

Cy

C₄

дек. соул.

3Σ⁻_g

мол. и квант.

- 17B12. Состояния электронов в молекуле C₄. Clementi Enrico. Electronic states in the C₄ molecule. «J. Amer. Chem. Soc.», 1961, 83, № 22, 4501—4505 (англ.).—Рассчитаны самосогласованные МО ЛКАО молекулы C₄ для основного $^3\Sigma_g^-$ и возбужденного $^1\Sigma_g^+$ -состояний. Кроме того, без самосогласования найдены МО ЛКАО для состояний $^1\Delta_g$ и второго возбужденного $^1\Sigma_g^+$ -состояния. Оценены положения центров тяжести низших $^3\Pi$ - и $^1\Pi$ -состояний. Базисными функциями служат слейтеровские орбиты с одинаковыми орбитальными экспонентами. Молекула считается линейной, длины связей CC взяты равными 1,28 А, независимо от электронного состояния. Обсуждаются возможные изменения характера связей при переходе молекулы в возбужденные состояния.

М. Адамов

х. 1962. 17.

C₄

— Electronic states in the C₄ molecule. Enrico Clementi (Univ. of Chicago). *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4501-5(1961); cf. *CA* 54, 2849b.—SCF-LCAO-MO wave functions for the lowest $^3\Sigma_g^-$ state and for an excited $^1\Sigma_g^+$ state of C₄ are reported. All 24 electrons are considered in this computation. For both states, an internuclear distance of 1.28A. is assumed for each of the 3 bonds in linear C₄. Diagrams giving a pictorial representation of the MOs are given. LCAO-MO calcs. are also reported for a $^1\Delta_g$ and other $^1\Sigma_g^+$ states. The variation of the character of the bonds between the different states is discussed. Estimates of the centers of gravity of the 2 lowest $^3\pi$ and $^1\pi$ states are made. It is concluded that the ground state should be $^3\Sigma_g^-$.

H. H. Jaffe

C.A.1962. 57.13

14937 hi

C₄

1961

9 В30. Электронные состояния в молекуле C₄. Clementi Enrico. Electronic states in the C₄ molecule. «J. Amer. Chem. Soc.», 1961, 83, № 22, 4501—4505 (англ.)

Самосогласованным методом МО, являющихся линейной комбинацией ф-ций Слейтера, рассчитана энергия десяти различных электронных состояний молекулы C₄ при линейном расположении атомов. При решении данной 24-электронной задачи сделаны следующие приближения: 1) не учитывались возбужденные атомные состояния; 2) не включено кснфигурац. взаимодействие; 3) расчет как основного, так и всех возбужденных состояний произведен при одном и том же значении расстояния между двумя соседними атомами, равном 1,28 Å. Вычисления выполнены на электронной счетной машине по программе МакЛейна. Найдено, что основ-

РЖХФ 1962

9В30

см. на обороте

ным является ${}^3\Sigma_g^+$ -состояние с электронной конфигурацией $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ и полной энергией $-150,84363$ ат. ед.; энергии возбуждения составляют в электронвольтах $0,5$ (в состоянии ${}^1\Delta_g$); $1,0$ (${}^1\Sigma_g^+$); $3,5$ (${}^3\Pi_u$); $4,5$ (${}^1\Pi_u$); $4,2$ (${}^3\Pi_u$); $5,2$ (${}^1\Pi_u$); $9,0$ (${}^1\Sigma_g^+$); $33,0$ (${}^1\Sigma_g^+$).

С. Ветчинкин

1963

41M - IV

C, C₂, C₃, C₄

Ситодиминиоани
Елекитрон струга

Mueller H.
E. Chem., 1963, 2(10), 369-73

Physical stability and ...

C₄

Семени В., Семени Н.

1963

молек.
распредел

Распределение электронной плотности
в небольших молекулах.

"Ж. Семе. Нус", 1962, 36, №II, 2824

Ф-1963-ИД

см C₂ (III)

1964

Spectroscopy of carbon vapor condensed in rare-gas matrixes at 4 and 20°K. I. W. Weltner, Jr., P. N. Walsh, and C. L. Angell (Union Carbide Res. Inst., Tarrytown, N.Y.). *J. Chem. Phys.* 40(5), 1299-1305(1964). The mols. vaporizing from graphite at 2300-600°K. were trapped in Ne, Ar, and Xe matrixes at 4 and 20°K. The near-ultraviolet bands of C₃, beginning at 4050 Å. in the gas, were observed in the absorption spectra of these matrixes, but shifted to 4057 Å. in Ne, 4102 Å. in Ar, and 4226 Å. in Xe. The Ne spectrum is strikingly similar to low-temp. gaseous spectra, including cometary spectra, but the matrix bands occur in groups about 100 cm.⁻¹ wide. The infrared spectrum yields a strong band at 2038 cm.⁻¹ in Ar (2042 cm.⁻¹ in Ne) which is assigned to ν₃'', the asymmetric stretching frequency of C₃ in the ground electronic state. When the Ar matrix is allowed to warm up, diffusion occurs, and larger carbon mols. C₄, C₅, C₆, etc., are formed, causing the appearance of many new bands in the infrared. The Swan bands of C₂ are observed in Ne and Ar matrixes, but only after some annealing of the matrix has occurred by warming. The vibrational frequency of C₂ in the excited ³Π_u state in a Ne matrix is 2094 cm.⁻¹, exceeding the value found in any other matrix or in the gas (1750 cm.⁻¹). The possible appearance of C₂ in its ¹Σ_g⁺ ground state in Ne and Ar matrixes

C_m

m = 4, 12

C.A. 1964. 60. 7
7589h-7590abc

see. ref.

is discussed briefly. II. William Weltner, Jr., and Donald McLeod, Jr. *Ibid.* 1305-16. The vaporization of ^{13}C -substituted carbon has established the isolation of C_3 mols. in the matrix and the assignment of the ν_3'' frequency observed in the infrared spectrum. A vibrational analysis of the near-ultraviolet spectrum (the well-known 4050-A. gas bands) of C_3 trapped in a Ne or Ar matrix was carried out. The presence of a large Renner effect ($\epsilon = +0.566$) in the bending motion in the excited state of this ${}^1\Pi_u \leftrightarrow X\ {}^1\Sigma_g^+$ transition was confirmed. Infrared and fluorescence spectra also support the assignment of a low bending frequency ($\sim 70\text{ cm.}^{-1}$) in the ground state as recently proposed by Gausset, *et al.* (*CA* 60, 128*h*). Then the following vibrational frequencies apply: ${}^1\Pi_u$ state $\nu_1' = 1125\text{ cm.}^{-1}$, $\nu_2' = 305\text{ cm.}^{-1}$, $\nu_3' = ?$; ${}^1\Sigma_g^+$ ground state $\nu_1'' = 1235\text{ cm.}^{-1}$, $\nu_2'' \cong 70\text{ cm.}^{-1}(?)$, $\nu_3'' = 2040\text{ cm.}^{-1}$ ν_2'' is still doubtful because it does not yield thermodynamic functions for C_3 which agree with those derived by mass spectrometry. The f number (oscillator strength) of the 0-0 band is $\sim 7 \times 10^{-4}$ in a Ne matrix. The properties of a long-lived emission (lifetime = 0.02 sec. in Ne) at 5856 A. indicate that it is the ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ transition of C_3 . Another, rather unpredictable, system of bands near 4200 A. was also seen in absorption and emission, but the mol. producing these bands was not identified. An attempt was made, via a linear chain model, to assign the stretching frequencies of the larger carbon molecules, $\text{C}_4, \dots, \text{C}_{12}$, which were observed in the infrared after solid-state diffusion was allowed to occur. RCJQ

$V_i (C_2, C_3, C_4)$ M 1683-IV 1266

Weltner W., McLeod D.

J. Chem. Phys, 1966, 45, v8, 3096 -
3105 (adv.)

Spectroscopy of carbon vapor
condensed in rare-gas matrices
at 40 K. III.

ЕСТЬ ОПРИМН.

Proc. Roy. Soc. 1967, 52208

10

2

C₄, C₅, C₆

1968

6 Д168. Колебательные деформационные и валентные частоты систем C₄, C₅ и C₆. Sanborn Russell H. Vibrational bending and stretching frequencies for C₄, C₅ and C₆. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 9, 4219—4221 (англ.)

Составлена таблица численных значений частот деформационных колебаний, соответствующих диагональных силовых постоянных, электронных конфигураций и процентного содержания π_g -электронов в одной связи

9-1969 67

в 16-ти трехатомных линейных молекулах и ионах. По данным таблицы построена плавная кривая возрастания деформационной силовой постоянной с возрастанием названного процентного содержания. Эти молекулы и ионы содержат углерод, азот и кислород и их деформационные силовые постоянные были использованы в качестве исходных при определении таких же силовых постоянных в линейных цепочках C_6 , C_4 , C_5 . В этой последовательности также возрастают силовые постоянные и частоты деформационных колебаний с возрастанием π_g -характера связей. Вычислены также частоты валентных колебаний этих систем. Они гораздо выше частот деформационных колебаний и мало чувствительны к электронной структуре.

М. А. Ковнер

C₄

Preuss H.
Zamoschek R.

1969

Do
I
to
Pi

Y. Mol. Struct., 3(4-5),
423.

(all. C₂H₄)III



С4

1969

1) I Б20. Относительная устойчивость линейных и циклических конфигураций систем, содержащих четыре атома азота, углерода или кислорода. Шусторович Е. М., Каган Г. И., Каган Г. М. «Ж. структурн. химии», 1969, 10, № 4, 696—705

В рамках расширенного метода Хюккеля с варьированием межатомных расстояний и валентных углов рассчитаны энергии различных конфигураций систем C_4 , C_4H_4 , N_4 и O_4 с детальным анализом линейной, квадратной, прямоугольной и тетраэдрич. форм. Найдено сходство в относительной устойчивости конфигурации систем C_4H_4 и N_4 (а также C_4) и существенные отличия в строении системы O_4 . Полученные результаты согласуются с известными опытными данными и позволяют сделать ряд предсказаний, касающихся геометрии систем X_4 и их магнитных свойств. Резюме

+3

2. 1970. 1



1971

Су

2 Д260. Относительная устойчивость систем типа X_2 и X_4 в свободном и координированных состояниях. Шусторович Е. М., Каган Г. И. В сб. «Теория электрон. оболочек атомов и молекул». Вильнюс, «Минтис», 1971, 249—251 (рез. англ.)

В рамках расширенного метода Хюккеля (с варьированием межатомных расстояний и валентных углов) рассчитаны энергии различных конфигураций систем C_4 , C_4H_4 , N_4 и O_4 . Проведен детальный анализ для линейных, квадратных, прямоугольных и тетраэдрич. форм. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися эксперим. данными. Выведен ряд предсказаний, касающихся геометрии систем X_4 и их магн. свойств.

Резюме

расчет

8.1

+3

Ф. 1982. 22



1987

C₄

133752n Structure and properties of high temperature species related to ablative re-entry and solid propellants. Weltner, William, Jr. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, Fla.). U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 1971, No. 733367, 18 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Govt. Rep. Announce (J.S.) 1972, 72(2), 50. The report describes ESR and optical spectroscopic investigations of high-temp. mols. These species have all been obsd. while trapped in solid Ar or Ne near 4°K, i.e., by using the matrix-isolation technique. The mols. investigated, and the spectroscopic method employed, are: C mols. C₂, C₃, C₄, C₅, and their oxides C₂O, C₃O, in the ir; rare-earth diat. and triat. oxides in the ir and visible regions; alkaline-earth diat. fluorides MgF, CaF, SrF, BaF in ESR; diat. hydrides BeH, MgH, CaH, SrH, BaH, ZnH, CdH, HgH, PdH in ESR. Contributions were also made to the theory of spin-doubling in mols. and to the theory of polytypism in solid SiC.

