

Ni2

21 Б52. Энергии диссоциации двухатомных молекул переходных элементов. I. Никель. Kant Arthur. Dissociation energies of diatomic molecules of the transition element. I. Nickel. «J. Chem. Phys.», 1964, 41, № 6, 1872—1876 (англ.)

Измерен температурный ход константы равновесия $\text{Ni}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ni}$ в газовой фазе над жидким никелем (т-ра 2000—2200° К). Константа равновесия, а также данные по скорости эффузии (ячейка Кнудсена) и масс-спектрометрич. данные позволяют оценить величину энергии диссоциации молекулы Ni_2 . В предположении, что низколежащие электронные состояния не вносят вклад в мол. электронную функцию распределения и что спинная мультиплетность — некоторая средняя между максимальной (6) и минимальной (1) (а именно 2,45), оказывается, что энергия диссоциации Ni_2 равна $54,5 \pm 5$ ккал/моль. Если принять, что теплота сублимации никеля при 0° К равна 100,7 ккал (РЖХим, 1959, № 15, 52664), то полученная энергия диссоциации позволяет оценить теплоту сублимации твердого никеля с превращением его в мол. газ ($146,9 \pm 7$ ккал). Потенциал



ионизации Ni_2 оценен $6,4 \pm 0,2$ эв, а энергия диссоциации
иона Ni_2^+ в $83,0 \pm 7$ ккал/моль. В. Быховский



Ni₂

D₀

6 Д77. Энергии диссоциации двухатомных молекул переходных элементов. I. Никель. Kant Arthur. Dissociation energies of diatomic molecules of the transition elements. I. Nickel. «J. Chem. Phys.», 1964, 41, № 6, 1872—1876 (англ.)

На масс-спектрометре исследован пар, находящийся в равновесии над расплавленным никелем при т-ре выше 2000° К. Никель находился в танталовом тигле, покрытом изнутри торием и нагревался электронной бомбардировкой. В газовой фазе обнаружены молекулы Ni₂.

Измерение отношения токов ионов Ni₂⁺ и Ni⁺ в зависимости от т-ры позволило оценить энергию диссоциации $D_0^0(\text{Ni}_2) = 54,5 \pm 5$ ккал/моль. При использовании этой величины и теплоты сублимации никеля 100,7 ккал/моль получено, что теплота суолимации димеров Ni₂ равна $146,9 \pm 7$ ккал/моль. Энергия диссоциации иона Ni₂⁺ оценена в $83,0 \pm 7$ ккал/моль. Е. Франкевич

1964

Вр - 2042-VI

ф. 1915. 68



3026-VI

1964

Kant A.

J. Chem. Phys. 1964, 41, 2359

Ni₂ (D)

ARPC, 1965, 78, N 185

J.

F

N_2

A-424

1965

Siegel B.

(Do)

Quart. Revs. London
chem. Soc., 1965, 19,
N2, 74-94.

Ni₂

D.

Goldfinger P.

1967

102

La chimica e l'industria,
49, n. 1, 51

Химическая и физическая
установочность
проспектов газобразных
молекул.



№ 2

Оттиск у. Горюхова Л. М. 1971

Kant A; Mc Caffrey F.

Adv. in Mass Spectrometry

мин
сен. есет.

1975, 5, 50 pp.

магнитн.
момент

London, Ed. A. Quayle.

Магнитные моменты...

Ni₂

1971

Mueller H.

A₀ Z. Phys. Chem., 1971, 248,
152-60.

• (Cu Se₂); III.

Ni₂

Cooper, W.F., in gp.

1972

(ze, do)

"J. Phys. chem.", 1972, 76,
N 16, 2268-73.

(cer. Sc₂, III)

1973.

Ni₂

Pietner, Emile

Haury, Gerard L.

(20)

U.S. Air Force Syst.

Command, Air Force Mater.

Lab., Tech. Rep., AFML,

1973 TR-72-217, 74pp.

(see Ni, I)

40424.8120

Ch

40890

Ni₂ (20)

OL

1974

2434

Rutner Emile, Haury Gerard L. Nickel-NiO
thermodynamic cycle: values of ΔG° and
 ΔH° . "J. Chem. and Eng. Data", 1974,
19, N 1, 19-27

(англ.)

(ссыл. Ni, I)

0005 см

078 078

- 087

ВИНИТИ

Ni₂

1975

De Vore T.C.

From ERDA Res. Abst. 2.
1976, 1(2), Abst. 2. N 1631

(71. сущ.
и матр.)

[au V(N₂)₆] III

51007.1983

TC, MGU, Ch, Ph

Ni₂ 96201

1975

* 4-9998

De_Vore T.C. Ewing A., Franzen H.F., Ca-
lder V. The visible absorption spectra of
Mn₂, Fe₂, and Ni₂ in argon matrices.
"Chem. Phys. Lett.", 1975, 35, N 1, 78-81

(англ.)

0463 пик

443 445

ВИНИТИ

Ni - Ni

DT. 4824

1975

Kerr J. A., et al.

(Do)

Handbook Chem. Phys.,
55th Ed., 1974-75.

1974

Ni₂Ni₃Ni₄

геометр.

молекул.

(+2) ☒

ф. 1974 № 11

11 Д510. Теория УФ-спектров Ni₂ и Ni₃ и гипотеза, объясняющая частотные сдвиги для атома Ni в Ar-матрице. Anderson Alfred B. Theory of ultraviolet spectra for Ni₂ and Ni₃ and hypothesis for argon matrix frequency shifts for Ni atoms. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 11, 5108—5111 (англ.)

С помощью теории МО, использующей параметризованные по УФ-спектрам Ni в газовой фазе АО 3d, 4s и 4p, интерпретированы электронные переходы Ni₂ и Ni₃. Подтверждено ранее предложенное отнесение трех наблюдавшихся переходов Ni₂ и интерпретированы два перехода молекулы Ni₃. Показано, что Ni₃ и Ni₄ имеют линейную геометрию. Частотные сдвиги для атомов Ni в Ar-матрице объяснены разрыхляющими взаимодействиями между Ni и Ar.

1977

Ni₂

Ni₃

chem. p.
conf. yr.

87: 31454b Theory of ultraviolet spectra for diatomic nickel and triatomic nickel and hypothesis for argon matrix frequency shifts for nickel atoms. Anderson, Alfred B. (Chem. Dep., Yale Univ., New Haven, Conn.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(11), 5108-11 (Eng). At. orbital 3d and 4s ionization energies and the 4p orbital exponent are assigned using gas phase UV Ni atom spectra. These parameters are used in a MO theory, producing an accurate description of the 3 obsd. electronic transitions in Ni₂ and the 2 obsd. transitions in Ni₃, and they show the latter has a linear geometry. HOMO-LUMO transitions are not necessarily the strongest in intensity. Antibonding interactions with the Ar matrix are responsible for the Ni atom frequency shifts.

(+1) ~~X~~

C.A. 1977. 87 N 4

1977

Ni₂Ni₃у.р.
спектр

21 Б165. Теория ультрафиолетовых спектров Ni₂ и Ni₃ и гипотеза о смещениях частот атомов Ni в аргонной матрице. Anderson Alfred B. Theory of ultraviolet spectra for Ni₂ and Ni₃ and hypothesis for argon matrix frequency shifts for Ni atoms. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 11, 5108—5111 (англ.)

В соответствии с атомными УФ-спектрами никеля в газовой фазе проведены отнесения 3d атомных орбиталей, 4s ионизационных энергий и 4p орбитальной экспоненты. На основании полученных параметров выполнены расчеты МО, позволяющие точно установить три электронных перехода, наблюдаемые в спектре Ni₂ и два — в спектре Ni₃, а также предсказывающие линейную геометрию последнего. Показано, что переходы с наименьшей заселенной на наименьшую вакантную МО обязательно наиболее интенсивные. Предполагается, что антисвязывающие взаимодействия с Ar-матрицей ответственны за смещения частот атома никеля.

О. Г. Гаркуша

X. 1977 N 21

№2

оттиски 5227

1977

№3

10 Д439. Ультрафиолетовые и видимые спектры
двухатомных, трехатомных и высших кластеров никеля.
Moskovits M., Hulse J. E. The ultraviolet-visible

№1

см. на обороте

(в их матрице)

Электронные

спектры поглащ.

Гро
ophe

ф. 1977 N 10

(+2) ✕

spectra of diatomic, triatomic, and higher nickel clusters.
«J. Chem. Phys.», 1977, 66, № 9, 3988—3994 (англ.)

Получены электронные спектры поглощения (200—600 нм) продуктов осаждения атомарного Ni при 10° К в матрице из Ar. Обнаружены линии Ni, широкая бесструктурная полоса с центром при 410 нм и 2 полосы 377 и 529 нм с колебательной структурой $\omega_0 \approx 330 \text{ см}^{-1}$. Указанные полосы отождествлены, соответственно, с переходами $X^3\Sigma_g^- \leftarrow B^3\Sigma_u^-$, $X^3\Sigma_g^- \leftarrow C^3\Pi$ и $X^3\Sigma_g^- \leftarrow A^3\Sigma_u^-$ молекул Ni_2 . При нагревании матрицы до 35° К наблюдался сдвиг полосы $X \leftarrow B$ к 420 нм и структурная ($\omega_0 \approx 200 \text{ см}^{-1}$) полоса 480 нм ($X \leftarrow A$). Сделан вывод об образовании в матрице кластеров Ni_3 . Широкая интенсивная полоса 335 нм отнесена к высшим, неотождествленным по кол-ву атомов Ni кластерам. При дальнейшем постепенном нагревании матрицы обнаружено ее пожелтение, типичное для никелевого коллоида; его спектр сопоставлен с результатами расчетов по теории Максвелла—Гарнетта. Доказано увеличение энергии перехода с высших занятых МО на низшие незанятые при переходе от Ni_2 к высшим кластерам и коллоиду.

