elements of Coulomb and exchange operators for the «core» electrons of the atoms Li through Ar. Montagnani Raffaele, Salvetti Oriano. «Theor. chim. acta», 1984, 64, № 5, 371—381 (англ.)

Предложены выражения, аппроксимирующие кулоновский (J_c) и обменный (K_c) операторы K- и L-оболочек для проведения молек. расчетов в приближении эффективного основного псевдопотенциала (ЭОП) в базисе гауссовых орбиталей. Приведены оптимизированные параметры этих выражений для атомов от Li до Ar. Сопоставлены вычисленные в предложенном

расчет
потенц. яв.

(+2) 10

х. 1984, 19, N 13

приближении и методом ССП значения интегралов $\langle \varphi | J_c | \varphi \rangle$ и $\langle \varphi | K_c | \varphi \rangle$ для ряда орбиталей φ ; приведены графики кулоновского потенциала $J_c(r)$. Методом ССП в приближении ЭОП рассчитаны орбитальные и полные энергии атомов, а также потенциальные кривые молекул LiH , HF и HCl . Получено хорошее соответствие с результатами расчета методом ССП с учетом всех электронов.

А. А. Сафонов

LiH

1984

15 Б1013. Точный метод гелльман-фейнмановской силы для изучения первой и второй производных гиперповерхности потенциальной энергии. Accurate Hellmann — Feynman force method for the study of the first and second derivatives of potential energy hypersurface. Nakatsuji H., Kanda K. «Local Density Approximat. Quantum Chem. and Solid State Phys. Proc. Symp., Copenhagen, 10—12 June, 1984». New York; London, 1984, 771—783 (англ.)

Рассмотрена возможность добавления к базису ф-ций χ пр-ных $\partial\chi/\partial r$ по смещению точки центрирования. При этом получается базис, применение к-рого дает волн. ф-ции, хорошо удовлетворяющие теореме Гельмана — Фейнмана. Так, при использовании в кач-ве исходного базиса $[3s2p]$ для молекулы CO отклонение гелльман-фейнмановской силы от точного градиента энергии не превышает 4%. Использование гелльман-

Сил. пост.,
геометр.,
структура

(15)

Х. 1985, 19, N 15

фейнмановских сил, вычисленных в таком базисе $[3s2p/2s]$, дало хорошие результаты для геометрий и силовых постоянных малых молекул LiH , BH , CO , N_2 , LiF , HNO . Применение волновых ф-ций, удовлетворяющих теореме Гельмана — Фейнмана, ведет к значит. упрощению выражения для 2-й пр-ной хартри-фоковской энергии. В кач-ве примера вычислены силовые постоянные стабильной молекулы CO и переходного комплекса CH_5^- .

В. Я. Беспалов

LiH

1984

13 Б1008. Квантовая теория Монте-Карло в [антисимметризованном] базисе. Basis quantum Monte Carlo theory. Öksüz Iskender. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 11, 5005—5012 (англ.)

Описано применение метода Монте-Карло (МК) для решения стационарного электронного уравнения Шредингера. Предложено использовать базис антисимметризованных функций и определять коэф. перед этими функциями методом МК. Метод применен для расчета полных энергий основных состояний атома Be и молекулы LiH. Полученные значения ($-14,68 \pm 0,03$ и $-8,075 \pm 0,019$ ат. ед. для Be и LiH соотв.) согласуются с эксперим. данными и результатами расчета методом конфигурац. взаимодействия (КВ). Обсуждены возможности снижения погрешности расчета. Отмечено, что время расчета методом МК зависит от числа электронов N как N^2 , тогда как время расчета методом КВ — как N^3 и, хотя для рассмотренных систем с $N=4$ расчет методом МК длится в 2—5 раз дольше, чем расчет методом КВ, для $N \geq 20$ расчет методом МК окажется более быстрым. А. А. Сафонов

теор. расчит

X. 1985, 19, N 13

7/ LiH

[Om. 20 204]

1984

6/ Li⁺

Plummer G.M., Herbst E.,
et al.

судна-
мисир.
сирк,
расмат.
переход

Astrophys. J., 1984, 282,
N2, Pt. 2, 113 - 114.

LiH

Am. 21069

1984.

15 B1177. Субмиллиметровые спектры и молекулярные постоянные ^6LiH , ^7LiH , ^6LiD и ^7LiD . Submillimeter spectra and molecular constants of ^6LiH , ^7LiH , ^6LiD , and ^7LiD . Plummer G. M., Herbst E., De Lucia F. C. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 11, 4893—4897 (англ.)

На субмиллиметровом спектрометре (Helminger P. et al «Appl. Phys. Lett.», 1983, 42, 309) в области частот 430—520 ГГц с точностью 50 кГц измерены 6 вращат. переходов в спектрах четырех изотопич. образцов ^6LiH (I), ^7LiH (II), ^6LiD (III) и ^7LiD (IV) в основном и первом возбужденном колебат. состояниях. Переход $J=1-0$ в состоянии $v=0$ измерен для I и II, переход $J=1-0$ в состоянии $v=1$ для II, переход $J=2-1$, $v=0$ для III и IV и $J=2-1$, $v=1$ для IV. Вместе с ранее измеренными четырьмя переходами $J=1-0$ для III и IV (Pearson E. F. and Gordy W. «Phys. Rev.», 1969, 177, 59) полученные данные использованы для расчета 8 молек. постоянных с учетом изотопич. зависимости коэф. модифицированного разложения Данхэма по теории Хермана, Асгхариана и Уотсона.