сектор
в матрице

(+)



(+1)

C.A. 1982. 76.22

19-11

C₄, C₅, C₆

124595r Spectroscopy of carbon molecules. IV. C₄, C₅, C₆ (and C₉). Weltner, W., Jr.; Thompson, K. R.; DeKock, R. L. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, Fla.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1971, 93(19), 4688-95 (Eng). The C mols. C₄, C₅, C₆, and perhaps C₉ were formed in Ar matrixes by the reaction of C, C₂, and C₃. Highly enriched ¹²C graphite was vaporized to form the isotopically substituted mols. Anal. of the ir spectra of "pure" and mixed-isotope mols. made possible definite vibrational assignments for the Σ_u⁺ frequencies. For ¹²C₄, ¹²C₅, and ¹²C₆ these are 2164; 1952, 1544; and 1997, 1197 cm⁻¹, resp. The data on each mol., including mixed-isotope species, were used to calc. stretching force const. C₄ had a strong C:C outer bond with $f = 16.5$ mdynes/Å, in general agreement with theory. The force const. for the 2 outer bonds of C₆ were reliably detd. to be 11.9 and 8.1 mdynes/Å. Larger C mols. were formed but not identified.

v.i.

сметочка
& марк.

C.A. 1971. 75.20

1976

C₄

84: 157689p The tetraatomic carbon molecule. Graham, W. R. M.; Dismuke, K. I.; Weltner, W., Jr. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, Fla.). *Astrophys. J.* 1976, 204(1, Pt. 1), 301-10 (Eng). A carbon mol. formed by (i) the photochemical disocn. of C₄H₂ and (ii) the evapn. of graphite, and trapped at 4°K in solid neon and argon, was identified as C₄ on the basis of ESR and optical spectra. The following mol. consts. are predicted for gas-phase C₄: B³Π_u or B³Σ_u⁻: T₀ = 19564(50) cm⁻¹, ω_e = 2100(10) cm⁻¹; A³Π_g: T₀ < 6000 cm⁻¹; X³Σ_g⁻: ν₃["] = 2170(5) cm⁻¹, λ["] = 0.128(3) cm⁻¹, γ["] = -0.0006(2) cm⁻¹, g₁ = 2.0011(5), |A₁(¹³C)| = 29.6(5) MHz.

(u, n)

+

(Beitrag)

C.A. 1976 84 N 22

C4

1977

Weltner William Jr.

Int. Conf. Matrix Isol.

Spectroscopy. Diskussions
tag. Dtsch. Bunsen Ges. Phys.
Chem. West-Berlin, 1977.

Extended abstr. Berlin,
s. a., I64-I69.

октябрь,

декабрь,

январь.

(coll. TiO; 11)

Cy

1979

Nikarov M. D.

Zh. Strukt. Khim. 1979,
20(4), 577-81.

неопублик.
позже

см. C₂ - III

Cy

Электро-
олицизм.

UCx

(Cp; Δ G).

1980

Gupta, Satish K.,
et al.

Adv. Mass Spectrom.
1980, 8A, 445-51.

● (см. C₂; III).

С4

1981

Вертикальные
электрон-
спектры

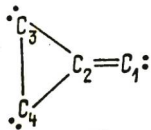
Отчет „Комплексное исследование
свойств и молекулярных
констант“, ИГУ, Ленин-
град, 1983. (годовой отчет
за 1981г.)

C₄

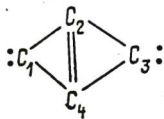
15 Б34. Структуры кластера C₄. Whiteside Robert A., Krishnan Raghavachari, Defrees Douglas J., Pople John A., Schleyer Paul von R. Structures of C₄. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 78, № 3, 538—540 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом корреляц. энергии (КЭ) в рамках теории возмущений проведены расчеты электронного и геометрич. строе-

кв. мех.
расчет
кластера



II



III

ния углеродного атомного кластера C₄. Рассмотрены линейная структура (I) и две циклич. структуры (II и III). Рассмотрение ряда др. структур (тетраэдрич., плоской прямоугольной, тригональной) показало, что они значительно менее выгодны по энергии, чем I—III. Расчеты триплетного основного состояния I проведены в рамках формализма неограниченного метода ССП,

2.1981. N15

1981

OFF: 21356

Всепредмет

II и III имеют синглетное основное состояние. Первоначально геометрию оптимизировали в базисе 3-21 ГФ, затем проводили одиночные расчеты в соотв. минимумах с базисами 6-31 ГФ и 6-31 ГФ* для оценки роли поляризац. d -ф-ций в стабилизации различных структур, далее структуры уточняли оптимизацией в базисе 6-31 ГФ* и при полученных геометриях проводили расчет КЭ. Заселенности перекрывания и рассчитанные длины связей указывают, что в II и III π -электроны делокализованы по всей молекуле. Без учета поляри-

зац. ф-ций в приближении ССП I оказывается намного стабильнее, чем II и III, однако уже включение d -ф-ций значительно приближает III по стабильности к I, а учет КЭ приводит к выводу о почти одинаковой стабильности I и III (III даже стабильнее I на 0,7 ккал/моль) и значительно сближает II по энергии с I и III ($\Delta E_{II-III} = 29,5$ ккал/моль). Окончательная оценка относит. энергии I и III дана на основе расчета энергии реакции $I (^3\Sigma_g^- + \text{CH}_2 (^1A_1)) \rightarrow III (^1A_{1g}) + \text{CH}_2 (^3B_1)$ в предположении, что ошибки в относительных энергиях синглетной и триплетной структур взаимно компенсируются. Из эксперим. энергии синглет-триплетного расщепления CH_2 (11 ккал/моль) следует, что синглетная структура III должна быть стабильнее триплетной структуры I на ~ 6 ккал/моль.

А. Багатушянц

C4

Ommuck 13706

1982

96: 190036u Anomalous chemiluminescence in reactions of alkali atoms with tetrachloroethylene and tetrafluoroethylene. Balling, L. C.; Wright, J. J. (Dep. Phys., Univ. New Hampshire, Durham, NH 03824 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 87(2), 139-40 (Eng). Intense chemiluminescence at 4100-5500 Å was obsd. in diffusion flames of alkali vapor burning in C₂Cl₄ and C₂F₄. The emission spectrum is not consistent with the known emission bands of C₂ and is tentatively identified as emission from excited C₄ radicals.

Электрон.
спектр

исследования

C.A. 1982, 96, N22

C4

[Оттиск 13406]

1982

13 Б1293. Аномальная хемилюминесценция в реакциях атомов щелочных металлов с C_2Cl_4 и C_2F_4 . Balling L. C., Wright J. J. Anomalous chemiluminescence in reactions of alkali atoms with C_2Cl_4 and C_2F_4 . «Chem. Phys. Lett.», 1982, 87, № 2, 139—140 (англ.)

Интенсивная хемилюминесценция в области 410—550 нм в диффузионных пламенах Li, Na, K, Rb и Cs с C_2F_4 и K и Cs с C_2Cl_4 предварительно приписана испусканию радикалов C_4 . Р. В.



X. 1982, 19, N13.

Cy

1982

Ewing D. W., et al.

Электрон. спектр.
спектр. Chem. Phys. Lett.,

1982, 86, N 4, 365-

●-368.

(сер. C₂; III)

C₄

1982

Kühnel W., Gey E.,
et al.

ΔH_f,
геохемп.
структ.

Z. Phys. Chem. (DDR),
1982, 263, N 3, 641-645.

● (сер. C₂ ; III)

C₄⁻

1982

Kühnel W., Gey E.,
et al.

ΔH_f,
геометр.
структ.

Z. phys. Chem. (DDR),
1982, 263, N3, 641-645.

● (сер. C₂ ; II)

C_4^+

1982

Kühnel W., Gey E.,
et al.

ΔH_f ,
геометр.
структ.

Z. Phys. Chem. (DDR),
1982, 263, N3, 641-645.

● (сер. C_2 ; III)

Cy

1982

Гелмузен А.В., Степанов М.Ф. и др.

Эт., м.п.,
расшир

Теор. и экстерн.
журнал, 1982, 18, N5,
608-612.

(см. ● C₂; III)

C₄⁻

1982

рацем
геометр.,
структ.

Goldring G., Eisen Y.,
et al.

Phys. Rev. A: Gen. Phys.,
1982, A26, N1, 186-198.

●
(ср. NCO^{+,0,-}; III)

C₄

1983

17 Б1046. Влияние корреляционных поправок на относительную стабильность конформаций молекулы C₄. Немухин А. В., Дементьев А. И., Колесников А. И., Степанов Н. Ф., Поляков В. И. «Теор. и эксперим. химия.», 1983, 19, № 6, 715—719

Сопоставлены энергии линейной геометрич. конфигурации (триплетное состояние) и ромбич. конфигурации (синглетное состояние) молекулы C₄, рассчитанные в приближениях Хартри—Фока (ХФ), конфигурац. взаимодействия (КВ), по многочастичной теории возмущений (МЧТВ) Меллера—Плессета и многоконфигурац. (МК) методом ССП. Использован миним. базис ОСТ-3ГФ, позволяющий удовлетворительно воспроизвести результаты расчетов методами ССП и МЧТВ и более усовершенствованных базисах. Все варианты, кроме МЧТВ, приводят к выводу о большей стабильности линейной формы молекулы. Анализ результатов МЧТВ во 2-м и 3-м порядках показывает, что сходимость рядов теории возмущений плохая, особенно для триплетного состояния линейной формы.

А. В. Немухин

расчет геометр.
структурн.

М.П.

X. 1984, 19, № 7

C₄

1983

/ 100: 57105a Effect of correlation corrections on the comparative stability of conformations of the carbon (C₄) molecule. Nemukhin, A. V.; Dement'ev, A. I.; Kolesnikov, A. I.; Stepanov, N. F.; Polyakov, V. I. (Mosk. Univ., Moscow, USSR). *Teor. Eksp. Khim.* 1983, 19(6), 715-19 (Russ). The energies of the ³A'' and ¹A' states for linear and rhombohedral configurations, resp., of the C₄ mol. were calcd. by the Hartree-Fock method as well as by correlation approxns. i.e., MC SCF, CI, and many-body perturbation theory. In all calcns. the same minimal basis set was used. The results indicate that the ground state of C₄ corresponds to a linear configuration.

теор. расчет

энергии

³A'' и ¹A' состоят.

C.A. 1984, 100, N 8

Сч Koutecký J., Pacchioni G., ¹⁹⁸⁵
et al.

Surface Sci, 1985, 156, №1:

Разреш
структ.,
поверхн.
крив.

Small Part. and Inorg. Clus-
ters. Proc. 3rd Int. Meet.,
Berlin (West), 9-13 July, 1984.
Pt 2, 650 - 669.

(см. Lit ; III)

1986

C4

Д 9 Д142. Изомеры и энергии возбуждения C_4 . Iso-
mers and excitation energies of C_4 . Magers David H.,
Harrison Robert J., Bartlett Rodney J. «J. Chem. Phys.»,
1986, 84, № 6, 3284—3290 (англ.) Место хранения
ГПНТБ СССР

Методами связанных кластеров и многочастичной тео-
рии возмущений (МЧТВ) исследованы ромбическая и
линейная структуры молекулы C_4 . Ромбич. основное со-
стояние с замкнутой оболочкой 1A_g найдено более ста-
бильным, чем состояние $^3\Sigma_g^-$ линейного изомера, на
5 ккал/моль. Теоретич. спектр линейной молекулы C_4 ,
тем не менее, согласуется с эксперим. электронным
спектром. Разрешенный электронный переход в ромбич.
молекуле лежит в той же области спектра, что и в
линейной молекуле, поэтому, возможно, оба изомера
сосуществуют и дают вклад в эксперим. спектр. Полу-
ченные результаты сопоставлены также с эксперим.
спектрами ЭПР для молекул, изолированных в твердой
матрице. С использованием аналитич. 2-го порядка ме-
тода МЧТВ определены колебательные частоты ромбич.
изомера.