Библ. 22. С. Ф. Б.

omm. 5227

1977

Ni₂

Ni₃

cluster

in matrix

(+1) 

C.A. 1977. 87 n 4

87: 31363w The ultraviolet-visible spectra of diatomic, triatomic, and higher nickel clusters. Moskovits, M.; Hulse, J. E. (Lash Miller Lab., Univ. Toronto, Toronto, Ont.). *J. Chem. Phys.* 1977, 66(9), 3938-94 (Eng). The UV-visible spectra of Ni₂ and Ni₃ trapped in Ar matrixes are reported. Three bands were obsd. for the former, 2 with ν_{00} at 377 and 529 nm resp. and $\omega_0 \sim 330$ cm⁻¹ and 1 continuous band centered at 410 nm. Two bands of Ni₃ were identified, a continuous 1 at ~ 420 nm and 1 with ν_{00} at 480 nm and ω_0 of 200 cm⁻¹. The spectra of higher, uncharacterized clusters were also obsd. These showed 1 intense, broad band centered at ~ 335 nm. Ni colloid formed upon prolonged warmup of the matrix and its spectrum compares well with that calcd. from Maxwell-Garnett theory. The HOMO $\rightarrow$ LUMO transition increases in energy as one progresses from Ni₂ to bulk Ni. The obsd. spectral transitions are compared with reported values computed by various approx. Mo calens., and several discrepancies are found between the predicted and obsd. energy difference.

1978

89:169415n The electronic states of Ni_2 and Ni_2^+ . Upton, Thomas H.; Goddard, William A., III (Arthur Amos Noyes Lab. Chem. Phys., California Inst. Technol., Pasadena, Calif.). *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100(18), 5659-68 (Eng). Extensive generalized valence bond (GVB) and configuration interaction calcs. (POL-CI) were carried out for the lowest states of Ni_2 and Ni_2^+ for bond lengths from 1.6 to 4.0 Å. The six lowest states of Ni_2 are essentially degenerate with an av. equil. bond length $R_e = 2.04$ Å and $D_e = 2.92$ eV. A $^4\Sigma_u^-$ ground state is found for the ion with a bond length $R_e = 1.96$ Å and dissocn. energy $D_e = 4.14$ eV. The bonding of Ni is dominated by the interactions of the 4s orbitals on each Ni with each Ni of Ni_2 corresponding to a $(4s)^1(3d)^9$ configuration. The lowest states lead to singly occupied δ orbitals on each center with other 3d occupations leading to 100 electronic states within about 1.0 eV of the ground state.

Ni_2
 Ni_2^+
 (u.u.)
 kb, eex.
 factor

37715



C.A. 1948, 89, N20

1978

3 Б30. Электронные состояния Ni_2 и Ni_2^+ . Upton Thomas H., Goddard William A. The electronic states of Ni_2 and Ni_2^+ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 18, 5659—5668 (англ.)

В области межъядерных расстояний от 1,6 до 4,0 Å проведены расчеты нижних электронных состояний молекулы Ni_2 и иона Ni_2^+ . Электронная структура проанализирована в терминах обобщенных валентных схем. Найдено, что связь в рассмотренных молекулах обусловлена взаимодействием 4s-орбиталей атомов Ni, имеющих электронную конфигурацию $(4s)^1(3d)^9$. Расчеты потенциальных кривых выполнены методом конфигурац. взаимодействия с учетом только валентных электронов. Влияние электронов остова, отвечающего структуре атома Ag, описывалось эффективным потенциалом, содержащим члены, ответственные за внутриатомную электронную корреляцию. Найдено, что 6 нижних электрон-

Ni_2
 Ni_2^+
 расчет
 Е. С. Ч. П.
 37715
 OM 37715

2:1979, N3

ных состояний Ni_2 практически вырождены и характеризуются равновесным межъядерным расстоянием R_e около 2,04 Å и энергией диссоциации 2,92 эв (эксперим. оценка величины R_e в Ni_2 равна 2,49 Å). Основным состоянием Ni_2^+ является состояние $^4\Sigma_u^-$ с энергией диссоциации 4,14 эв и $R_e=1,96$ Å. Отмечено, что заселение 3d-орбиталей порождает 100 электронных состояний Ni_2 , расположенных выше основного не более, чем на 1,0 эв.

А. В. Немухин

3 Д102. Электронные состояния Ni_2 и Ni_2^+ . Upton Thomas H., Goddard William A. III. The electronic states of Ni_2 and Ni_2^+ . «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 18, 5659—5668 (англ.)

Рассчитаны потенц. кривые (ПК) для ряда низколежащих состояний Ni_2 и Ni_2^+ для межатомных расстояний в интервале 1,6—4,0 Å. Расчеты проводились в валентном приближении с модифицированными эффективными потенциалами орбиталей атомов Ni в сжатом гауссовом базисе ($4s\ 4p\ 5d$) → [$3s\ 2p\ 2d$] методами обобщенных валентных схем (ОВС), ОВС+КВ с небольшим базисом КВ для описания схемы термов Ni_2 и Ni_2^+ , а также КВ в более широком базисе для уточнения положения низколежащих термов. Подробно проанализирована структура связи Ni—Ni, которая обусловлена главным образом взаимодействием $4s$ — $4s$ электронов атомов Ni. Наиболее низколежащие уровни практически вырождены и соответствуют состояниям с вакансиями на σ -орбиталях. Получены следующие значения равновесных межатомных расстояний и энергий диссоциации (D_e) (в скобках приведены эксперим. значения): для Ni_2 $R_e=2,04$ Å и $D_e=2,92$ эв ($2,4 \pm 0,2$ эв), для основного состояния $^4\Sigma_u^-$ Ni_2^+ $R_e=1,96$ Å и $D_e=4,14$ эв ($3,8 \pm 0,2$ эв). Обсуждается отнесение полос в электронном спектре поглощения.

В. И. Барановский

1978

Ni_2
 Ni_2^+
37715

м.п. 90
om

ф. 1949, N3

Summary 8850

1979

Ni_2

(M.N.)

91: 219669n The A $\rightarrow$ X system of diatomic nickel in argon matrixes. Ahmed, Fakhruddin; Nixon, Eugene R. (Dep. Chem., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104 USA). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(8), 3547-9 (Eng). The 1st observation is reported of the vibrational frequencies of the Ni_2 mol. in its ground electronic state ($\omega_e = 381 \text{ cm}^{-1}$ for $^{58}Ni_2$ in solid Ar). Initially laser excitation of the Ni_2/Ar matrix revealed weak Ni_2 fluorescence along with stronger emission features probably due to Ni atoms. Several h of irradiation with UV laser light resulted in an aggregation process in which the at. emissions disappeared and the A-X system of Ni_2 grew in intensity. With each of the UV lines from the Ar^+ laser, relaxed emission was obsd. from $v' = 0$ of the A state to 2.0 vibrational levels of the ground state X, starting with the 0-0 band at $\sim 22,250 \text{ cm}^{-1}$. The 3 strongest components of each band in the A $\rightarrow$ X emission system are assigned to $^{58}Ni_2$, $^{58}Ni^{60}Ni$, and $^{60}Ni_2$. Some weaker lines which appear on the high frequency side of the higher v'' bands are clearly due to the less abundant isotopes, $^{61}Ni(1.19\%)$, $^{62}Ni(3.66\%)$, and $^{64}Ni(1.03\%)$.

C.A. 1979 91 N26

Ni₂

Оттиск 8850 1075

9 Б118. Система $A \rightarrow X$ молекулы Ni_2 в аргонной матрице. Ahmed Fakhruddin, Nixon Eugene R. The $A \rightarrow X$ system of Ni_2 in argon matrices. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 8, 3547—49 (англ.).

М.П.

Исследованы частоты колебаний молекулы Ni_2 в основном состоянии ($\omega_e = 381 \text{ см}^{-1}$) в аргонной матрице. Получены эмиссионные спектры системы $A-X$ молекулы $^{58}Ni_2$ при $t \approx 10^\circ \text{ K}$. Возбуждение осуществлялось аргонным лазером с мощностью 340 мВт на длине волны 27488 см^{-1} . Обнаружено, что, наблюдаемые в спектре три наиболее интенсивных пика, соответствуют наиболее распространенным изотопам никеля — $^{58}Ni_2$, $^{60}Ni_2$ (природное соотношение которых — 67,88% и 26,23%) и $^{58}Ni^{60}Ni$. Несколько слабых пиков в ВЧ-части спектра обусловлены менее распространенными изотопами никеля — ^{61}Ni (1,19%), ^{62}Ni (3,66%) и ^{64}Ni (1,08%). Приведены колебательные константы для исследованной системы и проведено сравнение частот колебаний, рассчитанных на их основе, с экспериментально полученными значениями этих частот.

В. А. Сараев

Х.1980.119

Ni₂

оттиски 8850

1979

XVI-6105

М.П.

4 Д786. Система $A \rightarrow X$ молекул Ni_2 в Ar-матрицах. The $A \rightarrow X$ system of Ni_2 in argon matrices. Ahmed Fakhruddin, Nixon Eugene R. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 8, 3547—3549 (англ.)

Получены спектры индуцированной Ar^+ -лазером флуоресценции $A \rightarrow X$ молекул Ni_2 в Ar-матрицах. Структура колебательных полос в спектрах, обусловленная наличием в матрицах различных изотопич. молекул $^{58}Ni_2$, $^{58}Ni^{60}Ni$, $^{60}Ni_2$, однозначно свидетельствует о принадлежности наблюдаемого излучения молекулам Ni_2 . Определена колебательная частота молекул в основном состоянии ($\omega_e = 381 \text{ см}^{-1}$ для $^{59}Ni_2$). Отмечено расхождение полученных результатов с ранее опубликованными данными по исследованию спектров поглощения Ni_2 в инертных матрицах. В. С. Иванов

Ф. 1979 N 4

Ni₂

оценен ~~7856~~
7956

1979.

сметен.

ноет.

Кривое

Дуги

сезу

Harris J; et al.