LiH

(H) X

X. 1985, 19, N 15

LiD

С. Н. Мурзин

^7LiH
 ^6LiD
 ^7LiD

Om. 21069

1984

102: 53250n Submillimeter spectra and molecular constants of lithium-6 hydride, lithium-7 hydride, lithium-6 deuteride and lithium-7 deuteride. Plummer, Grant M.; Herbst, Eric; De Lucia, Frank C. (Dep. Phys., Duke Univ., Durham, NC 27706 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 81(11), 4893-7 (Eng). The fundamental $J = 1 \leftarrow 0$ rotational transitions of ^7LiH in its 2 lowest vibrational states and of ^6LiH in its ground vibrational state were measured. In addition, the $J = 2 \leftarrow 1$ transitions of ^7LiD in its 2 lowest vibrational states and of ^6LiD in its ground vibrational state were studied. The measured submillimeter transition frequencies were combined with previous millimeter data on ^6LiD and ^7LiD into a data set which has been successfully analyzed according to previous theories which treat the problem of Born-Oppenheimer breakdown.

CyS run error

C. A. 1985, 102, N6.

LiH

DM 21069 1984

7 Л124. Субмиллиметровые спектры и молекулярные константы ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiH}$, ${}^6\text{LiD}$, ${}^7\text{LiD}$. Submillimeter spectra and molecular constants of ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiH}$, ${}^6\text{LiD}$, and ${}^7\text{LiD}$. Plummer Grant M., Herbst Eric, DeLucia Frank C. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 11, 4893—4897 (англ.)

Исследованы микроволн. спектры молекул ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiH}$, ${}^6\text{LiD}$ и ${}^7\text{LiD}$ в диапазоне 240—500 ГГц: молекулы LiH получали непосредственно в поглощающей ячейке при нагревании твердого Li в атмосфере водорода. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J=1 \leftarrow 0$ ${}^6\text{LiH}$ и ${}^7\text{LiH}$ и $J=1-0$ и $2-1$ ${}^6\text{LiD}$ и ${}^7\text{LiD}$ в основном и 1-м возбужденном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен совместно с литературными данными по другим вращательным переходам по ф-ле Данхема, в которой константы Y_i изотопных молекул связаны между собой соотношениями Германа — Асгаряна и Уотсона, учитывающими отклонения

LiH

⊗(H)

ср. 1985, 18, № 7

LiD

от приближения Борна — Эппенгеймера. Показано, что простое изотопич. соотношение Данхема $Y_{lj}'/Y_{lj} = (\mu/\mu')^{(2l+j)/2}$ не выполняется (μ — приведенная масса), но уточненные соотношения между Y_{lj} , зависящие от масс обоих атомов и от некоторых параметров, характеризующих электронное строение молекулы, удовлетворительно описывают все частоты. М. Р. Алиев



LiH

От. 20277)

1984

5 Б1025. Ядерный квадрупольный момент лития, полученный при комбинировании полностью численного расчета и расчета в дискретном базисе для LiH. Nuclear quadrupole moment of lithium from combined fully numerical and discrete basis-set calculations on LiH. Sundholm Dage, Pyykkö Pekka, Laaksonen Leif, Sadlej Andrzej. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 112, № 1, 1—9 (англ.)

Рассчитаны градиенты q электр. поля на ядрах молекулы LiH. Ввиду высокой чувствительности q к выбору орбитального базиса, на 1-м этапе расчет про-

расчет Л.Л.

(лев.
вах

X. 1985, 19, 25

веден двумерным численным методом Хартри—Фока. Получены величины $q(\text{Li}) = -0,0398$ ат. ед., $q(\text{H}) = 0,05217$ ат. ед. Затем в базисе сгруппированных гауссовых ф-ций $(13s8p6d2f)/[8s5p3d1f]$ на Li и $(12s8p5d)/[8s5p3d]$ на H экспоненциальные параметры d -ф-ций на Li оптимизированы в расчете методом ССП так, чтобы воспроизвести полученные в численном расчете значения $q(\text{Li})$ (при этом значение $q(\text{H})$ весьма близко к данным численного расчета). Полученный базис использован для расчета корреляц. поправок многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве; активное пространство содержало 8 σ , 3 π_x и 3 π_y -орбитали. Корреляц. поправки составили $\Delta q(\text{Li}) = +0,0026$ ат. ед., $\Delta q(\text{H}) = -0,0004$ ат. ед. Приведены значения полной энергии, дипольного и квадрупольного моментов молекулы LiH. Рассчитаны значения q для ряда межъядерных расстояний в окрестности равновесного и получены усредненные по колебат.-вращат. состояниям ($0 \leq v \leq 1$, $0 \leq J \leq 2$) значения q . С использованием эксперим. постоянных квадрупольного взаимодействия рассчитаны квадрупольные моменты ядер ^6Li и ^7Li .

А. А. Сафонов

LiH

1984

Szalewicz K., Zabolitzky J.
G., et al.

paper

J. Chem. Phys., 1984,
81, N6, 2723 - 2731.

● (see LiH; III)

Lit

1984

19 Б1008. Теория кластерного разложения с много-
гореперными функциями, построенными с использова-
нием унитарной процедуры. A cluster expansion theory
with multireference functions using the unitary ansatz.
Tanaka Kivoshi, Terashima Hidemi. «Chem.
Phys. Lett.», 1984, 106, № 6, 558—562 (англ.)

Предназначенный для расчета электронной корреля-
ции вариант метода взаимодействующих кластеров, в
котором учитываются одно- и двухкратные возбуждения,
расширен на случай нескольких базисных детерминан-
тов (многогореперная ф-ция). Для построения полной
волновой ф-ции используется унитарное преобразование
базисных ф-ций с помощью экспоненциальных оператор-
ов. При этом учитываются одно- и двухкратные воз-

спектр,
 $\hat{E}_i, \hat{T}_i$

(+2) $\square$ H_2O ,  H_2

x. 1984, 19, N 19

возбуждения электронов из основного и валентного подпространств в валентное и внешнее подпространства. Для проверки предложенной схемы проведен расчет основного состояния H_2 , двух низших $^1\Sigma^+$ состояний LiH и трех низших 1A_1 -состояний H_2O . В этих расчетах учитывались лишь двухкратные возбуждения указанных выше типов. Расчеты выполнены в двухэкспонентных базисах, расширенных в случае LiH и H_2O за счет поляризационных s - и p -ф-ций. Для построения базисных детерминантов применялся метод конфигурац. взаимодействия: в случае H_2 использованы 2 детерминанта, в случае LiH — 6, а в случае H_2O — 12 базисных детерминантов. Для основных состояний H_2 и LiH построены потенциальные кривые. Показано, что предложенная схема, в отличие от метода взаимодействующих электронных пар, правильно передает поведение потенциальных кривых на больших межъядерных расстояниях. Рассчитанные для LiH и H_2O адиабатич. энергии электронного возбуждения удовлетворительно согласуются с эксперим. данными.

О. Гриценко

LiH

от. 19768

1984

18 Б1027. Кривые потенциальной энергии и адиабатические поправки для слабо связанных состояний. Применение к состоянию $B^1\Pi$ LiH. Potential energy curves and adiabatic corrections of weakly bound states: application to the LiH $B^1\Pi$ state. Vidal C. R., Stwalley W. C. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2697—2703 (англ.)

На основе эксперим. спектроскопич. данных по исследованию системы полос перехода $B^1\Pi-X^1\Sigma$ для ^7LiH и ^7LiD определены параметры потенциала Данхэма и константа Λ -удвоения для состояния $B^1\Pi$. Введены адиабатич. поправки, связанные с H-атомом. Численным интегрированием ядерного уравнения Шредингера рассчи-

М. П.

Х. 1984, 19, N 19

таны энергии колебат. состояний. Описана итерац. процедура подбора параметров потенциальной кривой, позволяющая с высокой точностью воспроизвести эксперим. колебат. переходы для рассматриваемого Пт с неглубоким минимумом (порядка 300 см^{-1}). Проведены оценки энергий диссоциации для $B^1\Pi$ -состояния молекул LiH и LiD , а также коэф. дальнегодействующего взаимодействия C_6 и C_8 .

А. В. Немухин

${}^7\text{LiH}$

(Om. 19168)

1984

100: 162077r Potential energy curves and adiabatic corrections of weakly bound states: application to the lithium hydride $B^1\Pi$ state. Vidal, C. R.; Stwalley, W. C. (Max Planck Inst. Extraterr. Phys., D 8046 Garching, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(6), 2697-703 (Eng). For the $B^1\Pi$ states of the ${}^7\text{LiH}$ and ${}^7\text{LiD}$ mols., the Dunham-type coeffs., their adiabatic corrections, and the A-doubling consts. are given by using all measured term values of both isotope combinations, the potential energy curves and adiabatic corrections were calcd. with a quantum-mech. variational method. The dissocn. energies and zero-point energies of the B, A, and X states were calcd.

neop. param.

B¹ Π param.

$\otimes (+) {}^7\text{LiD}$

C.A. 1984, 100, N20

LiH

1984

Wallmeier Holger.

теор.
расчет.

Phys. Rev. A 1984,
29 (6), 2993-3006.

(ан. Me; III)

LiH

1984

Zamke W. T., Olson R. E.
et al.

расчёт
с. н.,
потенс.
кривая

J. Chem. Phys., 1984,
80, N 1, 356-364.

●
(св. NaH; III)

LiH

1984

Zeiss G.D., Whitehead
M.A.

Nb. ex.
pacificus

J. Comput. Chem., 1984,
5, N2, 207-215.

(cur. FH; III)