Н. В. В.

М.А.

ф. 1986, 18, N 9

C₄

DM · 23759

1986

19 Б1063. Изомеры и энергии возбуждения C₄.
Isomers and excitation energies of C₄. Magers David H., Harrison Robert J., Bartlett Rodney J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 6, 3284—3290 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Методом многочастичной теории возмущений (МЧТВ) и в приближении связанных кластеров (СК) с использованием двухэкспонентного базисного набора с поляризац. ф-циями рассчитаны энергии линейной и ромбич. геометрич. конфигурации с молекулы C₄. В отличие от предшествующих расчетов в рамках МЧТВ учтены трех- и четырехкратные возбуждения по отношению к исходной хартри-фоковской конфигурации. Подтверждено, что учет электронной корреляции по МЧТВ, а также в приближении СК приводит к заключению о большей стабильности ромбич. конфигурации: энергия

геометрия,
структура, E₀

X. 1986, 19, N 19

состояния 1A_g ромба на 5 ккал/моль ниже энергии состояния ${}^3\Sigma_g^-$ линейной формы. Тем не менее, оценки для энергий возбужденных электронных состояний и частот гармонич. колебаний приводят к лучшему согласию с эксперим. данными для линейной формы. Предположено, что в рамках др. методик линейная конфигурация может оказаться более стабильной.

А. В. Немухин

C4

(Om. 23759)

1986

104: 174946u Isomers and excitation energies of tetratomic carbon molecule. Magers, David H.; Harrison, Robert J.; Bartlett, Rodney J. (Dep. Chem. Phys., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(6), 3284-90 (Eng). Coupled-cluster (CC) and many-body perturbation theory (MBPT) studies of the rhombic and linear structures of C_4 are reported. For each isomer, the electronic spectra is obtained, and comparisons are made with exptl. matrix-isolated ESR and electronic spectra. The closed-shell 1A_g rhombic ground state is more stable than the $^3\Sigma_g^-$ state of the linear isomer by 5 kcal/mol at the highest level of calcul. performed (CCSDT-1). However, the predicted spectrum for linear C_4 is in reasonable agreement with the obsd. results. An allowed electronic transition for the rhombus is predicted to lie in the same region, suggesting the possibility that both isomers could coexist in the exptl. Finally, vibrational frequencies for the rhombic isomer are calcul. using anal. second-order MBPT second deriv. to aid in the exptl. identification of this transient species.

теор. расчет
структуры и
энергий возбужд.
сост.

с.А. 1986, 104, N 20


Cy

1986

Rao B. K., Khanna
S. N., et al.

ab initio
pariem

Ultramicroscopy 1986,
20 (1-2), 57-4.


(cer. $\text{Li}\pi$; III)

C₄

1986

104: 213455e Equilibrium geometries, magic numbers and electronic structure of small carbon clusters. Rao, B. K.; Khanna, S. N.; Jena, P. (Phys. Dep., Virginia Commonw. Univ., Richmond, VA 23284 USA). *Solid State Commun.* 1986, 58(1), 53-6 (Eng). A C tetramer in the form of a distorted tetrahedron exists in a metastable spin-triplet excited state with an activation barrier of 0.5 eV. This state is 2.5 eV above the spin-singlet rhombus shaped ground state. These results are based on fully self-consistent all electron MO calcs. The processes leading to the C trimer as a "magic no."

равновесн.
геометр.,
возб. сост.,
теор. расчет

с. А. 1986, 104, № 24

C4

(Dm. 26196)

1986

Ritchie J.P., King H.F.,
et al.,

структ.
и энергет.
теорет.
расчет

J. Chem. Phys., 1986,
85, N 9, 5175-5182.

C₄

1986

106: 38712d Structures and energies for tetraatomic carbon molecule. Ritchie, James P.; King, Harry F.; Young, William S. (Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 85(9), 5175-82 (Eng). Optimized geometries and relative energies for 3 states of the C₄ mol. were obtained from single-ref. CI (SRCI) calcns. The $1\Sigma_g^+$ state, which is formed without activation from the dimerization of ground-state C₂ mols., is ~25 kcal above the $3\Sigma_g^-$ state. At the SRCI level, a rhombic form lays 1.2 kcal below the triplet form; consideration of the Davidson correction reduced this difference to 0.4 kcal; inclusion of a 2nd set of diffuse d-functions increased the difference only by ~0.2 kcal. Consideration of these effects, the difference in zero-point energy, and previous results for CH₂ led to a final estd. sepn. of 4.9 kcal, favoring the rhombus. An electron-d.-distribution anal. for the rhomb was consistent with the existence of a bond between inverted sp² C atoms. To aid the detection of this unusual mol., preliminary ests. of the lowest optical transitions were obtained from SRCI calcns., and vibrational frequencies were obtained from SCF calcns. Comparison of the calcd. results with exptl. obtained spectra suggested that both the linear triple and the rhombus might have already been obsd.

X $1\Sigma_g^+$, *comp. est.*,
meop. param

C. A. 1987, 106, N 6

C₄

PM 28038

1987

№ 5 Д76. Неэмпирические расчеты колебательных спектров кластеров C₄ по теории Меллера — Плессета второго порядка. Ab initio second-order Møller-Plesset calculation of the vibrational spectra of C₄ clusters. Michalska D., Chojnacki H., Hess B. Andes, Jr., Schaad L. J. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 141, № 5, 376—379 (англ.)

Проведен неэмпирич. расчет поверхностей потенц. энергии для молекулы C₄. Триpletные состояния рассчитаны в рамках спин-неограниченного метода Хартри — Фока с последующим учетом членов 2-го порядка

М.Л.

по теории возмущений Меллера — Плессета. Обнаружено существование двух устойчивых триpletных структур (линейной и ромбической) и одной устойчивой синглетной тетраэдрич. структуры. Для всех структур по найденным потенц. поверхностям рассчитаны колебательные частоты и интенсивности ИК-переходов. Е. А. Ж.

ф. 1988, 18, №5

C₄

(DM-28038)

1987

107: 245325r Ab initio second-order Moeller-Plesset calculation of the vibrational spectra of tetraatomic carbon clusters. Michalska, D.; Chojnacki, H.; Hess, B. Andres, Jr.; Schaad, L. J. (Dep. Chem., Tech. Univ. Wroclaw, 50-370 Wroclaw, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1987, 141(5), 376-9 (Eng). Second-order Moeller-Plesset calcns. on the C₄ potential surface yielded 3 isomers, a linear triplet and orthorhombic and tetrahedral singlets. A large discrepancy between obsd. and calcd. frequencies of the Σ_u^+ vibration of linear ¹²C₄ is outside the expected range of error. It is tentatively suggested that an obsd. absorption at 1544 cm⁻¹ previously assigned to C₅ might belong instead to C₄.

(meopem-
nacem)

C.A. 1987, 107, N 2:6

C4

1988

216357p Stability and properties of tetraatomic carbon isomers. Bernholdt, David E.; Mager, David H.; Bartlett, Rodney J. (Dep. Chem. Phys., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(6), 3612-17 (Eng). The relative electronic energies of the 1A_g rhombus and the ${}^3\Sigma_g^-$ linear isomers of C_4 have been computed using a 5s3p1d basis at various levels of coupled-cluster and many-body perturbation theory. At the highest level performed, CCSD + T(CCSD), the two isomers are essentially isoenergetic. Thermodyn. results indicate, however, that the linear isomer will be significantly more abundant in the plasma in which C_4 is formed. Vibrational frequencies are presented and compared with exptl. results; some of the prior assignments are questioned. The isotropic NMR hyperfine splitting parameters for the linear triplet state have been computed and are also compared with exptl. results. Finally, the ionization potential and electron affinity for both structures are presented.

meoem
pocem

C.A. 1988, 109, N 24

C4

1987

109: 216189k A theoretical study of carbon clusters: equilibrium geometries and electronic structures of carbon clusters. Ott, L. Ray, A. K. (Dep. Phys., Univ. Texas, Arlington, TX 76019 USA). NATO ASI Ser., Ser. B 1987, 158(Phys. Chem. Small Clusters), 15-101 (Eng). Accurate all-electron ab initio MO calcs. were performed on $C_{21}C_{31}$ and C_4 clusters by using 6-31G* and 3-21G basis sets. Results are given for binding energy, total energy, and ionization potential for various structures.

(*ab initio*)

c.A. 1988, 109, N24

C₄

От 30578, 30941/988

4 Б1066. Стабильность и свойства изомеров C₄.
Stability and properties of C₄ isomers / Bernholdt D. E.,
Magers D. H., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys.—1988.—
89, № 6.— С. 3612—3617.— Англ.

Выполнены неэмпирич. расчеты энергий ромбич. (D_{2h} ,
 1A_g) и линейного ($D_{\infty h}$, ${}^3\Sigma_g^-$) изомеров C₄. Использо-
ван базис [5s3p1d] и различные варианты многочастич-
ной теории возмущений и метода связанных кластеров.
Согласно наиболее прецизионным расчётам энергии изо-
меров практически равны; расчеты термодинамич.
ф-ций показали, что равновесная конц-ия ромбич. фор-
мы составляет 10—15%. Вычислены гармонич. колебат.
частоты, спиновые плотности и константы изотропного
сверхтонкого взаимодействия линейного изомера, а
также ионизац. Пот и сродство к электрону обоих изо-
меров.

В. Я. Беспалов

М.П.

Х. 1989, № 4

Cy

Om. 30490

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.

Data, 1988, 17, N2, 385.

Cy

1988

7 15 B1136. Неэмпирическое исследование оптических спектров кластеров C_4 и C_5 методом КВ—НИК. Ab initio MRD CI investigation of the optical spectra of C_4 and C_5 clusters. Raschioni G., Koutecký J. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 2, 1066—1073 (англ.)

Неэмпирич. методами конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитаны равновесные геометрич. параметры, полные энергии, и вертикальные энергии возбуждения T_e молекул C_4 и C_5 . Базисы ОГТ составлены из двух-экспонентных наборов с добавлением поляризац. ф-ций. Погрешности определения T_e в приближении с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к набору исходных конфигураций оцениваются в 0,2 эВ. Подтверждено, что энергии линейной и ромбич. конфигураций C_4 очень близки, и рассчитываемая относит. стабильность изомеров сильно зависит от приближения. Для линейной C_4 низшие возбужденные состояния лежат в пределах 1 эВ, для ромбич. — первому возбужденному состоянию отвечает T_e около 2,4 эВ. Рассчитанный оптич. спектр C_5 с линейной равновесной конфигурацией существенно отличается от спектра линейной молекулы C_4 , но похож на спектр C_3 .

М.Л.