J. Chem. Phys; 1979

70 (2), 830-41

8293

1979

Ni₂

Do: M. H.
Nb. quel.
factet

90: 192818a Ab initio Hartree-Fock and configuration-interaction treatment of the interaction between two nickel atoms. Shim, Irene; Dahl, Jens Peder; Johansen, Helge (Dep. Chem. Phys., Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den.). *Int. J. Quantum Chem.* 1979, 15(3), 311-31 (Eng). The interaction between 2 Ni atoms in the configurations $(3d)^8(4s)^2$ and $(3d)^9(4s)^1$ was calcd. using ab initio methods (Hartree-Fock and CI). The results of the calcs. compare favorably with the optical spectrum. The discrepancy between the calcd. and the exptl. dissocn. energy is discussed, and a new est. of the dissocn. energy is given. The CI calcs. show that the interaction between the 2 Ni atoms is of a very complex nature. In spite of this, the binding can be interpreted in a simple way. The bond is mainly due to the $4s\sigma_g$ MO while the 3d orbitals of the 2 nuclei are exchange coupled.

C.A. 1979,90,N24

Оптисен 8293

1079

Ni₂

10 Д. 133. Исследование взаимодействия между двумя атомами Ni неэмпирическим методом Хартри — Фока и конфигурационного взаимодействия. Shim Irene, Dahl Jens Peder, Johansen Helge. Ab initio Hartree — Fock and configuration-interaction treatment of the interaction between two nickel atoms. «Int. J. Quantum. Chem.», 1979, 15, № 3, 311—331 (англ.; рез. франц., нем.)

расчет

Электрон.
Сигнатура

Do

Неэмпирическим методом Хартри — Фока и методом конфигурационного взаимодействия исследовано электронное строение Ni₂ (I) для конфигураций обоих атомов $3d^8 4s^2$ и $3d^9 4s^1$. Использован базис гауссовских функций $14s 11p 5d$, сгруппированный в $8s 6p 3d$. Приведены энергии синглетных, триплетных и квинтетных состояний, потенц. кривые, распределения электронной плотности. Основным состоянием найдено $^1\Sigma_g^+$, причем два других синглетных состояния $^1\Gamma_g$ и $^1\Sigma_u^-$ расположены по энергии близко к основному. Связь в I осуществляется только 4s-электронами, занимающими МО $4s\sigma_g$. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными оптич. спектрами. Энергия диссоциации найдена равной 1,42 эВ (эксперим. оценка 1,72).

В. Л. Лебедев

Ф. 1549 МО

Ni₂

8293

кв. мех.
расчет

X. 1979, N18

18 B32. Исследование взаимодействия между двумя атомами никеля неэмпирическим методом Хартри — Фока с учетом конфигурационного взаимодействия. Shim Irene, Dahl Jens, Peder, Johansen Helge. Ab initio Hartree — Fock and configuration-interaction treatment of the interaction between two nickel atoms. «Int. J. Quantum Chem.», 1979, 15, № 3, 311—331 (англ.; рез. франц., нем.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с ограниченным учетом configuraц. взаимодействия (КВ) рассчитаны потенциальные кривые для различных электронных состояний молекулы Ni₂. Расчет КВ учитывал все возможные переходы между 3s- и 4d-оболочками, что позволяло получить правильную диссоциацию на два хартри-фоковских атома. Базис состоял из сгруппированных гауссовских функций (14s, 11p, 5d/8s, 6p, 3d). Расчет атома Ni методом ССП в этом базисе приводит к следующим разностям энергий между низшими термами основных конфигураций ${}^3F(3d)^8(4s)^2$ — ${}^3D(3d)^9(4s)^1$ = —0,0918 (0,0011), ${}^1S(3d)^{10}$ — ${}^3D(3d)^9(4s)^1$ = 0,2540 (0,0638) ат. ед.; эксперим. результаты, приведенные в скобках, значительно отличаются от расчетных, что обусловлено гл. обр. корреляц. эффектами. Расчет ССП ряда состояний Ni₂ при межъядерном расстоянии R =

16/79

=5 ат. ед. показал, что вклады d -АО в заселенность перекрывания малы и примерно на порядок меньше, чем вклад от s -АО, так что хим. связь между атомами Ni обусловлена в основном $4s_g$ -орбиталью. Наличие близких по энергии состояний одной симметрии, принадлежащих к разным электронным конфигурациям, указывают на значит. роль эффектов КВ. МО и, как следствие, энергии в ограниченном расчете КВ существенно зависят от выбора исходной конфигурации, однако, форма потенциальных кривых зависит только от того, в какую из конфигураций свободного атома $(3d)^8(4s)^2$ или $(3d)^9(4s)^1$ переходит конфигурация молекулы в диссоциат. пределе. В первом случае кривые имеют отталкивательный характер, так что взаимодействие между двумя атомами Ni напоминает ван-дер-ваальсово-взаимодействие между атомами благородных газов, что объяснено неспособностью глубоко расположенных d -АО к образованию хим. связи. Во втором случае как ССП, так и КВ приводят к образованию связи, обусловленной $4s$ -АО; отмечено, что $3d$ - и $4p$ -АО не вносят заметного вклада в связь. Основным найдено состояние $^1\Sigma_g$, хотя очень близко от него (в пределах 1 ккал/моль) расположены $^1\Gamma_g$, $^1\Sigma_u$ и (в пределах 6 ккал/моль) $^3\Sigma_g$, $^3\Sigma_u$, $^3\Gamma_u$ ($R=4,35$ ат. ед.). Равновесное расстояние и энергия диссоциации оценены соотв. в 4,15 ат. ед. и 1,42 эв (КВ, $^3\Sigma_u$). Последняя величина расходится с эксперим. оценкой ($2,36 \pm 0,22$, «J. Chem. Phys.», 1964, 41, 1872). Однако, анализ более достоверных электронных спектров, полученных в низкот-рной матрице («J. Chem. Phys.», 1977, 66, 3988) в комбинации с данными расчета дает более близкую к расчетной оценку энергии диссоциации в 1,72 эв. Рассчитанные энергии переходов хорошо согласуются с эксперим. спектрами, что приводит авторов к выводу о достоверности рассчитанных потенциальных кривых.

А. Багатурьянц

Ni₂

[common 9031]

1979

Woolley R. F.

с-б-б Ni-Ni

Inorg. Chem., 1979, 18(10)

в комплексах

2945-46.

номер 10054

1980

Ni_2

Dunlap B.I., et al.,

Chem. Phys. Lett., 1980,
73, N 3, 525-529.

кв. мех.
расчет

(call. NiH ; III)

Оттиск 10579 1980

Ni₂

5 Д96. Неэмпирическое исследование связи в двух-атомной молекуле никеля. An *ab initio* study of the bonding in diatomic nickel. Noell J. Oakey, Newton Marshall D., Hay P. Jeffrey, Martin Richard L., Bobrowicz Frank W. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 5, 2360—2371 (англ.)

Расчеты электронной структуры и потенц. кривых выполнены для основного $^3\Sigma_u^+$ и ряда возбужденных состояний Ni_2 . Использовалось приближение эффективного потенциала остова. Расчеты проводились в гауссовом базисе для валентных орбиталей типа $(4s2p5d) \rightarrow [3s2p2d]$, оптимизированном для атомного состояния 3D и затем снова оптимизированном для Ni_2 ограниченным методом Хартри—Фока, обобщенным методом валентных схем и методом КВ (несколько вариантов, отличающихся степенью учета межатомных и внутриатомных корреляций). Качество учета корреляционной энер-

расчет
эл. структ.,
потенц.
кривых.

ф. 1981N5

гин заметно влияет на расчетное значение D_e (43,4 ккал/моль в наиболее широком базисе КВ). Рассмотр эксперим. данных по D_e с учетом новых сведений о возбужденных состояниях Ni_2 , полученных в ходе данного расчета, привел к значению D_e (эксперим.) = 46 ± 5 ккал/моль вместо использовавшегося ранее значения 55 ± 5 ккал/моль. Связывание в Ni_2 обусловлено преимущественно спариванием s -электронов атомов Ni в состояниях 3D ($3d^9 4s^1$). Низшие возбужденные состояния связаны с переходом типа $s\sigma_g \rightarrow s\sigma_u$, $p\pi_u$. Результаты сравниваются с расчетными данными других авторов (в том числе по Cu_2).

В. И. Барановский



№2

ОТТИСК 10579

1980

8Б35. Неэмпирическое исследование связи в двух-атомной молекуле никеля. Noell J. Oakey, Newton Marshall D., Hay P. Jeffrey, Martin Richard L., Bobrowicz Frank W. An ab initio study of the bonding in diatomic nickel. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 5, 2360—2371 (англ.)

С использованием приближения неэмпирич. эффективного основного потенциала в рамках метода Хартри—Фока, обобщенного метода валентных схем (ОВС) и метода конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитано электронное строение нижних электронных состояний молекулы Ni_2 . Валентный базис включал гауссовы орбитали, оптимизированные для состояния 3D атома Ni . В расчетах методом КВ использованы орбитали, полученные методом ОВС, и учтена внутриатомная энергия корреляции. В приближении КВ для равновесного межъядерного расстояния в Ni_2 получено значение 4,27 ат. ед., а энергия диссоциации составила 43,4 ккал/моль. Нижние шесть состояний в Ni_2 соответствуют электронной конфигурации с двумя дырками на

и.и.; 20 -

X. 1981N8

ДМО. При увеличении степени учета корреляц. эффектов энергии этих состояний образуют зону шириной менее 0,2 ккал/моль, и точная симметрия нижнего из них надежно не может быть установлена. На основании полученных данных по межъядерным расстояниям и энергиям нижних электронных состояний Ni_2 , а также новейших эксперим. данных проведено переопределение эксперим. энергии диссоциации, составившей $46 \pm \pm 5$ ккал/моль (по более ранним данным она равнялась 54 ± 5 ккал/моль). Методом ОВС рассчитаны энергии и силы осцилляторов оптич. переходов, и на основании этих расчетов проведена интерпретация спектров Ni_2 в видимой и УФ-областях. Спектроскопич. параметры для дипольно-разрешенных оптич. переходов из основного состояния Ni_2 сопоставлены с эксперим. оценками этих величин.