⊗ (H)

X. 1988, 19, № 15

А. В. Немухин

C₄, C₅

1988

108: 103061y Ab initio MRD-CI investigation of the optical spectra of carbon tetraatomic and pentaatomic clusters. Pacchioni, Gianfranco; Koutecky, Jaroslav (Inst. Phys. Theor. Chem., Freie Univ. Berlin, 1000 Berlin, 33 Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(2), 1066-73 (Eng). The ground and excited electronic states of linear and orthorhombic C₄ and linear C₃ clusters were studied with ab initio single ref. and multireference double excitation CI (MRD-CI) calcns. The spectrum of linear C₄ is characterized by the existence of low-lying Π states at 1-1.5 eV above the $^3\Sigma_g^-$ ground state. In orthorhombic C₄, which has very similar ground state energy as the linear form, the 1st allowed transition is found at 2.4 eV. The optical spectrum of linear C₃ exhibits some similarities with that of linear C₃: in both mols. the ground state is $^1\Sigma_g^+$ and the lowest allowed transition, $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$, is ~ 3 eV above the ground state.

meopen.
pacem

(H) \boxtimes C₅

C.A. 1988, 108, N12

C₄

Om 32412

1989

структура
расчет

111: 28836m The structure of carbon tetraatomic molecule as studied by the Coulomb explosion method. Algranati, M.; Feldman, H.; Kella, D.; Malkin, E.; Miklazky, E.; Naaman, R.; Nager, Z.; Zajfman, J. (Dep. Nucl. Phys., Weizmann Inst. Sci., 76100 Rehovot, Israel). *J. Chem. Phys.* 1989, 90(8), 4617-18 (Eng). The C₄ mol. was found to have a cyclic rhombic structure, by using the described Coulomb-explosion-imaging method.

c.A. 1989, III, N 4

C4

1989

/ 110: 201805e Note on the vibrational spectrum of tetraatomic and pentaatomic carbon cluster molecules (C_4 and C_5). Martin, J. M. L.; Francois, J. P.; Gijbels, R. (Limburgs Univ. Cent., B-3610 Diepenbeek, Belg.). *J. Chem. Phys.* 1989, 90(6), 3403-5 (Eng). The geometry, harmonic frequencies, and IR intensities for C_5 were computed at the MP2/6-31G* level. The outer bond was ~ 0.01 Å longer than the inner bond. The computed frequencies and intensities confirmed that the exptl. 2164 cm^{-1} band, formerly assigned to C_4 by K. R. Thompson et al. (1971) corresponds to the highest Σ_u^+ stretching of C_5 , and that the 1544 cm^{-1} band previously attributed to C_5 is not a part of the C_5 spectrum, but rather comes from the ${}^3\Sigma_g^-$ state of C_4 as suggested by recent MP2/6-31G* calcs. on this system.

UK chemp,
Cmpykmypa
Di

(H) 120 C5

C.A. 1989, 110, N22

C₄

1989

21 B1314. Наблюдение инфракрасных частот молекулы C₄. Observation of an infrared frequency of the C₄ molecule/Shen L. N., Graham W. R. M. // J. Chem. Phys. — 1989.— 91, № 8.— С. 5115—5116.— Англ.

Полосы в ИК-спектре в области 1500 см⁻¹ продуктов фотолиза изотопомеров диацетилена и 1,3-бутадиена, зафиксированных в Ag-матрице, приписаны различным изотопным разновидностям молекулы C₄. Изотопные сдвиги полос подтверждены результатами колебат. расчета. На основе ранее опубликованных расчетов ab initio, наблюдаемые полосы отнесены к линейной структуре C₄.
Б. Авербух

М. П.

X. 1990, N 21

C₄

1989

112: 65639r Observation of an infrared frequency of the carbon tetratomic molecule. Shen, L. N.; Graham, W. R. M. (Dep. Phys., Texas Christ. Univ., Fort Worth, TX 76129 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(8), 5115-16 (Eng). IR spectra were measured for various isotopomers of C₄ produced by vacuum-UV photolysis of 1,3-butadiene and the assignment of the 1544-cm⁻¹ (actually found at 1543.4 cm⁻¹) band to linear C₄ (Michalska, D. et al., 1987) was confirmed. No vibrations of the rhombic C₄ were obsd. The C:C stretching mode frequencies were calcd. for various isotopomers of C₄ and the results were within 0.0-0.6 cm⁻¹ with respect to obsd. bands.

лек спектра,
ν_i, см⁻¹ -
масса

C.A. 1990, 112, N 8

C₄

Om 32893

1989

111:210248r On interchange of relative stability of carbon tetraatomic molecule (C₄(g)) isomers. Slanina, Zdenek (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem. Electrochem., Czech. Acad. Sci., 182 23 Prague, Czech.). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 161(3), 265-9 (Eng). The equil. has been studied between the orthorhombic and linear triplet structures of C₄(g) on the basis of recent quantum-chem. data. The existence of interchange of their relative stability with increasing temp. is indicated for some approaches to the energetics. An approx. formula for estg. the equimolarity temp. has been suggested. A comparison has been carried out with existing thermodyn. data for the equil. between C₄(g) and graphite.

До? papers
для цитиров

C.A. 1989, 111, N 26

C4

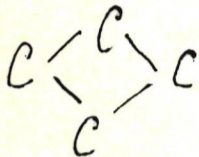
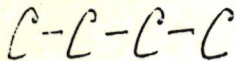
(DM 34168)

1989

Weltner W., Jr., Van Zee R. J.

u.n.
Chem. Rev. 1989, 89, N8,
1713-1747.

Carbon Molecules, Ions,
and Clusters.



Ac

1990

114: 49739j First-order correlation orbitals for the spin-unrestricted Hartree-Fock zero-order wave function. Electron affinities of tetraatomic carbon clusters. Adamowicz, Ludwik (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(9), 6685-93 (Eng). The second-order Hylleraas functional and the Newton-Raphson optimization technique have been used to generate first-order correlation orbitals (FOCOs) for the spin-UHF zero-order wave function. The correlation orbitals are linear combinations of the UHF virtual orbitals and are different for electrons with α and β spins. It is shown that even the no. of FOCO is significantly reduced with respect to the no. of all UHF virtual orbitals, the decrease of the second-order correlation energy is rather small. The primary application of the FOCO UHF method is to study larger open-shell mol. systems at higher correlated levels of the theory. The coupled-cluster calcns. with FOCO on the electron affinities of the linear and rhombic carbon C_4 clusters illustrate the capabilities of the methodol.

C.A. 1991, 114; N 6

C₄

1990

112: 240831w Structure and photochemistry of carbon tetraatomic molecule as studied by the Coulomb explosion imaging method. Algranati, M.; Feldman, H.; Kella, D.; Malkin, E.; Miklazky, E.; Naaman, R.; Vager, Z.; Zajtman, J. (Dep. Nucl. Phys., Weizmann Inst. Sci., 76100 Rehovot, Israel). *Isr. J. Chem.* 1990, 30(1-2), 79-83 (Eng). The Coulomb-explosion-imaging (CEI) method was used to det. the structure and photochem. of C clusters. The cyclic structure of C₄ was found using a combination of laser photodetachment techniques and the CEI method. The cyclic C₄ electron affinity was 2.1 ± 0.1 eV. >1 eV lower than the electron affinity of the linear isomer.

спрыжкыра

C.A. 1990, 112, N 26

C4

1990

113: 238365z Low-temperature structures of the carbon tetramer and decamer (C_4 and C_{10}) from the Car-Parrinello method: singlet states. Andreoni, Wanda; Scharf, Dafna; Giannozzi, Paolo (Zurich Res. Lab., IBM Res. Div., CH-8803 Rueschlikon, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173(5-6), 449-55 (Eng). The results are given of structural optimization and room-temp. mol. dynamics for the singlet states of C_4 and C_{10} , performed with the Car-Parrinello method. D.-functional theory in the local d. approxn. predicts the same equil. structures as first-principle (CI) calcns. Moreover, the study at $T \approx 200-300$ K reveals that C_4 can be found in either the linear or nonlinear structure, while C_{10} is an interesting case of bistability, due to the dissym. nature of its ground state. The dynamical path in the oscillation between the two degenerate enantiomorphs is identified. At high temps. both C_4 and C_{10} are predicted to be linear. The transition path of the two aggregates from the cyclic structure to the chain is remarkably different.

Закончен.
опубликована,
печать

C.A. 1990, 113, N 26

C4

[Om 34484]

1990.

113: 46635r Electronic structures of linear C₄, C₆, C₈, and C₁₀ carbon clusters and a symmetry breaking phenomenon. Liang, Congxin; Schaefer, Henry F., III (Cent. Computational Quantum Chem., Univ. Georgia, Athens, GA 30602 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 169(1-2), 150-60 (Eng). The electronic structures of linear C₄, C₆, C₈, and C₁₀ carbon clusters are studied using the SCF and single and double CI (CISD) methods in conjunction with a double-zeta plus polarization basis set. The relative energies of various electronic states and that of two distinct linear geometries, cumulenic and acetylenic, are considered. It is found that the energy difference between the lowest triplet and singlet states of the cumulenic structure and that between the cumulenic and acetylenic structures decreases monotonically as the carbon chain lengthens. For C₈ and C₁₀ these energy differences are very small. A symmetry breaking phenomenon is obsd. in the ¹A_g component (in D_{2h}) of the ¹Δ_g singlet state. Its symmetry-adapted, D_{2h} sym. SCF wave function is unstable and the symmetry-broken, D_{2h} sym. soln. has lower energy.

pccrem Ti

① ⊗

C.A. 1990, 113, N 6

C₆, C₈, C₁₀

С4

1990

В 20 Б1097. Неэмпирическое исследование линейных кластеров C_n ($n=6-9$). Ab initio study of the infrared spectra of linear C_n clusters ($n=6-9$) / Martin J. M. L., François J. P., Gijbels R. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 12.— С. 8850—8861.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП с использованием базисного набора 6-31ГФ* и учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Мёллера—Плессета 2-го порядка проведены расчеты гармонич. частот колебаний, ИК-интенсивностей и изотопно-замещ. полос кластера C_6 (I). Показано, что рассчитанные частоты хорошо согласуются с ИК-спектрами матричной изоляции I. Показано, что изотопно-замещ. спектры молекул C_4 , C_5 и C_6 , полученные на уровне МП2/6-31ГФ*, ССП/4-21ГФ и модифицир. методом МПДП, хорошо согласуются с эксперим. данными. На основании расчетов на уровне ССП в базисах 4-21ГФ и 6-31ГФ* и уровне МП2 в этих же базисах сделан вывод, что полосы при 2128 и 1893 $см^{-1}$ в ИК-спектрах матричной изоляции относятся к кластеру C_7 . Дано отнесение интенсивной полосы при 1997 $см^{-1}$ в спектре C_8 и предложено новое отнесение частот в спектре молекулы C_9 .

М.А.

(+2)

X. 1991, № 20

И. Н. Сенченя

Сы

1990

Slanina Zdenek.

раствор THEOCHEM 1990,
номер 65 (1-2), 143-51.
Эксперимент

(сер. ● Si₆H₆; III)

C₄

1990

3 Д43. Оценка разности энергий линейной и ромбической структур газообразного C₄. An estimation of the energy difference between the linear and rhombic structures of C₄(g) / Slanina Zdeněk // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 173, № 2—3.— С. 164—168.— Англ.

По экспериментальным спектроскопич. данным для относит. конц-ии линейной и ромбич. структур C₄ в насыщенном паре при т-рах 2400 и 3003 К определены константы равновесия K_p, а при использовании имеющихся данных квантовохимич. расчетов геометрич. параметров и частот этих молекул определены их энтальпии образования ΔH₀⁰, разности которых и дают разность энергий обеих конфигураций. При очень малом различии энтальпий образования обоих изомеров (на ~10—12 кДж/моль больше для ромбич. конфигурации) построенная от 1000 до 5000 К зависимость равновесных конц-ий от т-ры показывает в этом интервале постоянство конц-ий во всем интервале с превышением конц-ий линейного изомера от 10 до 20 раз (в зависимости от вариантов выбора квантовохимич. данных по частотам колебаний).

В. Н. Сошников

М.Л.

ф. 1991, № 3

C₄

1990

' 113: 238348w An estimation of the energy difference between the linear and rhombic structures of the carbon tetramer (C₄(g)). Slanina, Zdenek (Otto-Hahn-Inst., Max-Planck-Inst. Chem., D-6500 Mainz, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173(2-3), 164-8 (Eng). The available obsd. thermodyn. data on C₄(g) formation have been combined with the species thermodyn. potential based on quantum-chem. mol. parameters. The treatment yields for the difference in the ground-state energies between the linear and rhombic C₄ structures a value of -10.01 kJ/mol.

разность
энергии
линейн. и
ромбич.