И. А. Тополь

Ni2

ammex 10579

1980

✓ 93: 174178z An ab initio study of the bonding in diatomic nickel. Noell, J. Oakley; Newton, Marshall D.; Hay, P. Jeffrey; Martin, Richard L.; Bobrowicz, Frank W. (Theor. Div., Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1980, 73(5), 2360-71 (Eng). Hartree-Fock, GVB (general valence bond), and CI calcs. were performed for diat. nickel using an ab initio effective core potential. A basis set specifically optimized for the $3D$ state of at. Ni is far superior to the more common basis obtained from the $3F$ at. state. Correlation effects are significant in detg. the bond energy. In particular, the 2 electrons of the $s-s$ bond must be appropriately correlated. In addn., correlation effects which one would interpret as being principally intra at. in character have a marked effect on the mol. properties. The theor. predicted bond dissociation energy (D_e) of 43.4 kcal/mol is significantly lower than the exptl. est. of 55 ± 5 kcal/mol. However, mol. partition functions calcd. using the present results indicate that the exptl. value should be revised downward to a value of $\sim 46 \pm 5$ kcal/mol, in good agreement with our calcs. An interat. distance of 4.27 bohr is computed and compared with exptl. ests. Spectroscopic parameters for dipole-allowed transitions from the ground state were detd. from SCF and GVB calcs. and discussed in relation to the exptl. obsd. visible and UV spectra attributed to Ni_2 .

Do: χ_e
KB, Alex,
Jacek

C. A. 1980.

93 N 18

N₁₂

1980

исследоват.
низкотемп.
электрон.
состояний

Отчет „Комплексное ис-
следов. термодинамич.
свойств и молекулярн.
постоянных“ МГУ, Хим-
орак, 1982 (годовой отчет
за 1980г.).

12 ВЗР. Исследования. 1980
26416. Мех. Л. В. Немухин. 1980

ров переходных металлов с 3d-электронами ограничен-
ным методом ХФ. Wolf Andreas, Schmidtke
Hans-Herbert. Nonempirical calculations on diatomic
transition metals. II. RHF investigation of lowest
closed-shell states of homonuclear 3d transition-metal
dimers. «Int. J. Quantum Chem.», 1980, 18, № 5, 1187—
1205 (англ.; рез. франц., нем.)

Ограниченным методом Хартри — Фока рассчитаны
потенциальные кривые низших состояний с замкнутой
оболочкой ($^1\Sigma_g^+$) молекул димеров переходных метал-
лов с 3d-электронами: (Cu_2) Ni_2 , Co_2 , Fe_2 , Mn_2 , Cr_2 , V_2 ,
 Ti_2 , Sc_2 . На примере Cu_2 и Sc_2 исследовано влияние
базисного набора (от миним. до близкого к двухэкспонен-
циальному с учетом поляризац. ф-ций) гауссовых орби-
талей. Рассчитаны и сопоставлены с эксперим. данными
и результатами полуэмпирич. вычислений равновесные
межъядерные расстояния, основные частоты колебаний
и потенциалы ионизации всех рассмотренных молекул.
Обсуждены качеств. аспекты электронного строения и
высказаны соображения о том, какое состояние м. б.
основным для той или иной молекулы. А. В. Немухин

№ 2

кв. мех.
расчет

ВЗР 1980

(14) 14

2. 1981. N 12

Ni₂

1980

Wood C, et al.

Faraday Symp. Chem.
Soc. 1980, V14, 159-69.

Et; romous.
Kpukre; Do

cu. Se₂-III.

Ni₂

1982

Keller Jaime, Castro
Miguel, et al.

Ученый, J. Appl. Phys., 1982,
структ. 53, N 12, 8850-8855.

(св. ● H₂ ; III)

Ni_2^+

1982

/ 23 Б25. Ионизация валентной оболочки в малых кластерах никеля: волновые функции с нарушенной симметрией для Ni_2^+ и Ni_4^+ . Newton Marshall D. Valence ionization in small nickel clusters: symmetry-broken wavefunction for Ni_2^+ and Ni_4^+ . «Chem. Phys. Lett.», 1982, 90, № 4, 291—295 (англ.)

Сопоставлены результаты расчета энергий ионизации с валентной оболочки для двухатомного кластера Ni_2 и четырехатомного кластера Ni_4 с симметрией D_{4h} ограниченным и неограниченным методами Хартри—Фока. Показано, что 4s-состояния иона остаются делокализованными, в то время как 3d-дырка существенно локализована на атоме.

А. А. Левин

Кв. мех.
расчёт

⊠
(4) Ni_4 , Ni_4^+

х. 1982, 19, N23.

1982

Ni_2^+

Ni_4^+

meopen.
paced

97: 133855g Valence ionization in small nickel clusters: symmetry-broken wavefunction for nickel clusters (Ni_2^+ and Ni_4^+). Newton, Marshall D. (Dep. Chem., Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY 11973 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 90(4), 291-5 (Eng). The 4s and 3d ionization manifolds for Ni_2 and Ni_4 (D_{4h}) clusters are compared, using symmetry-broken SCF wavefunctions. The 4s ion states remain delocalized whereas each 3d ion hole is essentially localized on a single atom, thus causing appreciable 4s polarization. Significant overlap of 4s and 4d levels is predicted for clusters with as few as 4 Ni atoms.

C.A. 1982, 97, N16

Ni_2^+

1982

) 12 Д173. Ионизация валентных уровней в небольших кластерах никеля. Волновые функции с нарушенной симметрией для Ni_2^+ и Ni_4^+ . Valence ionization in small nickel clusters. Symmetry-broken wavefunction for Ni_2^+ and Ni_4^+ . Newton Marshall D. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 90, № 4, 291—295 (англ.).

Электронные волн. ф-ции ионизованных кластеров Ni_2^+ и Ni_4^+ (симметрия ядерной конфигурации D_{4h}) рассчитаны в приближении ССП без наложения ограничений на пространственную симметрию МО. Установлено, что волн. ф-ции ионов, образующихся при удалении электрона с 3d-уровня, имеют пониженную симметрию ($C_{\infty v}$ для Ni_2^+ и C_{2v} для Ni_4^+). 3d-дырка локализуется на одном из атомов Ni; при этом происходит сильная поляризация диффузных 4s-орбиталей, вследствие чего избыточный положит. заряд на этом атоме составляет всего 0,3 в Ni_2^+ и 0,1 в Ni_4^+ . Симметрия состояний с 4s-дыркой не нарушается. Релаксационные компоненты энергий ионизации 3d- и 4s-уровней различаются на 0,1—0,2 а. е., чем объясняется перекрывание 3d- и 4s-полос на экспериментальном фотоэлектронном спектре Ni.

волнов. ф-ции

(H) X

сп. 1982, 18,
N 12

А. В. Зайцевский

Ni₂

арт. 13831

1982

8 Д132. Электронное строение молекулы Ni₂. Зайцевский А. В., Тополь И. А., Дзевицкий Б. Э., Звиададзе Г. Н. «Ж. физ. химии», 1982, 56, № 4, 769—776

Спин-поляризованный вариант метода ССП Х α -рассеянных волн применен к расчету электронной структуры молекулы Ni₂. Получены кривые потенц. энергии и спектроскопич. константы трех низлежащих электронных состояний ($^3\Sigma_g^-$). Установлено, что основное ЭС имеет симметрию $^3\Pi_u$ и характеризуется равновесным межъядерным расстоянием 4,09 а. е. и частотой колебаний 488 см⁻¹. Проанализировано распределение зарядовой плотности в молекуле по атомным гармоникам. Рассчитаны энергии и силы осцилляторов оптических дипольных переходов из основного и первого возбужденного ($^3\Sigma_g^-$) ЭС и проведено отнесение полос эксперим. спектров. Исследовано влияние размерности ба-

М-П-

Ф. 1982, 18, 118.

зисного набора на результаты расчетов. Показано, что для правильного определения порядка следования электронных термов необходимо включать в базис атомные f -гармоники. Определены значения гейзенберговских обменных интегралов. Проведено сравнение результатов с данными расчетов методом конфигурационного взаимодействия.

А. В. Зайцевский

Ni₂

or. 13831

1982

очн. и физ.
хим., теор.
расчет

/ 96: 225768p Electronic structure of a nickel molecule. Zaitsevskii, A. V.; Topol, I. A.; Dzevitskii, B. E.; Zviadadze, G. N. (Inst. Metall. im. Baikova, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1982, 56(4), 769-76 (Russ). By the self-consistent X_α scattered wave field method the ground and a series of excited Ni₂ states were calcd. For lower states values were obtained of spectroscopic consts. and an anal. was conducted of charge in the mol. Energies and oscillator strengths were calcd. for optical transitions from the ground and 1st excited states and bands were assigned in the exptl. optical spectra. From the calcd. electronic terms the value of the Heisenberg exchange integral was calcd.

C. A. 1982, 96, N26.

Ni₂

Отт. 13831

1982

№15 Б28. Электронное строение молекулы Ni₂. Зайцевский А. В., Тополь И. А., Дзевинский Б. Э., Звиададзе Г. Н. «Ж. физ. химии», 1982, 56, № 4, 769—776

Самосогласованным методом Ха-рассеянных волн рассчитаны основное и ряд возбужденных электронных состояний Ni₂. Для нижних состояний получены значения спектроскопич. постоянных и проведен анализ распределения заряда в молекуле. Рассчитаны энергии и силы осцилляторов оптич. переходов из основного и первого возбужденного состояний и проведено отнесение полос эксперим. оптич. спектров. На основании расчетов электронных термов оценены величины гейзенберговских обменных интегралов. Резюме

расчет
М. П.

Х. 1982, 19, N 15.

Ni₂

[Om. 16810]

1983

Keller J.,

Mem. Chiff. J. Mol. Struct., 1983, 93
Suppl. : "Theochem", 10:
Theor. Chem., 1982. Proc. 13 Congr.
Theor. Chem. Int. Expression,
Alghero (Sassari), 5-8 Oct.,
1982, 93-110.