структур, до

С.А. 1990, 113, N 26

C₄⁻

1991

115: 217415s Theoretical study of optical excitations of linear tetraatomic carbon anion (C₄⁻). Adamowicz, Ludwik (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *Chem. Phys.* 1991, 156(3), 387-94 (Eng). Photoelectron vertical excitations of the C₄⁻ linear cluster were detd. using the 1st-order correlation orbital method and the coupled cluster method. Excitation energies (in eV) for the calcd. states of C₄⁻ are, resp.: 1.24 (²Σ_g⁺), 1.63 (²Σ_u⁺), 2.91 (²Π_u), 3.45 (⁴Π_u), 3.78 ((2) ²Π_u) and 5.16 (²Φ_u). The 1st 4 excitations are below the electron ejection threshold of 3.75 eV, the 5th lies at the threshold, and the 6th is a metastable state.

U.A.

C.A. 1991, 115, N20

Cy

1991

Adamowicz Ludwik.

Ae

J. Chem. Phys. 1991,
94(2), 1241-6.

(C₂v. ● C₃; III)


C₄

1991

Arnold D. W., Brad-
forth S. E. et al.

(Te)

J. Chem. Phys. 1991, 95
(12), 8753-64.

(see  C₂ ÷ C₁₁ ; III)

C₄

От 36060

1991

12 Д101. Структура кластерного радикала C₄. The structure of the C₄ cluster radical / Heath J. R., Saykally R. J. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 4.— С. 3271—3273.— Англ.

С помощью лазерной спектроскопии поглощения исследована $\nu_3(\sigma_u)$ фундаментальная колебательно-вращательная полоса охлажденного в струе C₄ ($^3\Sigma_g^-$). Исследовано влияние неоднородного магн. поля (100—200 Гс). Полученные результаты интерпретированы с помощью известных неэмпирич. расчетов. Сделано заключение, что молекула линейна и обладает кумуленоподобной структурой.

М.А.

фр. 1991, N12

C₄

от 36060

1991

№ 24 Б1338. Структура кластерного радикала C₄.
The structure of the C₄ cluster radical / Heath J. R.,
Saykally R. J. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 4.—
С. 3271—3273.— Англ.

Методом полупроводниковой лазерной спектроскопии в интервале 1540—1560 см⁻¹ измерена вращат. структура полосы $\nu_3(\sigma_u)$ в ИК-спектре поглощения кластерных радикалов C₄(³Σ_g⁻), получающихся при лазерном испарении углерода в сверхзвуковую импульсную струю аргона. Начало полосы при 1548,9368 см⁻¹. Значения вращат. постоянных (в см⁻¹): B' = 0,16486, B'' = 0,16542, D' = 8,7 · 10⁻⁷ (D'' принята равной нулю), R_{эфф} = 1,3043 А. Каких-либо свидетельств нелинейности структуры молекулы не обнаружено, что согласуется с данными ряда неэмпирич. расчетов. Ранее обнаруженная нелинейность строения радикала C₄ в матрице инертных газов объяснена влиянием матричного окружения. В. М. Ковба

л. л.

Х. 1991, № 24

C₄

(OM 36136)

1991

Kurtz J., Adamowicz L.,

колебат.
частоты,
интенсивн.,
теорет.
расчет.

Astrophys. J. 1991, 370,
N2, Pt 1, 784-790.

Theoretical vibrations of
carbon chains C₃, C₄, C₅, C₆,
C₇, C₈ and ● C₉.

Cy

1991

Lammertsma K.,
Gruner O. F., et al.,

et al.

J. Chem. Phys. 1991, 94,
N 12, Pt 1. C. 8105-8110.

(C₆H₆ ● C₄H⁺; III)

C₄

1991

115: 99719u Rhombic carbon tetramer. Does it contain the shortest nonbonding carbon-carbon distance? Lammertsma, Koop; Guner, Osman F.; Sudhakar, Pamidighantam V. (Dep. Chem., Univ. Alabama, Birmingham, AL 35294 USA). *J. Chem. Phys.* 1991, 94(12, Pt. 1), 8105-11 (Eng). In this ab initio MO study the bonding properties between the inverted carbons in rhombic C₄ and [1.1.1]propellane are discussed. Rhombic C₄, its protonated forms C₄H⁺ and C₄H₂²⁺, and its linear isomer were studied with the 6-311G(2d,p) basis set and all electron correlation using Moeller-Plesset perturbation theory at second order. The rhombic form of C₄ is essentially isoenergetic with the linear form; the estd. harmonic vibrational frequencies for both are compared with exptl. data. The MO and topol. one-electron d. analyses show that the cross-ring bond of rhombic C₄ is topol. unstable (at various levels of theory) which suggests a frozen transition for C-C bond making/breaking. At MP4(SDTQ) this cross-ring distance is only 1.546 Å. The stabilizing properties of rhombic C₄ (and C₄H⁺, and C₄H₂²⁺) are compared with those of the well known [1.1.1]propellane, which at MP2/6-31G* has a longer cross-ring bond.

структура,
стабильность,
расчет

(12)

X



C.A. 1991, 115, N10

C₄H⁺, C₄H₂²⁺

C4

1991

20 Б1087. Неэмпирическое изучение структуры, инфракрасных спектров и теплоты образования C_4 . Ab initio study of the structure, infrared spectra, and heat of formation of C_4 / Martin J. M. L., François J. P., Gijbels R. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 5.— С. 3753—3761.— Англ.

Методом теории возмущений Мёллера — Плессета 2-го порядка (МП2) в базисах 6-311ГФ* и [5s3p1d] оптимизированы геометрии и рассчитаны гармонич. колебат. частоты и ИК-интенсивности линейного ($D_{\infty h}$, $^3\Sigma_g^-$, I) и ромбич. (D_{2h} , 1A_g , II) изомеров C_4 . Уточнение энергий проведено с помощью методов квадратичного configuraц. вз-вия с поправкой на тройные возбуждения и МП4 со спиновым проектированием и базисов вплоть до [5s3p2d1f]. Согласно наиболее точным расчетам II примерно на 1 ккал/моль стабильнее I. Теплота образования C_4 при 0К оценена в 249,6 ккал/моль. Высказано предположение о принадлежности II наблюдавшейся в матрицах ИК-полосы 1284 см^{-1} и рассчитаны соотв-щие частоты девяти изотопомеров II. В. Я. Беспалов

М.А.

X. 1991, N 20

C4

1991

10 Д79. Неэмпирическое исследование структуры, инфракрасных спектров и теплоты образования C_4 . Ab initio study of the structure, infrared spectra, and heat of formation of C_4 / Martin J. M. L., François J. P., Gijbels R. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 5.— С. 3753—3761.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в нескольких больших базисах сгруппированных гауссовых ф-ций, включающих ф-ции до f-типа, с учетом квадратичного конфигурац. взаимодействия и корреляции электронов в 4-м порядке теории возмущений Меллера — Плессета со спиновым проектированием исследовано электронное строение C_4 в низколежащих состояниях 1A_g и $^3\Sigma_g^-$. Отмечено, что относит. стабильность циклической и линейной структур критически зависит от базиса. В наилучшем расчете циклич. структура оказывается на ≈ 1 ккал/моль выгоднее линейной и обладает теплотой образования при 0 К, равной 249,6 ккал/моль. Приведены равновесная геометрия, гармонич. частоты, изотопные сдвиги. В. Л. Лебедев

М.Л.

(H) Δ

фр. 1991, № 10

C_4 (Δ и H)

C
4

1991

114: 171764d Ab initio study of the structure, infrared spectra, and heat of formation of the carbon tetramer. Martin, J. M. L.; Francois, J. P.; Gijbels, R. (Dep. SBM, Limburgs Univ. Cent., B-3590 Diepenbeek, Belg.). *J. Chem. Phys.* 1991, 94(5), 3753-61 (Eng). The lowest-lying 1A_g and $^3\Sigma_g^-$ states of C_4 have been studied using basis sets including; f-functions, quadratic CI, and full fourth-order Moeller-Plesset perturbation theory with multiple spin projection. Basis-set effects on the linear-cyclic sepn. have been found to be fairly significant. Use of the 6-311G* and [5s3p1d] basis sets leads to qual. different conclusions; this problem is remedied by expansion of the polarization space. At the highest level of theory considered, the cyclic structure lies about 1 kcal/mol below the linear structure. A G1-type est. of its heat of formation at 0 K of 249.6 kcal/mol is proposed. This value is in disagreement with the generally quoted exptl. values, but in good agreement with third-law values by J. Drowart, et al., (1959) cor. for improved partition functions. Geometries and harmonic frequencies are reported. It is tentatively suggested that a matrix IR band at 1284 cm^{-1} may belong to cyclic C_4 ; to aid experimentalists in confirming or rejecting this assignment, theor. isotope shifts are reported.

смыкнута
Di, ΔH_f°
рацим

C.A. 1991, 114, N 18

1991

C₄
C₄⁺

1 Б1109. Электронная и молекулярная структура C₄: расчеты методом конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями. The electronic and molecular structure of C₄: multireference configuration-interaction calculations / Parasuk V., Almlof J. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 12, Pt 1.— С. 8172—8177.— Англ.

М.А.

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям рассчитан ряд низколежащих электронных состояний молекулы C₄. Орбитали получены многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве. Использован базис атомных натуральных орбиталей, аппроксимированных набором сгруппированных гауссовых ф-ций (13s8p6d1f)/[4s4p2d1f]. Оптимизированы геометрич. параметры для ромбич. и линейных кумуленовой и полиацетиленовой структур. Найдено, что низшую энергию имеет линейная кумуленовая структура с электронным состоянием ³Σ⁻; энергии ромбич. структуры на 4,1 ккал/моль выше. Проведены также предварит. расчеты различных структур иона C₄⁺.

X.1992, N1

А. А. Сафонов

C4

1991

12 Д184. Электронное и молекулярное строение C_4 . Расчеты методом конфигурационного взаимодействия с использованием набора стандартных конфигураций. The electronic and molecular structure of C_4 . Multireference configuration-interaction calculations / Parasuk V., Almlöf J. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 12, Pt 1.— С. 8172—8177.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе гауссовых ф-ций $13s8p$ с включением поляризационных d - и f -ф-ций с группировкой в базис атомных натуральных орбиталей и учетом корреляции электронов методами полного активного пространства и конфигурац. взаимодействия с использованием набора стандартных конфигураций исследовано электронное строение C_4 . Обнаружено, что основным состоянием является кумуленоподобное ${}^3\Sigma_g^-$ с длинами связей 1,306 и 1,287 Å (центральная), а ромбич. структура (длина связи 1,432 Å, угол $64,5^\circ$) расположена на 4,1 ккал/моль выше по энергии. Также рассчитаны C_4^+ : кумуленовая длина связи 1,351 и 1,260 Å, ромбическая 1,427 Å и $74,8^\circ$.

M.H.

ср. 1991, № 12

C4

1991

115:79301y The electronic and molecular structure of the carbon tetramer: multireference configuration-interaction calculations. Parasuk, V.; Almlof, J. (Dep. Chem., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Chem. Phys.* 1991, 94(12, Pt. 1), 8172-7 (Eng). Multireference configuration-interaction methods were used to calc. equil. geometries for different C₄ structures, using large basis sets of at. natural orbitals. The ground state of C₄ is linear, cumulene-like with a $^3\Sigma_g^-$ electronic state and with an energy 4.1 kcal/mol below the rhombic structure. The choice of basis set plays a crucial role in the detn. of the ground-state conformation.

структура,
электронные
состояние,
расчет

с.А. 1991, 115, № 8

C₄²⁻

1991

Руукко Рекка, Runeberg Niino.

частоты
компаний, у. Mol. Struct. Theochem.
струк-
тура 1991. 234, с. 269-277.

(сст. ● NCCN; III)

C₄

1991

114: 153189r A combination band at 1699.8 cm⁻¹ for the carbon tetramer trapped in argon. Shen, L. N.; Withey, P. A.; Graham, W. R. M. (Dep. Phys., Texas Christ. Univ., Fort Worth, TX 76129 USA). *J. Chem. Phys.* 1991, 94(4), 2395-400 (Eng). An absorption was detected at 1699.8 cm⁻¹ in the midinfrared spectrum of the vacuum UV photolysis products of 1,3-butadiene trapped in Ar at 10 K, which on the basis of extensive ¹³C-substitution expts. is shown to belong to the C₄ carbon chain. The behavior of the new band correlates closely with the ν_2 , C:C stretching vibration of linear C₄ at 1543.4 cm⁻¹ identified in an earlier paper. The 1699.8 cm⁻¹ absorption is a combination band involving the C:C stretching vibration and a bending mode of C₄, with a *cis*-bent structure.

check my
b

reampuse

C.A. 1991, 114, N16

1991

C₄

Sowa Marianne B.,
Hintz Paul A. et al.

(Do)

J. Chem. Phys. 1991,
95 (6), 4719-20.

(see ● C₂; III)

Cy -

1991

8 Д154. Изучение методом связанных кластеров фотоэлектронных спектров C_4^- . A coupled-cluster study of the photoelectron spectra of C_4^- / Watts John D., Cernusak Ivan, Bartlett Rodney J. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 178, № 2—3.— С. 259—265.— Англ.

Методом связанных кластеров (МСК), учитывавшим вклады одно-, двух- и, частично, трехкратных возбуждений, выполнены расчеты энергетич. характеристик C_4^- и C_4 . Найдены разности энергий линейной (Л) и ромбич. (Р) форм для рассмотренных молекул, величины вертикальных потенциалов ионизации Л-формы $C_4^- (^2P_g)$ и Р-формы $C_4^- (^2B_{2g})$, а также вертикальное сродство к электрону Л- и Р-форм C_4 . Расчеты МСК проводились с использованием МО, полученных тремя различными методами ССП: неограниченным методом Хартри — Фока (ХФ), ограниченным методом ХФ для открытых оболочек и квазиограниченным методом ХФ.

А. И. К.

М.А.

① C₄

ср. 1991, № 8

L4

1991

Watts J.D.; Cernusak I.,
et al.,

(Ac)

Chem. Phys. Lett., 1991,
178, N 2-3, C: 259-265



(all. L4, III)

1991

17 Б1209. Фотоэлектронный спектр C_4^- и теория связанных кластеров. A coupled-cluster study of the photoelectron spectra of C_4^- / Watts J. D., Cernusak I., Bartlett R. J. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 178, № 2—3.— С. 259—265.— Англ.

В рамках многочастичной теории возмущений с учетом членов до 4-го порядка и теории связанных кластеров проведены расчеты вертикальных потенциалов ионизации (E_i) анионов C_4^- и вертикального сродства к электрону (E_e) молекул C_4 в линейной (I) и ромбич. (II) конформациях. Полные энергии обоих изомеров C_4 оказались близкими, тогда как для C_4^- конформация I на 30 ккал/моль более энергетически выгодна, чем II. Полученные значения E_i для линейного изомера C_4^- хорошо согласуются с лит-рными фотоэлектронным спектром и на $\approx 1,5$ эВ превышают значения для изомера II. Отмечено, что для нейтр. молекул C_4 значения E_e также увеличивается (на $\approx 1,3$ эВ) для I по сравнению с изомером II.

О. А. Басченко

C_4 (Ae)

X. 1991, N 17

(11)

(9), Ae

A

C_4^-
 ~~C_4~~

Cy-

1991

114:195466j A coupled-cluster study of the photoelectron spectra of the carbon tetratomic mononegative ion. Watts, John D.; Cernusak, Ivan; Bartlett, Rodney J. (Quantum Theory Project, Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 178(2-3), 259-65 (Eng). Many-body perturbation theory and coupled-cluster theory have been used to compute the vertical ionization potentials of linear and orthorhombic C_4^- and the vertical electron affinities of linear and orthorhombic C_4 . The ionization potentials of linear C_4^- give a good account of the obsd. photoelectron spectrum.

ороме-зекр
Слекрп ,

М.А.

с.А.1991, 114, N20

C4

DM 37078

1991

№ 6 Б1161. Фурье-спектроскопия деформационного колебания C_4 в далекой инфракрасной области. Fourier transform far infrared spectroscopy of a C_4 bending mode / Withey P. A., Shen L. N., Graham W. R. M. // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 2.— С. 820—823.— Англ.

В далекой ИК-области измерены (фурье-спектрометр, разрешение $0,2 \text{ см}^{-1}$) спектры поглощения изолир. в аргоновой матрице (10 К) изотопозамещ. радикалов C_4 , образующихся при вакуумном УФ-фотолизе (α -лаймановское излучение от H_2/He -микроволнового разрядного источника) бутадиена $H_2C=CH-CH=CH_2$ (I); $H_2^{13}C=CH-CH=CH_2$ (II); $H_2^{13}C=CH-CH=^{13}CH_2$ (III); $H_2C=^{13}CH-CH=CH_2$ (IV) или ацетилена ($H^{13}C\equiv^{13}CH$ (V)). В области $160-175 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось по две полосы с интервалом между ними около 2 см^{-1} , отнесенных к деф. кол. $\nu_5(\pi_u)$ молекулы C_4 (два различных места захвата молекул в матрице). Значения частоты $\nu_5(\pi_u)$ (в см^{-1}) для отдельных изо-

М.А.

X. 1992, № 6

топомеров: $^{12}\text{C}_4$ (I)—172,4; $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_3$ (II, IV)—170,7; $^{12}\text{C}_2^{13}\text{C}_2$ (III)—169,0; $^{13}\text{C}_1\text{C}_3$ (V)—165,5. На основании полученных результатов, с использованием полученных авторами ранее данных по изотропной структуре полосы антисимм. вал. кол. $\nu_3(\sigma_u)$ C_4 в области 1543—1484 см^{-1} (для $^{12}\text{C}_4$ — 1543,4 см^{-1}) рассчитаны след. параметры силового поля молекулы $\text{C}_{(1)}\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)}\text{C}_{(4)}$: $f(\text{C}_1\text{C}_2) = f(\text{C}_3\text{C}_4) = 8,423$; $f(\text{C}_2\text{C}_3) = 10,6$; $f(\text{C}_1\text{C}_2/\text{C}_2\text{C}_3) = f(\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_3\text{C}_4) = 0,34$ мдин/А; $f(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3) = f(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4) = 0,13$, $f(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4) = 0,06$, $f(\text{всврн.}-\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4) = 0,26$ мдин·А/рад.². При расчетах принималась линейная структура молекулы со след. геометрич. параметрами, взятыми из результатов неэмпирич. расчетов: $R(\text{C}_1-\text{C}_2) = R(\text{C}_3-\text{C}_4) = 1,330$ А, $R(\text{C}_2-\text{C}_3) = 1,305$ А. В. М. Ковба.

1992

C₄

Kranze R. H., Graham
W. R. M.

47th Ohio State Univ.,
Int. Symp. Mol. Spectrosc.,
Columbus, Ohio June 15-19,
1992. Columbus (Ohio), 1992.
C. 164. (see. C₅; III)

u. n.

64

1992

6 Д115. Спектр и структура молекулы C_4 . The spectrum and structure of the C_4 molecule / Nygren Martin A., Pettersson Lars G. M. // Chem. Phys. Lett. — 1992. — 191, № 5. — С. 473—476. — Англ.

В многоссылочном приближении функционала связанных пар с использованием базиса, включающего f-ф-ции, рассчитаны низшие дипольно-разрешенные переходы в ромбич. структуре молекулы C_4 . Самым низшим переходом является переход ${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ с энергией 16000 см^{-1} . Показано, что линейное состояние ${}^3\Sigma_g^-$ лежит на 3,7 ккал/моль ниже ромбич. состояния 1A_g .

М.П.

Ф. 1993, № 6

64

1994

№ 5 Б1018. Спектр и структура молекулы C_4 . The spectrum and structure of the C_4 molecule /Nygren Martin A., Pettersson Lars G. M. //Chem. Phys. Lett. —1992.—191, № 5.—С. 473—476.—Англ.

В рамках усредненного функционала связанных пар в базисах, включающих f -функции, рассчитаны нижние диполь-разрешенные переходы в ромбич. структуре молекулы C_4 . Предсказано существование нижнего перехода ${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_g$, доступного для исследований с помощью лазера на красителях, вблизи $16\,000\text{ см}^{-1}$. Установлено, что состояние ${}^3\Sigma_g^-$ расположено на $3,7$ ккал/моль ниже, чем состояние 1A_g в ромбич. структуре. Н. Н. Морозов

М.А.

X. 1994, N5

1992

L4

116: 264480q The spectrum and structure of the carbon tetraatomic molecule. Nygren, Martin A.; Pettersson, Lars G. M. (Inst. Theor. Phys., Univ. Stockholm, S-113 46 Stockholm, Swed.). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 191(5), 473-6 (Eng). The lowest dipole-allowed transitions in the orthorhombic structure of the C_4 mol. were computed using multireference internally contracted ACPF methods and basis sets including f functions. The lowest transition (${}^1B_{1u} - {}^1A_g$) accessible by dye-laser is predicted around 16,000 cm^{-1} . The linear ${}^3\Sigma_g^-$ state is obtained 3.7 kcal/mol lower than the orthorhombic 1A_g state.

(${}^1B_{1u} - {}^1A_g$)

meop. pacum

C. A. 1992, 116, N26

C4

DM-37208

1992

119: 279305x Linear and cyclic isomers of the carbon tetratomic molecules. A theoretical study with coupled-cluster methods and large basis sets. Watts, John D.; Gauss, Juergen; Stanton, John F.; Bartlett, Rodney J. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611-2085 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 97(11), 8372-81 (Eng). The ground electronic states of linear and rhombic C₄ have been studied by high level ab initio quantum chem. techniques. Geometries, harmonic vibrational frequencies, IR intensities, and other quantities have been detd. using 4s3p2d1f correlation consistent basis sets and coupled-cluster methods including triple excitations. The linear-rhombic isomer energy

См. также,
см. также.

До, м. л. л. л. л.

C.A. 1993, 119, N 26

difference has been investigated with a range of basis sets, including a 5s4p3d2f1g correlation consistent set. The linear-rhombic energy difference is influenced significantly by basis set, presence of triple excitations, and the choice of ref. function for the open-shell linear isomer. The effect of basis set variation is complex, but once a reasonable quality of basis set has been achieved, further extensions favor the rhombic isomer. The inclusion of triple excitations also favors the rhombic isomer. The use of a RHF ref. function for the linear isomer yields higher energies at the coupled-cluster level than if an UHF ref. function is used, thereby again favoring the rhombic isomer. The most complete calcns. of this study [coupled-cluster singles and doubles with noniterative triples (CCSD(T)) with a 5s4p3d2f1g basis set] indicate that the rhombic isomer is preferred by about 1 kcal mol⁻¹. The coupled-cluster vibrational frequencies of the linear isomer are all real, in agreement with previous work, indicating that this isomer is not bent in the gas phase. The IR intensities of linear C₄ obtained in this work differ significantly from those obtained previously with smaller basis sets and either SCF theory or second-order perturbation theory. The present calcns. give a dissocn. energy of C₄ of 433 kcal mol⁻¹, which is close to a previous value obtained with the aid of an empirical correction, and implies that several exptl. ests. of the heat of formation of C₄ are unreliable. Electron detachment energies of linear C₄ and electron affinities of C₄ are computed with larger basis sets than previously and are in very good agreement with recent anion photoelectron data.

C.A. 1993, 119, N 26

С4

1993

Nakata, M.,

Библиографический журнал 1993, 42(2), 79-93.

из в
манускрипте,
отбор

(анн. С3; III)



1993

 C_4
 C_4^+ , C_4^-

120: 38480r Improved electron propagator methods: an investigation of the carbon tetraatomic neutral molecule, mononegative ion, and monopositive ion (C_4 , C_4^- , and C_4^+). Ortiz, J. V. (Dep. Chem., Univ. New Mexico, Albuquerque, NM 87131 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(9), 6716-26 (Eng). Several new electron propagator methods for the calcn. and interpretation of vertical and adiabatic electron binding energies are applied to C_4 , C_4^- , and C_4^+ . Among these methods are geometry optimizations of doublet species using neutral and dianionic ref. states, renormalized calcns. of vertical electron binding energies using UHF ref. states, and anal. of correlated energy differences and corresponding orbitals in terms of one-electron expectation values. The adiabatic electron affinity of linear C_4 is calcd. to be 3.69 eV, in excellent agreement with photoelectron spectra. The corresponding result for the cyclic isomer, 2.17 eV, is very close to ests. from Coulomb explosion imaging. Ionization energies for both isomers also are calcd. Geometrical changes accompanying addn. or removal of electrons are interpreted in terms of electrostatic interactions between nuclei and electrons assigned to Feynman-Dyson amplitudes.

Г, метил
 аце, метр
 асрем, Ас

C. A. 1994, 120, NY

C4

1993

119: 56391w The equation-of-motion, coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited-state properties. Stanton, John F.; Bartlett, Rodney J. (Dep. Chem. Phys., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 98(9), 7029-39 (Eng). A comprehensive overview of the equation of motion coupled-cluster (EOM-CC) method and its application to mol. systems is presented. By exploiting the biorthogonal nature of the theory, it is shown that excited-state properties and transition strengths can be evaluated via a generalized expectation-value approach that incorporates both the bra and ket state wave functions. Reduced d. matrixes defined by this procedure are given by closed form expressions. For the root of the EOM-CC effective Hamiltonian that corresponds to the ground state, the resulting equations are equiv. to the usual expressions for normal single-ref. CC d. matrixes. Thus, the method described in this paper provides a universal definition of coupled-cluster d. matrixes, providing a link between EOM-CC and traditional ground state CC theory. Excitation energy, oscillator strength, and property calcns. are illustrated by means of several numerical examples, including comparisons with full CI calcns. and a detailed study of the 10 lowest electronically excited states of the cyclic isomer of C₄.

10 электронных
 в. волновых
 функций

©. A. 1993, 119, № 6

C₄

1994

123: 20668k EPR and FTIR spectroscopy of C₄, C₃H and OC₃H in solid neon and argon (neon, argon, propylene). Jiang, Qian (Texas Christ. Univ., Fort Worth, TX USA). 1994. 117 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA9505484. From Diss. Abstr. Int. B 1995, 55(9), 3948.

crekmp

② C₃H, OC₃H (crekmp)

C. A. 1995, 123, N 2

1994

C-4

(R)
B, D

121: 21232j Infrared diode laser spectroscopy of the ν_3 fundamental and $\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$ sequence bands of the C_4 radical in a hollow cathode discharge. Moazzen-Ahmadi, N.; Thong, J. J.; McKellar, A. R. W. (Dep. Phys., Univ. Lethbridge, Lethbridge, AB Can. T1K 3M4). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(6), 4033-8 (Eng). The IR absorption spectrum of the linear C_4 radical was studied in an extension of the original observation of gas-phase C_4 (1991). The expt. was performed using a flowing mixt. of C_2H_2 and He subjected to a hollow-cathode discharge, which was probed at 1525-1570 cm^{-1} using a tunable diode laser spectrometer. Transitions with $N \leq 60$ were measured. Their anal. yielded band origins, rotational, and centrifugal distortion parameters for the lower and upper vibrational states, and l-type doubling parameters for the degenerate bending states ν_5 and $\nu_3 + \nu_5$. The ν_3 origin was detd. as 1548.6128(4) cm^{-1} , the ground state rotational and centrifugal distortion parameters were $B = 4979.89(21)$ MHz and $D = 0.848(44)$ kHz, and the l-doubling parameters for ν_5 was $q_5 = 10.98(13)$ MHz. This value for q_5 was used to est. the ν_5 frequency of gas-phase C_4 as 160 ± 4 cm^{-1} . Both the $l = 0$ and 2 components of the $\nu_3 + 2\nu_5 - 2\nu_5$ sequence band were tentatively obsd., but a detailed anal. was not yet possible. The results were completely consistent with a linear structure for the triplet ground state of C_4 , and showed no effects of quasilinearity such as that exhibited by C_3 .

C.A. 1994, 121, 22

Cy⁻

1995

Forney D., Jacob M.E.
et al.

лек в
наименование

J. Mol. Spectrosc.
1995, 170(1), 178-214.

(суд. МСС; III)

C4

[OM-38125]

1995

Keith R. Lykke,

Phys. Rev. 1995, A52,
N2, 1354 - 1357.

Fragmentation
of C₆₀: Experi-
mental detec-
tion of
C₁, C₂, C₃ and
C₄ by XUV

portionization.

Cy

(CM-37971)

1995

Martin J.M.L., Taylor P.R.,
J. Chem. Phys., 1995, 102,
N20, 8270 - 8273.

Accurate ab initio total atomic-
zation energies ● of the C_n

clusters ($n = 2-10$).

1995

122: 173042f Infrared diode laser spectroscopy of C_4 . The $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ sequence band. Moazzen-Ahmadi, N.; Thong, J. J. (Department of Physics, University of Lethbridge, Lethbridge, Alberta, Can.). *Chem. Phys. Lett.* 1995, 233(4), 471-6 (Eng). The $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ sequence band of the linear C_4 radical in the gas phase has been studied using a tunable diode laser spectrometer. A flowing mixt. of acetylene and helium was used to generate the C_4 radicals. Seventy-three rovibrational transitions were measured in the 1530 to 1562 cm^{-1} spectral region. Transitions with N-values up to 60 were measured. The anal. yielded a band origin of 1548.0101(3) cm^{-1} . In addn., rotational, centrifugal distortion, and l-type doubling parameters for the degenerate bending states $\nu_4 = 1$ and ($\nu_3 = 1, \nu_4 = 1$) were detd. The l-type doubling parameter for $\nu_4 = 1, q_4 = 5.52(19)$ MHz, was used to est. the ν_4 frequency of gas-phase C_4 to be 352(15) cm^{-1} .

C_4
(Pi)
C.A. 1995, 122, N14

C₄⁻

1995

Schmatz S.,
Botschwina P.

Уд, ядерных
возбужденных
мер.
параметр

Int. J. Mass Spectrom.
Ion Processes 1995, 149/
150, 621-9.

● (Cell. C₃⁻; III)

C70

[Om. 38387]

1996

Akira Watanabe* and
Osamu Ito* et al.,

J. Phys. Chem., 1996, 100,
10518-10522

Excited States of C70 and
the Intersystem Crossing

Process Studied by Picosecond
Time-Resolved Spectroscopy in the
Visible and Near-IR Region

1996

F: C4

P: 3

97.13Б1223. {3}'СИГМА'[u]{-}'<-'X{3}'СИГМА'[g]{-}-электронный спектр поглощения линейной C[4] в неоновой матрице. The {3}'СИГМА'[u]{-}'<-'X{3}'СИГМА'[g]{-} electronic absorption spectrum of linear C[4] in a neon matrix / Freivogel P., Grutter M., Forney D., Maier J. P. // Chem. Phys. Lett. - 1996. - 249, N 3 - 4. - С. 191-194. - Англ.

Отобранные по массе ионы C[4]{-} изолировали в матрице из неона. В результате УФ-фотолиза, в процессе или после формирования, получены матрицы, содержащие нейтральные молекулы C[4]. Получены электронные спектры поглощения (начало полосы - 380 нм), отнесенные к переходу {3}'СИГМА'[u]{-}'<-'X{3}'СИГМА'[g]{-}. Определены колебательные частоты в верхнем состоянии.

РМХ 1997

1996

C₄

124: 159150z The ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow X {}^3\Sigma_g^-$ electronic absorption spectrum of linear C₄ in a neon matrix. Freivogel, P.; Grutter, M.; Forney, D.; Maier, J. P. (Institut fuer Physikalische Chemie der Universitaet Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 249(3,4), 191-4 (Eng). The electronic absorption spectrum of linear C₄ in a neon matrix has been detected. This was achieved by codepositing mass selected C₄⁻ ions with an excess of neon and UV irradiation of the matrix during or after deposition. Mass selection, exptl. and spectroscopic evidence, available ab initio calcns. and comparison with the spectra of C_{2n} (n = 3-7) chains lead to the conclusion that the obsd. band system with origin at ~380 nm is due to the ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow X {}^3\Sigma_g^-$ transition of linear C₄. Vibrational frequencies of C₄ in the excited electronic state have been inferred.

(7A. C₄ in Ne) ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow X {}^3\Sigma_g^-$

in Ne matrix

pulse

C. A. 1996, 124, n12.

C₄ *summa*.

AM 38376

1996

ab initio
(racem)

124: 245250p Is there evidence for detection of cyclic C₄ in IR spectra? A accurate *ab initio* computed quartic force field. Martin, Jan M. L.; Schwenke, David W.; Lee, Timothy J.; Taylor, Peter R. (Dep. SBG, Limburgs Univ. Cent., B-3590 Diepenbeek, Belg.). *J. Chem. Phys.* 1996, 104(12), 4657-63 (Eng). The quartic force field of cyclic C₄ was computed using basis sets of spdf quality and augmented coupled cluster methods. The effect of core correlation and further basis set extension was studied. Vibrational energy levels were obtained using perturbations theory and 2 different variational approaches. A severe Fermi resonance exists between the most intense vibration, ν_6 , and $\nu_3 + \nu_5$ through an exceptionally large $k_{356} = -258.2 \text{ cm}^{-1}$; a large $k_{1356} = -54.8 \text{ cm}^{-1}$ causes significant higher-order anharmonicity, including a shift in ν_6 of $+9 \text{ cm}^{-1}$. C₄ appears to be an excellent test case for methods for solving the vibrational Schroedinger equation, since perturbation theory breaks down even when the above resonances are accounted for. The best est. for ν_6 , $1320 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, may suggest its assignment to a feature detected at 1284 cm^{-1} in Ar and 1302 cm^{-1} in Kr matrix, but this would imply an unusually large matrix red shift in Ar.

C.A. 1996, 124, n 18

C₄⁻

1996

125: 341625f Emission spectrum of mass-selected C₄⁻: C²Π_u → X²Π_g in a neon matrix. Schaefer, Martin; Grutter, Michel; Fulara, Jan; Forney, Daniel; Freivogel, Patrick; Maier, John P. (Institut fuer Physikalische Chemie der Universitaet Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 260(3,4), 406-408 (Eng). The laser excited emission spectrum of the C²Π_u → X²Π_g electronic transition of mass-selected C₄⁻ embedded in a 5 K Ne matrix was obsd. This is an extension of the technique coupling mass spectrometry and matrix isolation and allows information on the vibrational frequencies of the species in the ground state to be obtained. In the case of C₄⁻, 3 vibrational frequencies ($\nu_1(\sigma_g^*) = 2047(20)$, $\nu_2(\sigma_g^*) = 936(20)$ and $\nu_4(\pi_g^*) = 396(20)$ cm⁻¹) were inferred for the X²Π_g state.

(C²Π_u → X²Π_g)
ν₁, ν₂, ν₄

Ne - matrix

C.A. 1996, 125, N 216

C_4^-

$V_1 = 2047 (20)$

$V_2 = 936 (20)$

$V_4 = 396 (20)$

$X^2 \Pi_g$

Schäfer M., Crutler M., 1996
Fulara J., Forney D.
Frei Vogel P., Maier J.P.
Chem. Phys. Lett., 1996, 260,
N3/4, p. 406-408

Сектор C_4^- ● $C^2 \Pi_u \rightarrow X^2 \Pi_g$ в
Ne-лампке.

C₄⁻

1996

125: 259893h Rotationally resolved spectrum of the C $^2\Pi_u$ - $X^2\Pi_g$ electronic transition of C₄⁻ via resonant two-photon detachment spectroscopy. Zhao, Yuexing; de Beer, Esther; Neumark, Daniel M. (Dep. Chemistry, Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1996, 105(7), 2575-2582 (Eng). The C $^2\Pi_u$ - $X^2\Pi_g$ electronic transition of C₄⁻ was studied by both 1-color and two-color resonant two-photon detachment (R2PD) spectroscopy. The 1-color spectrum reveals vibrational structure in the excited anion state. Transitions due to excitations in one of the sym. stretching modes as well as the bending modes are obsd. Spectral resolu. in the 1-color expt. is limited by power broadening; using two-color R2PD, rotationally resolved spectra of the origin and 2₀¹ bands of the C $^2\Pi_u$ - $X^2\Pi_g$ transition were obtained. Mol. consts. detd. by fitting the rotationally resolved spectra are generally in good agreement with a recent ab initio calcn. by Schmatz and Botschwina [*Int. J. Mass. Spec. Ion. Proc.* 149, 621(1995)]. Perturbations in the 2₀¹ band are attributed to Fermi resonance interactions in the C $^2\Pi_u$ state.

(C²Π_u - X²Π_g)

M.N.

C.A. 1996, 125, N 20

C₄⁻

1996

125: 341763z Spectroscopy and electron detachment dynamics of C₄⁻, C₆⁻, and C₈⁻. Zhao, Yuexing; de Beer, Esther; Xu, Cangshan; Taylor, Travis; Neumark, Daniel M. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1996, 105(12), 4905-4919 (Eng). Resonant multiphoton detachment spectroscopy was used to obtain vibrationally resolved spectra of the C ²Π - X ²Π electronic transitions in C₄⁻, C₆⁻, and C₈⁻. Transitions due to vibrational excitations in the totally sym. stretching modes as well as the bending modes are obsd. The electron detachment dynamics subsequent to multiphoton absorption are studied by measuring the electron emission time profiles and electron kinetic energy distributions. The observation of delayed electron emission combined with the form of the electron kinetic energy distributions indicates that these species undergo the cluster equiv. of thermionic emission. This interpretation is supported by comparing the exptl. results to a microcanonical model for cluster thermionic emission.

кон. papers.
чекма.

C₂N⁻ - X₂N



©.A. 1996, 1915, N 26

1997

C4

128: 119814v An accurate equilibrium geometry for linear C_4 ($X^3\Sigma_g^-$). Botschwina, Peter (Inst. Physikalische Chemie, Univ. Göttingen, D-37077 Göttingen, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 186(1), 203-204 (Eng), Academic Press. The authors report the results of large-scale open-shell coupled cluster calcns. for the electronic ground state of linear $C_4(X^3\Sigma_g^-)$ with the aim of predicting its equil. bond lengths to an accuracy of ca. 0.0005 angstroms. Partially restricted open-shell coupled cluster theory with single and double excitation operators plus a perturbative treatment of the effects of connected triple substitutions was employed.

$X^3\Sigma_g^-$

расчет.

структура-минимум

моп. расчет

С.А. 1998, 128, N10

C₄, C₆, C₈

(Om. 38884)

1997

Congshan Xu, Gordon R.
Berton et al.,

Te gnd
Huykeex
A. WCM.
J. Chem. Phys., 1997,
107(9), 8428-8436

C₄

(Om 38921)

1997

Foltin M., Echt O., et al.,

J. Chem. Phys., 1997, 107
(16), 6246-6255.

Dissociation of singly
and multiply charged

differences: Emission of
 C_4 , or sequential emission
of C_4 ?

Cy-

1997

127: 168358n Electronic absorption spectra of C_4^- and C_n^- chains in neon matrixes. Freivogel, Patrick; Grutter, Michel; Forney, Daniel; Maier, John P. (Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel, Switz.). *J. Chem. Phys.* 1997, 107(1), 22-27 (Eng), American Institute of Physics. The absorption spectra of the electronic transitions A $^2\Sigma_g^+ - X^2\Pi_g$, B $^2\Sigma_u^+ - X^2\Pi_g$, (2) $^2\Pi_u - X^2\Pi_g$, and (3) $^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ of C_4^- , as well as A $^2\Sigma_g^+ - X^2\Pi_u$, (2) $^2\Pi_g - X^2\Pi_u$, and (3) $^2\Pi_g - X^2\Pi_u$ of C_6^- have been obtained in neon matrixes. The spectra were measured after mass-selected deposition of the anions with excess of neon at 5 K. The assignments are based on mass-selection, spectroscopic evidence, photobleaching behavior, and ab initio calcs. Vibrational frequencies in the electronically excited states have been inferred.

Ж. черны
ноуны,
в Не маны

(1) C_6^-

e. A. 1997, 127, N 12

C_4^+

1997

128: 235367a Density functional study of silicon carbide cluster cations C_4^+ , C_3Si^+ , $C_2Si_2^+$, CSi_3^+ , and Si_4^+ . Lavendy, H.; Robbe, J. M.; Flament, J. P.; Pascoli, G. (Lab. Dynamique Moleculaire Photonique, Center d'etudes Recherches Lasers Applications, Univ. Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq, Fr.). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1997, 94(10), 1779-1793 (Eng), Editions Scientifiques et Medicales Elsevier. In this work, we present the results of calcns., based on d.-functional theory, of the lowest electronic states, electronic structure, dipole moments and harmonic vibrational frequencies for various geometrical arrangements of the four-membered silicon-carbide cations. For C_4^+ , the linear and the rhomboidal forms are quasi-degenerate. The C_3Si^+ and Si_4^+ species exhibit a rhomboidal structure, while a linear one is favored for $C_2Si_2^+$. Finally the CSi_3^+ ground state is a sym. T-shaped structure with a central C atom. A comparative anal. of the total at. charge distributions in the three and four atoms clusters leads to a coherent scheme of the equil. geometry found for the ground state of the different clusters. Tendency rules for the reactivity of the silicon atoms are finally presented.

смыслы

(12)

C.A 1998, 128, N19

C_3Si^+



$C_2Si_2^+$

CSi_3^+

Si_4^+

F: C4[-]

P: 3

Um 39103(a)

1997

22Б1440. Инфракрасная спектроскопия аниона C[4]. Переотнесение полосы 1699,8 см⁻¹. Infrared spectroscopy of the C[4] anion: reassignment of the 1699.8 cm⁻¹ band / Szczepanski J., Vala M., Shen L. N., Withey P. A., Graham W. R. M. // J. Phys. Chem. A [бывш. J. Phys. Chem.]. - 1997. - 101, 47. - С. 8788-8792. - Англ.

Место хранения ГПНТБ России Измерены ИК-спектры поглощения анионов C{-}[4], изолированных в Ar-матрице. Использовался разработанный авторами новый плазменный источник кластерных анионов углерода (//J. Phys. Chem.- 1997 .- 101 .- С. 1841). На основании анализа влияния на спектры отжига матрицы, фотолиза и добавления в плазму источника CCl[4], выполняющего роль ловушки электронов,

ФЖХ, 1998, №2

сделан вывод, что полоса $1699,8 \text{ см}^{-1}$, приписываемая ранее комбинационному переходу $\nu_3(a_1) + \nu_5(b_2)$ нейтральной молекулы C_4 с цис-изогнутой структурой цепи, должна быть переотнесена как полоса антисимметричного валентного колебания $\nu_3(\sigma_u)$ аниона C_4^- . Такое переотнесение подтверждается результатами неэмпирических расчетов, выполненных различными методами. Библ. 32.

C_4^{2+}

2000

134: 106124u Stability properties of C_4^{2+} . Hogreve, H. (Centre de Physique Theorique, CNRS, F-13288 Marseille, Fr.). *THEOCHEM* 2000, 532, 81-86 (Eng), Elsevier Science B.V. The carbon tetramer dication C_4^{2+} is studied by multireference configuration-interaction calcns. Equil. geometries of C_4^{2+} are identified and their stability properties discussed. Although for the tetramer ion the neg. dissocn. energy, $-D_e$, turns out to be smaller than for the dications C_n^{2+} with $n = 2, 3$, thermochem. stability is not yet achieved. The size of the involved potential barriers, however, entails a high degree of metastability for C_4^{2+} .

теорет. расчёт
стабильности

С. А. 2001, 134, № 8

F: C4

P: 3

133:111672 The 3.SIGMA.u-.ltwarw. X3.SIGMA.g-
electronic spectrum of linear C4 in the gas phase.

Linnartz, Harold; Vaizert, Olga; Motylewski,
Tomasz; Maier, John P. Institute for Physical Chemistry,
University of Basel CHBasel 4056, Switz. J. Chem.
Phys., 112(22), 9777-9779 (English) 2000. The

3.SIGMA.u-.ltwarw. X3.SIGMA.g- electronic absorption
spectrum of linear C4 was detected in the gas phase.

The origin and several vibronic transitions were
recorded by cavity ring down spectroscopy through a
supersonic planar plasma. The origin band is found at
26,384.9(2) cm^{-1} (~379 nm). A partly rotationally
resolved origin band spectrum yields a value of
 $B_0' = 0.1570(5) \text{ cm}^{-1}$ for the electronically excited
3.SIGMA.u- state.

2000

C₄

[Dm. 40231]

2000

Max Mühlhäuser,
George E. Froudakis et al.,

структ.
структ.

Chem. Phys. Lett. 2000,
324, 195-200.

The electronic  spectrum of
linear and rhombic C₄.

Cy-

[OM. 40359]

2000

Naaman A., Sheeshan K.S.
et al.,

U.A.

J. Chem. Phys. 2000,
113, N 11, 4662 - 4667

F: C4+

2000

P: 3

132:212981 Ionization cross sections of Be²⁺, B³⁺ and C⁴⁺ by electron imp Nasu, Seishirou; Nakazaki, Shinobu; Berrington, Keith A. Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Miyazaki University Miyazaki 889 2192, Japan AIP Conf. Proc., Volume Date 1999, 500(Physics of Electronic and Atomic Collisions), 449-453 (English) 2000 A unified theor. approach is applied to calc. electron impact ionization cross sections for He-like ions (Be²⁺, B³⁺ and C⁴⁺). The 25 target state including 10 pseudostates are used in the R-matrix calcn. The cross sect are obtained as the sum of the cross sections into all states lying above ionization threshold. The present results are in good agreement with tho the expt.

C.A. 2000, 132

C₄²⁺

2001

(неоп. пункт
10 смат. смущен
мфф)

135:362841v Geometry of C_4^{2+} and the Jahn-Teller effect. Wang, Rong; Zhu, Zheng-He; Yang, Chuan-Lu (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu, Peop. Rep. China 610065). *Wuli Xuebao* 2001, 50(9), 1675-1680 (Ch), Zhongguo Kexueyuan Wuli Yanjiuso. 10 Stable structures of C_4^{2+} are found by using the QCISD (Quadratic CI of Single and Double Substitutions)/6-311G* method. The point symmetries for the structures are C_s , C_{2v} , D_{2h} , D_{4h} , D_{2d} , and C_{3v} , etc. The Jahn-Teller distortion for T_d and D_{4h} is discussed. The relationships among these various geometrical configurations are analyzed based on the Jahn-Teller effect, vibronic interaction and the resoln. of group representations. The most stable electronic state of C_4^{2+} is $^3A''$, which is for the planar C_s configuration.

C.A. 2001, 135, N25