Ni_2

1984

Baumann C. A., Van
Zee R. F., et al.

Обсуждение
возможностей
резонансных
электрон.
состояний

J. Phys. Chem., 1984,
88, N 9, 1815-1820.

○ (сер. Mn Ag; III)

Ni₂

1984

Morse. H. D., Smalley
R. E.

ser. n.

Ber. Bunsenges. phys.

Chem., 1984, 88, N3,
228-233.

(see. Cr₂; III)

Ni₂

Om: 19778 1984

101: 30500j Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer. Morse, M. D.; Hansen, G. P.; Langridge-Smith, P. R. R.; Zheng, Lan Sun; Geusic, M. E.; Michalopoulos, D. L.; Smalley, R. E. (Rice Quant. Inst., Rice Univ., Houston, TX 77251 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(11), 5400-5 (Eng). The 1st gas-phase electronic spectrum is given for Ni₂. Ni₂ was produced by laser vaporization of metallic Ni in the throat of a supersonic nozzle. By using resonant 2-photon ionization, bands previously obsd. in inert matrixes and attributed to Ni₂ are conspicuous in their absence. Further to the red, an abrupt onset of complicated spectral structure indicates rapid predissocn. above 16,680 cm⁻¹. It is argued that this represents the true dissocn. limit, and places $D_0 = 2.068 \pm 0.01$ eV. A congested pattern of spectral features from 6000 to 9000 Å confirms theor. predictions of a large no. of low-lying electronic states in Ni₂. Rotationally resolved bands near 8500 Å are indicative of a $\Delta\Omega = +1$ transition, with $\Omega'' = 4$, $\Omega' = 5$. Rotational anal. of these bands yields a bond length of 2.200 ± 0.007 Å for the ground state of Ni₂, which must be of either $^1\Gamma_g$ or $^3\Gamma_u$ electronic symmetry species. Both the long bond length of 2.20 Å and the high value of Ω'' are in agreement with theor. predictions, and confirm that no substantial 3d participation contributes to the chem. bonding of Ni₂.

check mp
Zaja, M. A.,
Do, ^2Ni-Ni

C.A. 1984, 101, N 4

Ni₂

DM. 19778 1984

24 Б1168. Спектроскопические исследования димера никеля, охлажденного в струе. Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer. Morse M. D., Hansen G. P., Langridge-Smith P. R. R., Zheng Lan-Sun, Geusic M. E., Michalopoulos D. L., Smalley R. E. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 11, 5400—5405 (англ.)

Измерены спектры двухфотонной ионизации молекул Ni₂, охлажденных в сверхзвуковом потоке гелия. Испарение осуществлялось с помещаемой перед соплом никелевой проволоочки с использованием второй гармоники импульсного ИАГ-лазера (40 мДж/импульс). В кач-ве детектора использовался времяпролетный масс-спектрометр. Первоначальное возбуждение осуществлялось перестраиваемым лазером на красителе, а ионизация — эксимерным ArF-лазером (193 нм). В области 570—350 нм не обнаружено электронных переходов, наблюдавшихся ранее в аргоновых матрицах. Предполагается, что все эти системы полос Ni₂ лежат выше диссо-

М.П.

X. 1984, 19, 424

циац. предела и в газ. фазе не наблюдаются вследствие быстрой предиссоциации. В более красной области получен сложный спектр, связываемый с наличием многих низколежащих электронных состояний Ni_2 . Измерены времена жизни различных вибронных уровней Ni_2 и показано, что резкое (на три порядка) изменение времени жизни в области энергии возбуждения $16\,680 \pm \pm 10 \text{ см}^{-1}$ связано с наличием в этой области диссоциац. предела Ni_2 ($D_0 = 2,068 \pm 0,01 \text{ эВ}$). С высоким разрешением ($0,04 \text{ см}^{-1}$) измерена вращательная структура полосы $8751 \text{ \AA}$ молекул $^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}$ и $^{58}\text{Ni}_2$ и выполнен ее анализ. Показано, что эта полоса должна относиться к переходу с $\Omega' = 5$ и $\Omega'' = 4$. Рассчитаны след. молек. постоянные: $B' = 0,1042 \pm 0,0006 \text{ см}^{-1}$, $r' = 2,364 \pm \pm 0,007 \text{ \AA}$, $B'' = 0,1203 \pm 0,0007 \text{ см}^{-1}$, $r'' = 2,200 \pm 0,007 \text{ \AA}$. Установлено, что основное состояние Ni_2 принадлежит типу $^1\Gamma_g$, либо $^3\Gamma_u$. Полученные данные хорошо согласуются с теор. расчетами и подтверждают предположение о том, что $3d$ -орбиталь не вносит существенного вклада в хим. связь в Ni_2 .

С. Б. Осин

Ni₂

Ст. 19778

1984

2 Л254. Спектроскопические исследования димеров никеля, охлажденных в сверхзвуковой струе. Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer. Morse M. D., Hansen G. P., Langridge-Smith P. R. R., Zheng Lan-Sun, Geusic M. E., Michalopoulos D. L., Smalley R. E. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 11, 5400—5405 (англ.)

В области 600—900 нм получен спектр испускания димеров, охлажденных в сверхзвуковой струе. Возбуждение осуществлялось 2-й гармоникой импульсного Nd:ИАГ-лазера. Анализ структуры спектров позволил авторам рассчитать величину энергии диссоциации димеров в основном состоянии: $2,068 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$. Для некоторых полос проведен вращательный анализ. Отмечено, что структура спектров хорошо согласуется с результатами теоретич. расчетов, выполненных ранее для равновесного межъядерного расстояния в Ni_2 : $2,200 \pm \pm 0,007 \text{ \AA}$. Авторами высказано предположение о слабом участии 3d-электронов в связывании. М. Т.

М. П., До;

ср. 1985, 18, № 2

Ni₂

1985

Skim Irene.

Mat.-fys. medd. kgl.
u. n. dan. vid. selsk., 1985,
41, 147-207.

(Cu, Cu₂; III)

Ni₂⁴⁺

Am-22207

1985

103: 201167d On the electronic structure of the nickel dimer(4+) ion and its relation to the metal-metal bonding in binuclear nickel(II) complexes. Sordo, J. A.; Gomez Beltran, F.; Pueyo, L. (Fac. Quim., Univ. Oviedo, Oviedo, Spain 33007). *J. Solid State Chem.* 1985, 59(2), 220-7 (Eng). Toward understanding the electronic structures of Ni²⁺ thiocarboxylates, calcns. were done on the electronic structure of the Ni₂⁴⁺ dimer in vacuo. Two small-size STO basis sets were used to study basis effects. All electrons were included and all the mol. integrals were computed accurately. Potential-energy curves were calcd. for several multiplet electronic states; bond lengths, dissocn. energies, and vibrational consts. were obtained. The bonding in Ni₂⁴⁺ is discussed in terms of the MO energies.

(chief)

e. A. 1985, 103, N 24

Ni_2^{4+}

Ом. 22207 1985

5 Б1028. Об электронном строении иона Ni_2^{4+} и связывании металл—металл в биядерных комплексах $Ni(2+)$. On the electronic structure of the Ni_2^{4+} ion and its relation to the metal—metal bonding in binuclear $Ni(II)$ complexes. Sordo J. A., Beltrán F. Gómez, Pueyo L. «J. Solid State Chem.», 1985, 59, № 2, 220—227 (англ.)

расчет
структуры

Расчет электронного строения нижних состояний димера Ni_2^{4+} (I) и соотв. потенциальных кривых выполнен неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО с ограниченным учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) в одноэкспонентном базисе орбиталей слейтеровского типа, а также с включением двухэкспонентных d -АО. Расчет проведен для всех мультиплетов I с электронной конфигурацией $\{A_{g2}\} \sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_g^4 \pi_u^4 \delta_g^x \delta_u^{4-x}$ ($x=0-4$), в рамках КВ учтено взаимодействие конфигураций $\delta_g^x \delta_u^{4-x}$ ($x=0-4$). Основным состоянием I найдено ${}^3\Sigma_g^-$, рав-

Х. 1986, 19, N 5

новесное межъядерное расстояние 1,76 Å. На основе сопоставления результатов расчета с рентгеноструктурными данными для биядерных дитиокарбоксилатных комплексов Ni(2+) сделан вывод, что непосредственное взаимодействие Ni—Ni в этих комплексах мало и не определяет их электронное строение и геометрию.

О. В. Гриценко

Ni₂

1985

Sundholm Dage,
Pyykkö Pekka, et al.

et al.
Mol. Phys., 1985, 56,
N 6, 1411-1418.

(cer. Me₂; III)

Ni₂

1986

У1 Д133. Электронное строение небольших кластеров никеля. The electronic structure of small nickel clusters. Tomonari Mutsumi, Tatewaki Hiroshi, Nakamura Takashi. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2875—2884 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в больших базисах сгруппированных гауссовых ф-ций, включающих поляризационные ф-ции, с учетом конфигурационного взаимодействия исследовано электронное строение кластеров Ni_x, $x=2-6$. Обнаружено, что для корректного описания зонной структуры кластеров необходимо проведение расчетов по схеме ССП с нарушением симметрии, что приводит к локализации *d*-дырки на одном из атомов кластера. Ионизируемые орбитали *d*-типа совпадают с уровнем Ферми или близки к нему и первый потенциал ионизации при всех *x* равен около 4,5 эВ, что согласуется с эксперим. данными. Отмечено, что зонная структура всех кластеров сходна с таковой для металлического Ni.

В. Л. Лебедев

М.Л.

(7) X

ср. 1987, 18, N1

Ni_n

n = (2-6)

Ni_2^+

(Om. 30858)

1987

Lesser D., Brucet P.F.,

J. Comput. Chem. 1987,

do 8, N2, 473-476.

Estimation of the Ni_2^+ bond
Energy from the photodes-
sociation of Ni_2^+ .

Ni₂

1987

109: 237456k The nickel dimer and trimer. Shiin, Irene; Gingerich, Karl, A. (Chem. Dep. B, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, DK-2800 Den.). NATO ASI Ser., Ser. B 1987, 158(Phys. Chem. Small Clusters), 523-30 (Eng). The chem. bonds and the low-lying electronic states of the mols. Ni₂ and Ni₃ were investigated by performing all electron ab initio Hartree-Fock and CI calcs. The results reveal that the chem. bonds in Ni₂ and Ni₃ are of similar natures. Thus, in each mol. the bond is mainly due to a delocalized MO composed of the Ni 4s orbitals. The 3d electrons localize around the nuclei, and their weak interactions give rise to "bands" of low-lying electronic states. As for the Ni₂ mol., the lowest lying states of the linear Ni₃ mol. are due to a localized hole in the 3d_δ subshell of each Ni atom. The ground state of the Ni₃ mol. has been derived as $^6A_2[...(18a_1)^2...(3a_2)^2(4a_2)^1(5a_2)^1...(13b_1)^2(14b_1)^1...(6b_2)^2(7b_2)^1]$. With the Ni-Ni bond distances fixed to 4.709 a.u., the bent Ni₃ mol. with a Ni-Ni-Ni angle of 90° is 0.08 eV more stable than the linear mol. and 0.29 eV more stable than the triangular mol.

моп. парем
келтук жек,
сочмоет.

(H) 12

c. A. 1988, 109, N 26

Ni₃

Ni₂

(Om. 26080)

1987

Rasner H., Heimbrock L.A.
et al.,

свернут
и

мануске

J. Mol. Struct., 1987,
157, N1-3, 129-140.

Ni₂

1987

Shim Irene.

odgor,
neop.
paerim

Understanding Mol.
Prop., Symp. 1986 (Pub.
1987), 555-83.

(Cur. Pd C; III)

Ni_2^+

1988

216354k Estimation of the bond energy of the nickel atomic monpositive ion from the photodissociation of the nickel-argon ion(1+) (Ni_2Ar^+). Lessen, Dan; Brucat, P. J. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Chem. Phys.* 1988, 149(5-6), 473-6 (Eng). Ni_2Ar^+ ions generated in a laser-driven plasma/supersonic expansion were photodissocd. at different photon energies. This weakly bound ion fragmented into primarily Ni_2^+ (+Ar) at 3.0 eV and into Ni^+ (+Ni+Ar) at 3.5 eV, indicating the Ni-Ni+ bond dissocn. energy is between these limits.

(90)

C.A. 1988, 109, w24

Ni_2^+

Um 32 696

1989

5 B1201. Резонансная двухфотонная диссоциация Ni_2^+ . Resonant two-photon dissociation of Ni_2^+ / Les-sen D., Brucat P. J. // Chem. Phys. Lett.— 160, № 5—6.— С. 609—613.— Англ.

Исследована резонансная двухфотонная диссоциация охлажденных в сверхзвуковом пучке ионов $^{58}Ni_2^+$ и $^{58}Ni^{60}Ni^+$, образуемых в импульсной высокотемпературной плазме. В качестве источника возбуждения использован импульсный перестраиваемый лазер на красителе с шириной полосы возбуждения $0,2\text{ см}^{-1}$ (обл. перестройки $16\,250\text{—}23\,500\text{ см}^{-1}$), детектором ионов Ni^+ служил времяпролетный масс-спектрометр. Наблюдались полосы, отнесенные к переходам $A(v'=18\text{—}24) \leftarrow X(v''=0)$, $B(v'=8\text{—}16) \leftarrow X(v''=0)$ и $C(v'=8\text{—}10) \leftarrow X(v''=0)$. Значения T , ω_e , $\omega_e x$ (в см^{-1}) для $^{58}Ni_2^+$: состояние A — 13178,1; 182,4; 0,60; состояние B — 14823,6; 183,7; 0,94; состояние C — 15 081; 158; $\omega_e x_e$ не определено из-за недостатка эксперим. данных. Предварит. анализ указывает на существенную разницу в характере связи в молек. ионе Ni_2^+ и нейтр. молекуле Ni_2 .

В. М. Ковба

М.П.

X.1990, N5

Ni₂

Spain E.M., Morse M.D., 1990

Do

Int. g. Mass Spectrom.
and Ion Process. 1990,
102, C. 183 - 197.

(cu. ● VNi; III)

Ni_2^+

Om 36104

1991

1 Д166. Энергия связи Ni_2^+ . The bond energy of Ni_2^+ / Lian L., Su C.-X., Armentrout P. B. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 180, № 3.— С. 168—172.— Англ.

В масс-спектрометре с ионным пучком исследована зависимость столкновительно-индуцированной диссоциации (СИД) Ni_2^+ и Ni_3^+ при столкновениях с Хе от кинетич. энергии. Пороговое поведение сечения СИД Ni_2^+ позволило определить энергию связи этого иона: $2,08 \pm 0,07$ эВ.

М.А.

⊕ (4)

ср. 1992, №1

Ni_2^+

OM 36104

1991

В 1 Б1217. Энергия связи в Ni_2^+ . The bond energy of Ni_2^+ / Lian Li, Su C.-X., Armentrout P. B. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 180, № 3.— С. 168—172.— Англ.

Исследована зависимость кинетич. энергии продуктов диссоциации при столкновениях ионов Ni_2^+ и Ni_3^+ с атомами Хе как ф-ция кинетич. энергии исходных молек. ионов. Ионы Ni_2^+ и Ni_3^+ получались при лазерном испарении металла в поток гелия (импульсный лазер на парах меди). Из анализа порогового сечения диссоциации индуцированной столкновениями определена энергия связи (D^0) в ионе Ni_2^+ , $2,08 \pm 0,07$ эВ. Эта величина подтверждена данными по сечению диссоциации иона Ni_3^+ , однако она значительно ниже. диапазона 3,0—3,5 эВ определенного для $D^0(Ni_2^+)$ из исследований по фотодиссоциации Ni_2Ar^+ и оценки $3,26 \pm 0,5$ эВ сделанной на базе результатов исследований паров никеля эффузионным масс-спектрометрич. методом. Обсуждены возможные причины такого расхождения, в частности как наиболее вероятные рассмотрены след. продукты в

D_0

(71) [H]

X. 1992, N1

исследованиях по фотодиссоциации получались в возбужденных электронных состояниях; в действительности исследовались ионы Ni_2Ar^+ , а не Ni_2^+ . В. М. Ковба



Ni_2^+

(DM 36104)

1991

115: 79272q The bond energy of the nickel diatomic monocation ion. Lian, Li; Su, C. X.; Armentrout, P. B. (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 180(3), 168-72 (Eng). The kinetic energy dependence of collision-induced dissociation of Ni_2^+ and Ni_3^+ with Xe was investigated with a guided ion-beam mass spectrometer. From the dissociation cross-section threshold for Ni_2^+ , the binding energy of Ni_2^+ was determined to be 2.08 ± 0.07 eV. This value was confirmed by the dissociation cross section for Ni_3^+ . This value is well below the range of 3-3.5 eV obtained from the photodissociation of Ni_2Ar^+ . The origins of the discrepancy between the two studies are discussed.

Do

C.A. 1991, 115, N 8

Ni_2
 Ni_2^+

On 37086

1992

- 4 Б1038. Сравнительное изучение энергий диссоциации Ni_2 и Ni_2^+ . Comparative study of the dissociation energies of Ni_2 and Ni_2^+ /Bauschlicher Charles W., Jr., Partridge Harry, Langhoff Stephen R. //Chem. Phys. Lett. — 1992. — 195, № 4. — С. 360—364. — Англ.

Усредненным методом функционала связанных пар рассчитаны энергии диссоциации Ni_2 и Ni_2^+ . Найдено, что ионизация увеличивает энергию диссоциации D_0 на 0,17 эВ.

А. А. Сафонов

(De)

X. 1994, N 4

Ni_2 ,

Ni_2^+

(OM 37086)

1992

/ 117: 138021y Comparative study of the dissociation energies of the nickel dimer and nickel diatomic monocation ion. Bauschlicher, Charles W., Jr.; Partridge, Harry; Langhoff, Stephen R. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 195(4), 330-4 (Eng). Calcns., at the internally contracted av. coupled-pair-functional level of theory, gave a dissocn. energy (D_0) for Ni_2^+ that was 0.17 eV larger than that of Ni_2 . This finding is consistent with the collision-induced dissocn. expts. of L. Lian, et al., (1991), but rules out the results from the resonant two-photon dissocn. expts. of D. Lessen and P. J. Brucat (1989), which predicted that the D_0 value of Ni_2^+ was about 1 eV larger than that of Ni_2 .

(D_0)

C. A. 1992, 117, N 14

1992

 Ni_2
 Ni_2^+

6 Д91. Сравнительное изучение энергий диссоциации Ni_2 и Ni_2^+ . Comparative study of the dissociation energies of Ni_2 and Ni_2^+ / Bauschlicher Charles W. (Jr), Partridge Harry, Langhoff Stephen R. // Chem. Phys. Lett. — 1992 .— 195 , № 4 .— С. 360—364 .— Англ.

Неэмпирические расчеты с использованием метода самосогласованного поля и усредненного функционала связанных пар показали, что энергия связи D_0 для Ni_2^+ на 0,17 эВ превышает $D_0(Ni_2)$. Эта величина хорошо согласуется с данными, полученными в экспериментах по индуцированной столкновениями диссоциации, но расходится с данными по резонансной двухфотонной ионизации.

 D_0

ф. 1993, № 6

Ni₂

1993

120: 147770f Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: the nickel, palladium, and platinum diatomic mononegative ions (Ni₂⁻, Pd₂⁻, and Pt₂⁻). Ho, Joe; Polak, Mark L.; Ervin, Kent M.; Lineberger, W. C. (Dep. Chem. Biochem., Univ. Colorado, CO USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(11), 8542-51 (Eng). Neg. ion photoelectron spectra of Ni₂⁻, Pd₂⁻, Pt₂⁻ are presented for electron binding energies up to 3.35 eV at an instrumental resolu. of 8-10 meV. The metal cluster anions are prepd. in a flowing afterglow ion source. Each dimer exhibits multiple low-lying electronic states and a vibrationally resolved ground state transition. Franck-Condon analyses yielded the anion and neutral vibrational frequencies and the bond length changes between anion and neutral. The electron affinities are detd. to be EA (Ni₂) = 0.926 ± 0.010 eV, EA (Pd₂) = 1.685 ± 0.008 eV, and EA (Pt₂) = 1.898 ± 0.008 eV. The electronic configurations of the ground states are tentatively assigned. Comparison of the nickel group dimers to the coinage metal dimers sheds light on the d orbital contribution to the metal bonding in the nickel group dimers.

(Ae)

фотометрия.
Спектр

(+2) 

C.A. 1994, 120, N 12

Pd₂, Pt₂

Ni_2

1993

11 Б1112. Фотоэлектронная спектроскопия димеров группы никеля: Ni_2^- , Pd_2^- , Pt_2^- . Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: Ni_2^- , Pd_2^- , Pt_2^- / Ho J., Polak M. L., Ervin K. M., Lineberger W. C. // J. Chem. Phys. — 1993. — 99, № 11. — С. 8542—8551. — Англ.

Изучены ФЭС Ni_2Pd_2 , Pt_2^- с разрешением 8—10 мэВ для энергий связывания электронов менее 3,35 эВ. Обнаружены несколько низколежащих электронных состояний и переходы с основного состояния с колебат. разрешением. Определены колебат. частоты заряженного и нейтр. атомов и длины связей между ними, а также сродство к электрону: $0,926 \pm 0,01$ (Ni_2), $1,685 \pm \pm 0,008$ (Pd_2), $1,898 \pm 0,008$ эВ (Pt_2). Обсуждена электронная структура димерных анионов. Библ. 37. Г. К.

Ae

(75)



Pd_2 , Pt_2

(Ae)



Ni_2^- , Pd_2^- , Pt_2^- (м.н.)

X. 1994, N 11.

Ni₂⁻

1993

Ho J., Polak M.L.,
Ervin L.M., et al.,

J. Chem. Phys. - 1993,
11.11. 99, N11, C. 8542-8551.

(all. Ni₂, III)

Ni₂

1993

Morse M. D.

Adv. Met. Semicond.

Clusters 1993, 1, 83-121.

Электрон.
соед.,
обзор

● (соед. Ni₂Cr; III)

Ni₂

1993

119: 103740w On the semiempirical calculation of transition metal compounds in their lower oxidation states. Sizova, O. V.; Baranovskii, V. I.; Ivanova, N. V. (St.-Petersburg. Gos. Univ., St.-Petersburg, Russia). *Zh. Strukt. Khim.* 1993, 34(2), 20-7 (Russ). The multiconfigurational INDO method can be used to describe the wave functions and the lower mol. terms of the title compds. (Ni₂, NiCO, Ni₄, Ni(CO)₄) in a wide range of interat. distances. A parametrization is proposed for transition-metal atoms M based on spectroscopic data for the lower terms of M and their ions M⁺.

(meop. paven)

NiCO, Ni₄, Ni(CO)₄

(+3) ☒

C.A. 1993, 119, N 10

Ni_2^+

1994

14 Б1191. Длина связи Ni_2^+ . The bond length of Ni_2^+ / Asher R. L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P. J. // Chem. Phys. Lett. — 1994 — 224, № 5-6 — С. 525—528 — Англ.

Измерен вращательно разрешенный фотодиссоц. спектр селективированных по массе Ni_2^+ . Проведена интерпретация вращат. структуры. Из вращат. константы основного состояния получена длина связи Ni_2 , $2,225 \pm 0,005$ А. Анализ контура вращат. полосы показывает, что основное состояние имеет угловой момент вдоль оси связи. Это соответствует состоянию $^4\Gamma_g$, хотя существующий теор. расчет предсказывает для основного состояния $^4\Sigma_g^+$. Г. К.

М.П.

Х. 1995, N 14

Ni_2^+

1994

13 Б1152. Длина связи Ni_2^+ . The bond length of Ni_2^+ / Asher R. L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P. J. // Chem. Phys. Lett. — 1994 — 224, № 5—6 — С. 525—528. — Англ.

Измерен вращательно-разрешенный спектр фотодиссоциации Ni_2^+ и определена величина межядерного расстояния для иона в основном электронном состоянии, $2,225 \pm 0,005$ Å. При этом данные анализа контура полосы не согласуются с теор. предсказаниями о типе основного электронного состояния, $^4\Sigma^+_g$ (согласуются с типом $^4\Gamma_u$). В. М. Ковба

М.П.

X-1995, N 13

Ni₂⁺

trans.
papers,
citations
from the

121: 118309c The bond length of Ni₂⁺. Asher, R. L.; Bellert, D.; Buthelezi, T.; Brucat, P. J. (Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1994, 224(5-6), 525-8 (Eng). The rotationally resolved photodissocn. spectrum of mass-selected Ni₂⁺ has been obsd. Much of the spectrum is congested and perturbed, making the assignment of spectroscopic consts. difficult. However, the use of an accidental perturbation in the upper state is shown to simplify the interpretation of the rotational structure greatly. The bond length of the vibrationless ground state of the Ni₂⁺ ion as detd. from the rotational const. of that state is 2.225±0.005 Å. Rotational band contour anal. indicates the ground state has an angular momentum (spin plus orbit) along the bond axis, Ω', of 9/2 which is inconsistent with the ab initio theor. prediction of a ground ⁴Σ_g⁺ state but is consistent with a ⁴Γ_g state.

C.A. 1994, 124, N10, 118309c

Ni_2^+

1994

13 Б1150. Сила связи Ni_2^+ . The bond strength of Ni_2^+ / Asher R. L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P. J. // Chem. Phys. Lett. — 1994 — 224, № 5—6 — С. 529—532 — Англ.

По быстрой преддиссоциации (регистрируемой как резкое изменение времени жизни верхних состояний), наблюдаемой в спектре резонансной двухволновой фотодиссоциации иона Ni_2^+ , оценена его энергия диссоциации $D=2,32 \pm 0,02$ эВ, что больше, чем в нейтральной молекуле на 0,25 эВ и согласуется с теор. предсказаниями. В. М. Ковба

D_0

Х. 1995, № 13

Ni²⁺

1994

121:118310w The bond strength of Ni²⁺. Asher, R. L.; Bellert, D.; Buthelezi, T.; Brucato, P. J. (Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1994, 224(5-6), 529-32 (Eng). The bond dissociation energy, D_0 , of Ni²⁺ is estd. to be 2.52 ± 0.02 eV from the onset of rapid predissociation in the resonant two-color photodissociation (R2CD) spectrum. This predissociation manifests itself in an abrupt change in the lifetimes of some of the upper states above the adiabatic dissociation limit but without the onset of continuum absorption or noticeable broadening of spectral features. The value of the bond strength detd. by this study is larger than that of the neutral mol. by 0.25 eV, in rough agreement with literature theor. predictions.

($D_0 = 2,32 \pm 0,02$ eV)

предсказано
в спектре
преддиссоциации
фотодиссоциации.

C.A.: 1994, 121, ~10

Ni₂

1994

Vegiri Angeliki,
Alexander M. H. et al.

u. n.

J. Chem. Phys. 1994.
101, N 3. C. 2577-2591.

(see.  C₁H; iii)

Ni₂

D₀⁰

D₀⁰ (Ni₂⁺)

D₀⁰ (Ni₂⁻)

gch. cch $\Omega'' = O_g^+$ uuu

C.A. 1995, 122,
N10

38083

OM

OM. 38083 ~~WPK/LL~~ 1995
122: 118057q Ni₂ revisited: reassignment of the ground electronic state. Pinegar, Jacqueline C.; Langenberg, Jon D.; Arrington, Caleb A.; Spain, Eileen M.; Morse, Michael D. (Dep. of Chemistry, Univ. of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Chem. Phys.* 1995, 102(2), 666-74 (Eng). Resonant two-photon ionization spectroscopy was used to study jet-cooled Ni₂ produced by pulsed laser ablation of a nickel target in the throat of a supersonic nozzle using argon as the carrier gas. Spectral regions previously investigated using helium as the carrier gas were reinvestigated, and the improved cooling achieved was found to suppress transitions arising from an $\Omega = 4$ state that had been thought to be the ground state. Seven new vibronic progressions were assigned, with spectroscopic consts. detd. for the excited states. The predissocn. threshold in Ni₂ was reinvestigated, and a revised value for the binding energy is given as $D_0^0(\text{Ni}_2) = 2.042 \pm 0.002$ eV. The ionization energy of Ni₂ was found to be 7.430 ± 0.025 eV, and from this result and the revised bond dissocn. energy of the neutral, the binding energy of the cation was calcd. to be $D_0^0(\text{Ni}_2^+) = 2.245 \pm 0.025$ eV. Similarly, $D_0^0(\text{Ni}_2^-) = 1.812 \pm 0.014$ eV is obtained using $D_0^0(\text{Ni}_2)$ and the electron affinities of Ni and Ni₂. Twenty bands were rotationally resolved, all originating from a lower state of $\Omega'' = O_g^+$ or O_u^- which we argue is the true ground state, in agreement with ligand field and ab initio theor. studies. The rotational anal. also yielded a ground state bond length of 2.1545 ± 0.0004 Å for ⁵⁸Ni₂.

Ni_2

М.П.

38083

ОН

Х. 1995, № 2

21 51193. Ni_2 уточненный. Переотнесение основного электронного состояния. Ni_2 revisited: Reassignment of the ground electronic state / Pinegar Jacqueline C., Langenberg Jon D., Arrington Caleb A., Spain Eileen M., Morse Michael D. // J. Chem. Phys. — 1995. — 102, № 2. — С. 666—674. — Англ.

Методом спектроскопии резонансной двухфотонной ионизации исследованы молекулы Ni_2 , получающиеся при лазерном испарении металла в сверхзвуковую струю аргона. По сравнению с ранее проведенными аналогичного рода экспериментами, где в качестве газа-носителя использовался гелий, достигнуто более глубокое охлаждение молекул Ni_2 . В результате оказались «подавлены» переходы из состояния $\Omega=4$, которое предполагалось основным электронным состоянием. Анализ вращательной структуры 20 новых полос показал, что тип основного электронного состояния Ni_2 — $\Omega=0_g^+$ или $\Omega=0_u^-$. Это согласуется с предсказаниями, сделанными в рамках теории поля лигандов и результатами неэмпирич. расчетов. В спектрах наблюдались семь новых полос. Рассчитаны и

приведены значения T_0 , ω_0 , $\omega_0 x_0$ для верхних электронных состояний трех изотопомеров $^{58,60}\text{Ni}_2$. Энергия связи $D_0^\circ(\text{Ni}_2) = 2,042$ эВ, энергия ионизации Ni_2 7,430 эВ, длина связи в основном электронном состоянии 2,1545 Å. Оце-

ИИТ КС АУ А



F: Ni₂

P: 3

11Б143. Геометрия, электронная структура и магнетизм небольших кластеров Ni[n] (n=2-6, 8 и 13). Geometry, electronic structure, and magnetism of small Ni[n] (n=2-6, 8, 13) clusters / Reuse F. A., Khanna S. N. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 234, N 1 - 3. - С. 77-81. - Англ. В рамках формализма функционала плотности с использованием приближения МО ЛКАО рассчитаны структурные параметры, электронная структура и магнитные моменты малых кластеров Ni[n] (n=2-6, 8, 13). Показано, что каждый из кластеров имеет множество различных электронных состояний, соответствующих различным геометрич. конфигурациям и мультиплетностям и расположенных близко к основным электронным состояниям. Обсуждены пространственные и магнитные характеристики различных электронных состояний. Библ. 30.

X. 1996, N 11

Ni_2^+

1996

125: 180096s The rovibronic structure of Ni_2^+ via resonant two-color photodissociation. Bellert, D.; Buthelezi, T.; Lewis, V.; Dezfalian, K.; Reed, D.; Hayes, T.; Brucat, P. J. (Dep. Chem. Center Chem. Physics, Univ. Florida, Gainesville, FL 32611-7200 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 256(4,5), 555-560 (Eng). Rotationally resolved photodissocn. spectra of mass-selected internally cold $^{58}Ni_2^+$ were obsd. for twenty bands in four different electronic transitions of the isolated ion. The rotational anal. provides rotational consts. as well as the total angular momentum (spin + orbit) along the internuclear axis for both states in each transition. The rotation-vibration const., α_e , and the equil. bond length r_e were also detd. for three electronic states. An est. of the excited state lifetime is also presented.

Ken. Hally.
Cmrykm.
Hiallam.
NOCM.
de, 2e
C.A. 1996, 125, N14

Ni_2^+

[Om. 38 402]

1996

Buthelezi T., Bellert D.,
et al.,

Chem. Phys. Lett., 1996,

257, 840 - 846.

Vibronic transitions in Ni_2^+

Ni_2^+

1996

$X^4\Sigma^-$,
 Zu ,

D_2 , meop.
pavem

124: 325744t A theoretical study of the dissociation energy of Ni_2^+ . A case of broken symmetry. Merchan, Manuela; Pou-Amerigo, Rosendo; Roos, Bjoern O. (Departamento de Quimica Fisica, Universitat de Valencia, Dr. Moliner 50, Burjassot, Valencia, Spain E-46100). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 252(5,6), 405-14 (Eng). The electronic structures and potential curves for the lowest electronic states of the Ni_2^+ cation have been studied using MC-SCF theory (CAS-SCF) combined with second-order perturbation theory (CASPT2) and nonorthogonal CI. The wave functions for the so-called σ -hole states break symmetry at all internuclear distances longer than equil. CAS-SCF and CASPT2 calcns. were first performed using C_{2v} symmetry. Full symmetry was restored by mixing two symmetry related CAS-SCF wave functions. Ni_2^+ has a $^4\Sigma^-$ ground state with a computed bond energy of 2.47 eV and a bond distance of 2.19 Å. The approach leads to a somewhat large binding energy due to double counting of the resonance energy. An est. of the error yields a binding energy of slightly less than 2.4 eV. Calcns. using D_{2h} symmetry give a binding energy (D_0) of 2.25 eV and a bond distance of 2.22 Å, in apparent agreement with expt. ($D_0 = 2.25$ eV, $r_e = 2.22$ Å), indicating that the symmetry breaking error is independent of the internuclear distance.

C. A. 1996, 124, N24

1996

F: Ni²⁺

P: 3

16Б124. Теоретическое изучение энергии диссоциации Ni[2]{+}. Понижение симметрии [волновой функции]. A theoretical study of the dissociation energy of Ni[2]{+}: A case of broken symmetry / Merchan Manuela, Pou-Amerigo Rosendo, Roos Bjorn O. [Chemical Physics Letters] // Chem. Phys. Lett. - 1996. - 252, N 5 - 6. - С. 405-414. - Англ.

РЖХ 1997

Ni₂

1996

126: 229846y Density-functional calculations of the binding energy for a series of the transition-metal dimers and mixed dimers. Romanowski, Stanislaw; Bartczak, Witold M.; Sopek, Miroslaw; Pietrzak, Tomasz (Univ. Lodz, 90-236 Lodz, Pol.). *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* 1996, 44(2), 123-135 (Eng), Polish Academy of Sciences. The binding energy vs. internuclear distance has been calcd. for a series of transition-metal dimers and mixed dimers: Ni₂, NiCu, Cu₂, Ag₂, AgPd, Pd₂, Au₂, AuPt, Pt₂. The calcns. were performed using d. functional theory with gradient-cor. exchange-correlation functionals in the Gaussian 94 suite of programs. The counterpoise correction to the binding energy was applied. The results for the 3d and 4d metals are in very good agreement with the available spectroscopic data.

Do. Dr,
mop
panem

(48) 27

C. A. 1994, 126, N17

1996

F: Ni₂

P: 3

14B1248. Спектры комбинационного рассеяния отобранных по массе димеров никеля в матрицах из аргона. Raman spectra of mass-selected nickel dimers in argon matrices / Wang Huaiming, Haouari Hanae, Craig Robert, Lombardi John R., Lindsay D. M. [Journal of Chemical Physics] // J. Chem. Phys. - 1996. - 104, N 10. - С. 3420-3422. - Англ.

Получены спектры поглощения и КР димеров никеля в матрицах из аргона. Центр полосы поглощения найден при 480 нм, в спектрах резонансного КР найдена прогрессия с $\omega_e = 259,2 \pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e x_e = 1,9 \pm 0,7 \text{ см}^{-1}$. Обсуждены изотопные эффекты в спектре комбинационного рассеяния.

РМХ 1997

N^o 22

Wang H., Maoua H.

1996

KP-chemip

38674

J. Chem. Phys,
104, 10, 3420

Raman spectra

Ni₂

2000

ab initio
расчет
энергий и
свойств.

□ (+3)

134: 136882g Ab initio density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of Ni-C clusters: Rey, C.; Alemany, M. M. G.; Dieguez, O.; Gallego, L. J. (Departamento de Fisica de la Materia Condensada, Facultad de Fisica, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Spain E-15706). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000, 62(19), 12640-12643 (Eng), American Physical Society. We have performed ab initio mol. dynamics simulations of the clusters Ni₂, C₂, C₃, NiC_n (n=1-6), and Ni₂C_n (n=4-6) using a fully self-consistent d.-functional method that employs linear combinations of AOs as basis sets, std. norm-conserving pseudopotentials and the generalized gradient approxn. to exchange and correlation. Our results for the pure clusters, which are compared with those obtained by other ab initio calcns., are in good agreement with available exptl. data. Linear forms are energetically preferred for all the mixed clusters except NiC₂, NiC₆, and Ni₂C₆, which have cyclic structures. These latter findings differ markedly from results obtained recently using a tight-binding mol. dynamics method, which predict rhombic geometry for NiC₃ and three-dimensional structures for NiC₄, Ni₂C₄, Ni₂C₅, and Ni₂C₆.

М.п., D₀, A_e, I.P.

2003

Оттиск 41706

Sc₂, Ti₂, V₂, Cr₂, Mn₂, Fe₂, Co₂, Ni₂, Zn₂, Cu₂, Zn₂

Sc₂⁻, Ti₂⁻, V₂⁻, Cr₂⁻, Mn₂⁻, Fe₂⁻, Co₂⁻, Ni₂⁻, Zn₂⁻, Cu₂⁻, Zn₂⁻

Sc₂⁺, Ti₂⁺, V₂⁺, Cr₂⁺, Mn₂⁺, Fe₂⁺, Co₂⁺, Ni₂⁺, Zn₂⁺, Cu₂⁺, Zn₂⁺

G.L.Gutsev, Ch.W. Bauschlicher

J. Phys. Chem., A, **107**, n. 23, 4755-4754

Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization
Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers

М.п., D_o, A_c, I.P.

2003

Оттиск 41706

Sc₂, Ti₂, V₂, Cr₂, Mn₂, Fe₂, Co₂, Ni₂, Zn₂, Cu₂, Zn₂

Sc₂⁻, Ti₂⁻, V₂⁻, Cr₂⁻, Mn₂⁻, Fe₂⁻, Co₂⁻, Ni₂⁻, Zn₂⁻, Cu₂⁻, Zn₂⁻

Sc₂⁺, Ti₂⁺, V₂⁺, Cr₂⁺, Mn₂⁺, Fe₂⁺, Co₂⁺, Ni₂⁺, Zn₂⁺, Cu₂⁺, Zn₂⁺

G.L.Gutsev, Ch.W. Bauschlicher

J. Phys. Chem., A, 107, n. 23, 4755-4754

Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization
Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers