

NiH , NiH_2

N. H.

J. J. Gaydon, R. W. B. Pearse

1934

P. 2A

Nature (Lond.) 134, 287, 1934

(23)

Смерть мигрирующей птицы

Наблюдая смерть, полученную при введении паров
карбонилла никеля в глаза, голубки Маска. Как при
наз. резко-возбужденном состоянии. в этой голубке находили
мелкие, белые (широко разлитые) резкие структуры по
которым отличали, с помощью. На эти структуры по
длина получена в разрезе через от 100000 трансформации

меньше икселевыми электродами в пламени водород-
ной горелки. В пламени кад. Галлы имеют
Ni — 2300—2400 — в основном пламени и
3000—3500 по всей области пламени. Кад. Галлы Fe, Cu,
OH, которые формируются в центре чистого пламени
к вершине пламени ибачен. Кроме NiK
назав; поделка подел NiO.

With

A. G. Gaydon, R. W. B. Pearse 1935

Proc. Roy. Soc., 1935, A148, 312-335

Om. 16737

NiH

A. Heimer

1937.

Z. Phys. 105, 56, 1937

(12)

Полосатый спектр NiH в ц. обл.

Спектр испускания в нем. $T \approx 2400^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}$ атм
Условия возбуждения как у СоН. Время экспонирования 3-4 часа
на спектрографе с волновой решеткой - 6,5 м в I порядке $1,95 \text{ \AA}$

NiH

[Ommuck 16736]

1937

A. Heimerl

Z. Phys. 1937, 105, 57-72

NiH

NiD

чекетр
молек.
носу.

bq - 1927 - VI

1963

Bands of NiH and NiD in the violet region of the spectrum. E. Andersen, A. Lagerqvist, H. Neuhaus, and N. Aslund (Univ. Stockholm). *Proc. Phys. Soc. (London)* 82(528), 637-8(1963). Spectra of NiH and NiD are taken in absorption. Bands in the violet region of the spectrum were analyzed: they belong to a ${}^2\Delta-{}^2\Delta$ transition. $\Delta_{5/2}-\Delta_{5/2}$ sub-bands as well as $\Delta_{3/2}-\Delta_{3/2}$ sub-bands are investigated for both mols., and for NiH also a $\Delta_{3/2}-\Delta_{5/2}$ band. For the O-O bands, T_0 and B are tabulated for the ${}^2\Delta_{3/2}, v' = 0$; ${}^2\Delta_{5/2}, v' = 0$; $x {}^2\Delta_{3/2}, v'' = 0$; $x {}^2\Delta_{5/2}, v'' = 0$ states of both mols. RCPN

C.A. 1963. 59. 10
10897a

NiH

NiD

(м.н)

ВФ-1927-VI

1963

3 Д169. Полосы поглощения NiH и NiD в фиолетовой части спектра. Andersén E., Lagerqvist A., Neuhaus H., Aslund N. Bands of NiH and NiD in the violet region of the spectrum. «Proc. Phys. Soc.», 1963, 82, № 4, 637—638 (англ.)

Получены полосы поглощения молекул NiH и NiD в области $21\,000 - 25\,000\text{ см}^{-1}$, принадлежащие переходу $^2\Delta - ^2\Delta$. Для обеих молекул выделены полосы $\Delta_{5/2} - \Delta_{5/2}$ и $\Delta_{3/2} - \Delta_{3/2}$, а для Ni — еще полоса $\Delta_{3/2} - \Delta_{5/2}$. Приведены полученные значения постоянных для 0,0-полос NiH и NiD.

ф. 1965. 3Д

NiH

NiD

ВФ - 1927-VI

1963

У 8 Б107. Полосы поглощения NiH и NiD в фиолетовой области спектра. Andersen E., Lagerqvist A., Neuhaus H., Astund N. Bands of NiH and NiD in the violet region of the spectrum. «Proc. Phys. Soc.», 1963, 82, № 4, 637—638 (англ.)

Получены полосы поглощения молекул NiH и NiD в области 21 000—25 000 см^{-1} . Показано, что эти полосы принадлежат переходу $^2\Delta - ^2\Delta$. Для обеих молекул выделены полосы $\Delta_{5/2} - \Delta_{5/2}$ и $\Delta_{3/2} - \Delta_{3/2}$, а для Ni — еще полоса $\Delta_{3/2} - \Delta_{5/2}$. Приведены полученные значения постоянных для 0,0-полос NiH и NiD.

Из резюме авторов

х. 1965. 8

спектры

NiH

NiD

69 - 1927 - VI

1963

1655

BANDS OF NiH AND NiD IN THE VIOLET
REGION OF THE SPECTRUM. E. Andersén, A. Lagerqvist,
H. Neuhaus, and N. Aslund (Univ. of Stockholm). Proc.
Phys. Soc. (London), 82: 637-8 (Oct. 1, 1963).

Spectra of NiH and NiD are taken in absorption and photographed in a large concave grating spectrograph. Bands in the violet region of the spectrum were analyzed. They belong to a $^2\Delta - ^2\Delta$ transition. $\Delta_{1/2} - \Delta_{1/2}$ sub-bands as well as $\Delta_{3/2} - \Delta_{3/2}$ sub-bands are investigated for both molecules, and for NiH also a $\Delta_{3/2} - \Delta_{1/2}$ band. The parameters for the 0-0 bands were derived. (auth)

NSA-1964-18-2

NiH

B90 - 1931-VI

1964

meup

Rotational analysis of violet bands of NiH and NiD. Nils Aslund, Hinrek Neuhaus, Albin Lagerqvist, and Evert Andersen (Univ. Stockholm). *Arkiv Fysik* 28(24), 271-83(1964)(Eng). Spectral bands of NiH and NiD in the violet region of the spectrum belonging to a ${}^2\Delta-{}^2\Delta$ transition have been analyzed. Both NiH and NiD show $\Delta_{5/2}-\Delta_{5/2}$ and $\Delta_{3/2}-\Delta_{3/2}$ subbands. NiH, in addn., shows a $\Delta_{3/2}-\Delta_{5/2}$ band from which the spin-coupling consts., A' and A'' , for NiH have been calcd. T. R. Kasturi

C.A. 1965-63.9

10866 gh

28294

ROTATIONAL ANALYSIS OF VIOLET BANDS
OF NiH AND NiD. Nils Aslund, Hinrek Neuhaus, Albin
Lagerqvist, and Evert Andersen (Univ. of Stockholm).
Arkiv Fysik, 28: 271-83(1964).

Spectra of NiH and NiD were taken in absorption through
a King's furnace and photographed in a large concave
grating spectrograph. Bands in the violet region of the
spectrum, belonging to a ${}^2\Delta - {}^2\Delta$ transition were analyzed.
 $\Delta_{\frac{3}{2}} - \Delta_{\frac{3}{2}}$ sub-bands as well as $\Delta_{\frac{3}{2}} - \Delta_{\frac{1}{2}}$ sub-bands have
been investigated for both molecules, for NiH also a
 $\Delta_{\frac{3}{2}} - \Delta_{\frac{1}{2}}$ band. The discovery of the latter sub-band
made it possible to calculate the spin-coupling constants
 A' and A'' for NiH. The upper ${}^2\Delta$ state as well as the
lower ${}^2\Delta$ state are both inverted. For the 0-0 bands
the following constants in cm^{-1} were derived: ν_0 , ω_e ,
 $\omega_e x_e$ and B. (auth)

NSA. 1965.19.15

NiH

NiD

молекулы

ВФ - 1931 - VI

1965

4 Д356. Вращательный анализ фиолетовых полос NiH и NiD. Aslund Nils, Neuhaus Hinrek, Lagerqvist Albin, Andersén Evert. Rotational analysis of violet bands of NiH and NiD. «Arkiv fys.», 1965, 28, № 3, 271—283 (англ.)

Сфотографированы спектры поглощения молекул NiH и NiD, получаемых в печи Кинга при $t \sim 2800^\circ \text{C}$, с дисперсией $0,5 \text{ \AA}/\text{мм}$. В спектре молекулы NiH наблюдались подполосы $0-0$ и $0-1$ ${}^2\Delta_{5/2}-{}^2\Delta_{5/2}$, подполоса $0-0$ ${}^2\Delta_{3/2}-{}^2\Delta_{3/2}$ и подполоса $0-0$ ${}^2\Delta_{3/2}-{}^2\Delta_{5/2}$. Для молекулы NiD наблюдались подполосы $1-0$, $0-0$ и $0-1$ ${}^2\Delta_{5/2}-{}^2\Delta_{5/2}$ и подполосы $0-0$ и $1-0$ ${}^2\Delta_{3/2}-{}^2\Delta_{3/2}$. Определены начала полос. Выполнен вращательный ана-

ф. 1966. 42

лиз полос. Вычислены вращательные постоянные B_v и D_v для колебательных подуровней в верхнем и нижнем электронных состояниях в предположении, что энергия уровней может быть описана ф-лой для случая a связи по Гунду. Определена постоянная A спин-орбитального взаимодействия для молекулы NiH . Показано, что термы верхнего и нижнего состояний обращены. Библ. 12 назв.
С. Станкевич

NiH

Niels Aslund

1965

928

NiD

"Inaugural Dissertation.

chemp

"Experiments Studies Diatomic
Molecules

NiH

omnuch 4641
BP-XVI-1210.

1973

Smith R.E.

encripor

Proc. Roy. Soc. London,
1973, A 332, N°1588, 113-127.

● (cu Sch) III

МН

1977

расчет
электр.
структур

- 10 Д182. Расчеты соединений переходных металлов расширенным методом Хюккеля с варьированием геометрии. I. О влиянии внутренних орбиталей Ni на описание связи Ni—H. Fritsche Hans-Gerhard. Abstandsabhängige EHT-Untersuchungen an Übergangsmetallverbindungen. I. Zum Einfluß innerer Orbitale des Nickels auf die Ausbildung einer Nickel-Wasserstoff-Bindung. «Wiss. Z. F. Schiller-Univ. Jena. Math.-naturwiss. R.», 1977, 26, № 4-5, 629—636 (нем.; рез. англ.)

Расширенным методом Хюккеля в миним. базисе орбиталей слэтеровского типа в валентном приближении исследовано электронное строение NiH для интервала межъядерных расстояний 0,75—5 Å. Расчеты проведены в трех базисах для Ni: только 4s-АО, дополнительно 3d-АО, дополнительно 3d- и 3p-АО. Показано, что для образования молекулы существенна энергия отталкивания 3p-АО и 1s-АО атома H. Предложена эмпирич. ф-ция, описывающая это отталкивание для расстояний 0,75—3,25 Å.

Ф. 1073/110

NiH

расчет
взаимодей.
Ni-H.

18 Б31. Исследование расширенным методом Хюккеля соединений переходных металлов при срывании расстояний. I. О влиянии внутренних орбиталей никеля на образование связи никель-водород. Fritzsche H. G. Abstandsabhängige EHT-Untersuchungen an Übergangsmetallverbindungen. I. Zum Einfluß innerer Orbitale des Nickels auf die Ausbildung einer Nickel-Wasserstoff-Bindung. «Wiss. Z. F. — Schiller — Univ. Sena. Math. — naturwiss. R.», 1977, 26, № 4—5, 629—636 (нем.; рез. англ.)

В рамках РМХ выполнен расчет взаимодействия Ni—H для расстояний $0,75 \leq R \leq 5 \text{ \AA}$ в миним. базисе валент-

ных ОСТ ($4s$, $3d$, $1s_H$) и в базисе, дополненном $3p_{Ni}$ -АО. Найдено, что в образовании молекулы NiH важную роль играет энергия отталкивания ($E_{от}$) между $3p_{Ni}$ и $1s_H$. Показано, что $E_{от}$ ($3p_{Ni}$, $1s_H$) может быть аппроксимирована функцией $46,41 \exp(-R/0,3082)$ для $0,75 \leq R \leq 3,25 \text{ \AA}$.

Резюме

Х. 1979, N 18

NiH

ommuch 5598

1977

NiH₂

87: 29334u Potential energy curves for nickel monohydride and nickel dihydride. Guse, M. P.; Blint, R. J.; Kunz, A. B. (Dep. Phys. Mater. Res. Lab., Univ. Illinois, Urbana, Ill.). *Int. J. Quantum Chem.* 1977, 11(5), 725-32 (Eng). The potential energy curves for the NiH and linear HNiH mols. resulting from the $3d^8 4s^2$ and $3d^9 4s$ configuration of nickel are calcd. using the unrestricted Hartree-Fock and perfect pairing generalized valence bond methods. NiH bonding in the $3d^8 4s^2$ configurations is by means of an sp hybrid orbital which comes from the $4s^2$ shell leaving a singly occupied nonbonding orbital free to bond to another H atom. The bond to the $3d^9 4s$ configuration contains primarily the $4s$ orbital leaving an empty orbital in the N $3d$ shell which in turn bonds very weakly with another H. These results are compared to similar studies of the H atom on Sc, Mn and Cu and some implications for hydrocarbon catalysis are considered.

homenuf.

9p-4uuf

nb. mex

paeret

C. A. 1977. 87 N 4

LiH

LiH₂

кривые
потенциальной
энергии

ж. 1978,
N3

7977
3 Б39. Кривые потенциальной энергии для NiH и NiH₂. Guse M. P., Blint R. J., Kunz A. B. Potential energy curves for NiH and NiH₂. «Int. J. Quantum. Chem.», 1977, 11, № 5, 725—732² (англ.; рез. франц., нем.)

Рассчитаны кривые потенциальной энергии молекулы NiH и линейной симм. молекулы NiH₂, коррелирующие с электронными конфигурациями 3d⁸4s² и 3d⁹4s атома никеля. Используются два приближения: неограниченный метод Хартри—Фока и обобщенный метод валентных схем в предположении совершенного спаривания. Базисный набор составлен из двухэкспонентных гауссовых функций с учетом поляризац. 4p-орбиталей. Найдено, что обобщенный метод валентных схем больше подходит для описания рассматриваемых молекул, т. к. приводит к более низким значениям энергии. Проанализировано изменение МО при изменении межъядерных расстояний. Сделано заключение, что 3d-орбитали Ni не вносят существенного вклада в образование связи. Проведено сравнение с молекулами гидридов Sc, Mn и Cu. Отмечено, что полученные результаты могут быть полезны при рассмотрении явлений катализа на переходных металлах. А. В. Немухин,

8655
отмн

NiH
NiH₂

Сттис. 5598

1977

2 Д110. Потенциальные кривые для NiH и NiH₂.
Guse M. P., Blint R. J., Kunz A. B. Potential energy curves for NiH and NiH₂. «Int. J. Quantum. Chem.», 1977, 11, № 5, 725—732 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассчитаны потенц. кривые молекул NiH и NiH₂, соответствующие $3d^{84}s^2$ и $3d^94s$ конфигурациям Ni. Расчеты проводились в гауссовом базисе с включением поляризующих, 4p-ф-ций неограниченным методом Хартри—Фока и обобщенным методом валентных схем. Найдено, что основным состоянием молекулы NiH является $^2\Delta$ -состояние, соответствующее конфигурации $3d^94s$. Основное состояние молекулы со спином 1 возникает из $3d^{84}s^2$ -конфигурации Ni. Показано, что, как и в случае других переходных металлов, электроны 3d-орбитали практически не участвуют в образовании химич. связи. С точки зрения полученных результатов рассматриваются некоторые проблемы каталитич. активности никеля.

помещен.
кривые

(+1) 17

Ф. 1978
N2

Commuch 6969 1978

Ni II

Wright R. B., et al

Ni II

Inorg. Chem. 1978,

(спектр в
матрице)

17(8), 2245-8

We

●
(См. АЕМ; III)

NIH

Commun 8789

1979

Bogawale S.R., et al.

Do, nomenus.
Кривое

Chem. Phys. Lett., 1979

67 (2,3), 544-46.



NiH

(Dmmuck 14157)

1979

Kant A., Moon K.,

Do High Temp Scien.,

1979, 11, 55-62.



МН⁺

Оттиски 10086
отт. 15345

1980

✓) 24 Б968. Эндотермические реакции ионов Ni^+ с H_2 , HD и D_2 . Armentrout P. B., Beauchamp J. L. Endothermic reactions of Ni^+ with H_2 , HD and D_2 . «Chem. Phys.», 1980, 50, № 1, 37—43 (англ.)

Ранее разработанным методом (P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, «Chem. Phys.», 1980, 50, 21—25) проведено исследование р-ций взаимодействия ионов Ni^+ с H_2 , HD и D_2 при разных значениях их кинетич. энергии (E). Построены зависимости сечений р-ций (σ), приводящих к эндотермич. образованию NiH^+ и NiD^+ , от E . Проведенная интерпретация пороговых значений энергий для этих процессов позволила получить след. величины энергий связи: $D^0(Ni^+-H) = 1,86 \pm 0,09$ эВ и $D^0(Ni^+-D) = 1,90 \pm 0,14$ эВ. Установлено, что полные σ р-ций для всех трех систем одинаковы, однако, для р-ции Ni^+ с HD наблюдается сильно выраженный изотопный эффект. Для каждой из исследованных р-ций полученная зависимость σ от E обсуждается в рамках простых моделей эндотермич. реакций. В. А. Сараев

(20)

Х. 1980 N 24

NiH^+

NiD^+

ommuch 10086

omm. 15345

1980

(90)

✓ 93: 210402d Endothermic reactions of nickel(1+) ion with diatomic hydrogen, hydrogen deuteride, and diatomic deuterium. Armentrout, P. B.; Beauchamp, J. L. (Arthur Amos Noyes Lab. Chem. Phys., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91125 USA). *Chem. Phys.* 1980, 50(1), 37-43 (Eng). An ion-beam app. was used to study the reactions of Ni⁺ with H₂ and D₂ as functions of kinetic energy. These reactions led to the endothermic formation of NiH⁺, ~~NiH~~, and ~~NiD~~, and NiD⁺, resp. Interpretation of the threshold for these processes gave the av. bond energies, $D^0(Ni^+-H) = 1.86 \pm 0.09$ eV and $D^0(Ni^+-D) = 1.90 \pm 0.14$ eV. The total reaction cross sections for all three systems are similar; however, a striking isotope effect was obsd. for Ni⁺ reacting with HD. The dependence of the cross sections on relative kinetic energy is discussed in terms of simple models for the reaction.

C. A. 1980, 93 N22

1980

NiH_2

конспект,
М.П.

Демурск Г., et al.,

У. Chem. Phys., 1980,
№2, N1, 311 - 315.



(см. TiH_2 ; III)

NiH

Оптик 11625 1980

20 Б138. Анализ вращательной структуры полосы 502,64 нм NiH. DeVore T. C. Rotational analysis of the 502,64 nm band of NiH. «High Temp. Sci.», 1980, 12, № 4, 259—266 (англ.)

Изучен спектр излучения NiH (I) (область 500-600 нм) возбужденный в пламени N₂—H₂—воздух. Атомы Ni вводили в пламя из водн. р-ра Ni(NO₃)₂ или NiCl₂. Проведен анализ вращательной структуры зеленой полосы 502,64 нм. Характер распределения интенсивностей вращательных компонент указывает на то, что полоса является 0—0-полосой $^2\pi_{1/2}$ — $^2\pi_{1/2}$ -перехода. Оценены значения вращательных постоянных (в предположении о случае A по Гунду) $B_v' = 6,541(5) \text{ см}^{-1}$ и $B_v'' = 7,061(5) \text{ см}^{-1}$. В рамках модели Сэгдена, учитывающей хемилюминесценцию при возбуждении I в пламени показано, что нижнее $^2\pi_{1/2}$ -состояние смещено на $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ по отношению к основному состоянию $^2\Delta_{5/2}$. А. В. Бобров

М. П.

X. 20. 1981

NiH

M.H.

COMMUCK 11625

1980

94:14788 In Rotational analysis of the 502.64 nm band of nickel hydride. DeVore, T. C. (Dep. Chem., James Madison Univ., Harrisonburg, VA 22807 USA). *High Temp. Sci.* 1980, 12(4), 259-66 (Eng). The 502.64-nm band of NiH, first reported by R. E. Smith (1973), was obsd. in emission using a Ni-doped H-air diffusion flame as the source. Rotational anal. of this band indicates that it is the zero-zero band of a ${}^2\Pi_{1/2}-{}^2\Pi_{1/2}$ transition. The rotational consts. detd. for this transition are $B_v' = 6.54(5) \text{ cm}^{-1}$ and $B_v'' = 7.06(5) \text{ cm}^{-1}$. A chemiluminescent excitation model based upon the energy of the previously analyzed states of NiH predicts that the lowest ${}^2\Pi_{1/2}$ state lies within 4000 cm^{-1} of the $X^2\Delta_{5/2}$ ground state.

C.A. 1981. 94:14788

Омтисеа 10054

1980

NiH

Ni₂

De,

кв. всех.
расчет.(+1) $\square$

X. 1981 N 1

1 Б20. Рассмотрение NiH и Ni₂ методом ЛКАО X_α в расширенном базисном наборе. Dunlap B. I., Yu H. L. An extended basis set LCAO X_α treatment of NiH and Ni₂. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 73, № 3, 525—529 (англ.)

В рамках метода ЛКАО X_α с использованием уточненного выражения для полной энергии и учетом не-сферич. вкладов при аппроксимации электронной плотности проведен расчет ряда состояний молекул NiH и Ni₂. Использован гауссовский базис (14s9p5d) для атома Ni (с добавкой диффузных p -, d -, f -ф-ций) и 5-членный базис Хузинаги с добавкой диффузных p - и d -ф-ций для атома H. В кач-ве основного состояния NiH найдено ² Δ (энергия диссоциации $D_e=2,33$ эв, равновесное междядерное расстояние $R_e=2,76$ Å), при этом характеристики потенциальной кривой хорошо согласуются с др. неэмпирич. расчетами и с эксперим. данными. Для Ni₂ расчетное основное состояние — ³ Π_u ($D_e=2,91$ эВ; $R_e=3,84$ Å), что плохо согласуется с результатами др. расчетов. Предположено, что это расхождение есть следствие неточностей базиса в расчете методом ЛКАО X_α .

М. Кузьминский

NiH

Ni₂

Оттиск 10054

1980

12 Д140. Расчет NiH и Ni₂ методом ЛКАО $\chi\alpha$ в расширенном базисе. An extended basis set LCAO $\chi\alpha$ treatment of NiH and Ni₂. Dunlap B. I., Yu H. L. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 73, № 3, 525—529 (англ.)

Результаты расчетов методом ЛКАО $\chi\alpha$ в расширенном базисе молекулы NiH обнаруживают согласие с экспериментом и неэмпирич. расчетами. Однако результаты для Ni₂, указывающие на участие в образовании связи между атомами Ni d-электронов, находятся в резком противоречии с различными неэмпирич. расчетами, что, вероятно, связано скорее с эффектом базиса, а не с фундаментальными различиями между методом функционала плотности и схемой Хартри — Фока.

А Ермошкин

Кв. мех.
расчет



ф. 1980 N12

NiH

emmed 10054

1980

nb. seek,
facts

✓93: 138260m An extended basis set LCAO $X\alpha$ treatment of nickel monohydride and diatomic nickel. Dunlap, B. I.; Yu, H. L. (Surf. Sci. Div., Natl. Bur. Stand., Washington, DC 20234 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1980, 73(3), 525-9 (Eng). An extended basis set LCAO $X\alpha$ calcn. of NiH yields agreement with expt. and ab initio calcns. However, for Ni_2 the present results are in sharp disagreement with various ab initio calcns., possibly due to basis set effects rather than fundamental differences between d. functional and Hartree-Fock based approaches.

C. A. 1980, 93, N14

NiH

1980

Ларенцов Ю. Л. и др.

изд.
пост.

Кордунская. Миллер,
1980, 6, № 5, 810



См. Фед. I III

NiH

PdH

Оттиск 11150

1981

8 Д120. Электронная структура гидридов переходных металлов NiH и PdH. Electronic structure of transition-metal hydrides: ~~NiH~~ and PdH. Bagus Paul S., Björkman Cecilia. «Phys. Rev. A: Gen. Phys.», 1981, 23, № 2, 461—472 (англ.)

Методами ССП и взаимодействия конфигураций (ВК) проведены расчеты электронных структур молекул NiH и PdH. Использовались большие базисные наборы слэтеровского типа, включающие АО s -, p -, d - и f -типа. Вычисления проводились для трех состояний молекул $^2\Delta$, $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$, которые могут быть образованы из (d^9s^1) -конфигурации атомов Ni и Pd. Для NiH основное состояние оказалось $^2\Delta$, состояния $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$ лежали выше примерно на 0,1 эв. В случае PdH основное состояние $^2\Sigma^+$, при этом состояние $^2\Delta$ оказалось выше на 0,6 эв. Авторы объясняют это тем, что в PdH $4d$ -электроны, участвующие в образовании связи, менее локализованы, чем $3d$ -электроны в NiH. Межъядерные расстояния и силовые постоянные, вычисленные как методом ССП, так и ВК, значительно отличаются от эксперим. величин. Для NiH, как предполагают авторы,

Электр.
молекул.
структура

(+1) ☒

Ф. 1981 N 8

это вызвано тем, что ограниченное кол-во конфигураций не дает возможности правильно вычислить вклад в корреляционную энергию от валентных электронных оболочек атома Ni. Для PdH плохой результат авторы приписывают неучету релятив. эффектов. А. В. Обухов

OMMUR 11150

1981

NiH

PdH

✓ 94: 71802q Electronic structure of transition metal hydrides: nickel hydride (NiH) and palladium hydride (PdH). Bagus, Paul S.; Bjoerkman, Cecilia (IBM Res. Lab., San Jose, CA 95193 USA). *Phys. Rev. A* 1981, 23(2), 461-72 (Eng). Ab initio SCF CI calcs. were performed for NiH and PdH to study the behavior of the *d* electrons and their effect on chem. bonding. SCF calcs. were carried out for the 3 low-lying states, $^2\Delta$, $^2\Pi$, and $^2\Sigma^+$, which can be formed with the metal atom in the (d^9s^1) configuration. The ground state of NiH is $^2\Delta$ with the $^2\Pi$ and $^2\Sigma^+$ states only about 0.1 eV above. In the case of PdH the $^2\Sigma^+$ state is the lowest with the $^2\Delta \sim 0.6$ eV above. This difference can be attributed to the participation of the 4*d* electrons in the PdH bond. The 3*d* electrons in NiH seem to be more localized and "at. *d*-like". In both cases the potential energy curves are too broad and the equil. bond lengths are longer than those found from spectral data. For both mols., the CI results are considerably improved over those from the SCF

кб. сик.
па срен
мунмун
Д. с. с. с. с.

(71) A

P.A. 1981 92, N10

calcs. However, there are still significant differences between the computed (CI) and obsd. values for the ground-state equil. bond length and force const. Two effects are considered in order to understand these errors. For NiH, the limited CI is unable to properly account for the differential correlation energy of the $3d^9 4s^1$ and $3d^8 4s^2$ terms of the free Ni atom and this probably leads to the errors in the calcn. For PdH, differential at. correlation energies are likely to be much less important, but relativistic effects are likely to be important. Some excited states and vertical term energies were also calcd. and compared with expts. results.

NiH [y Zyrbera A.B.] 1981

Blomberg M.R.A.,
Siegbahn P.E.M.
onmut-
cucarp Int. Collog. Mol. Spectrosc.
(Abstr. and program)
Stockholm, May 11-19, 1981.

The optical spectrum ● of NiH.
A theoretical study.

NiH

Оммуек 12815 1981

обзор,
теорет.
расчет.
молекулы.
орбитали,
геометрия.

Bokm M.C., Gleiter R.

Theor. chim. acta,
1981, 59 (2), 153-179.

NiM

1981

Nicholls R.W.

фактор
Франка-
Кондома

Astrophys. J.,
Suppl. Ser. 1981,
47(3), 279-290.
(ссылка на CeO; III)

NiM

[Omnick 13841]

1981

Nicholls R. W.,

Astrophys. J. Suppl.

Ser., 1981, 47, N3,

● 279-290.

факторы

крайне-

комсомола

NiH [y Lybera A. B.] 1981

Schulman A; Löfgren S.,
Adarkai S.

chemp Int. Colloq. Mol. Spectrosc.
(Abstr. and program)
Stockholm, May 11-14, 1981.

The spectrum of  NiH.

NiH

1982

4 Д538. Теоретическое изучение NiH. Оптический спектр и потенциальные кривые. A theoretical study of NiH. Optical spectrum and potential curves. Blomberg Margareta R. A., Siegbahn E. M., Roos Björn O. «Mol. Phys.», 1982, 47, № 1, 127—143 (англ.)

Методом CASSCT с учетом конфигурац. взаимодействия рассчитаны кривые потенц. энергии для трех нижних состояний NiH: $^2\Delta$, $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$. Длина связи $R(\text{Ni}-\text{H})=1,470 \text{ \AA}$ и величина $\Delta G_{1/2}=1911 \text{ см}^{-1}$ хорошо совпадают с эксперим. значениями $1,475 \text{ \AA}$ и 1927 см^{-1} соответственно. Проведен расчет оптич. спектров NiH. Установлено, что в области 15000 см^{-1} существует только одно возбужденное состояние $^2\Delta$, а не два, как утверждалось в работе (Bagues et al. «Phys. Rev. A», 1981, 23, 461). Библ. 33. Ю. В. Чижов

М.П.

Ф. 1983, 18, N4.

NiH

1982

98: 24785j A theoretical study of nickel hydride: optical spectrum and potential curves. Blomberg, Margareta R. A.; Siegbahn, Per E. M.; Roos, Bjoern O. (Inst. Theor. Phys., Univ. Stockholm, S-113 46 Stockholm, Swed.). *Mol. Phys.* 1982, 47(1), 127-43 (Eng). Potential curves for the 3 lowest states of NiH, $^2\Delta$, $^2\Pi$, and $^2\Sigma^+$, were calcd. at both the CASSCF (complete active space SCF) and the multiref. CI level. For the $^2\Delta$ ground state, the bond distance, 1.470 Å, and the $\Delta G_{1/2}$ value, 1911 cm^{-1} , obtained at the CI level agree well with exptl. obsd. values, 1.475 Å and 1927 cm^{-1} , resp. A large part of the optical spectrum of NiH was also calcd. at the CI level. There is only 1 excited $^2\Delta$ state at 15,000 cm^{-1} , in contradiction to the earlier exptl. assignment of 2 $^2\Delta$ states in this region.

потенц.
кривые
нижних

зн. состоят.

(теор. расч.)

С. А. 1983, 28, N4.

NiH

Ommuck 13382

1982

Methfessel M., Kübler F.,

непрот.
металлы,
рацем

J. Phys. F: Metal. Phys.,
1982, 12, N1, 141-161.

Bond analysis of heats of formation:
application to some group VIII and 16
hydrides

NiH

(Oct. 13. 74B)

1982

' 96: 171521g The spectrum of nickel hydride (NiH). Some new transitions. Scullman, R.; Lofgren, S.; Kadavathu, S. Adakkai (Inst. Phys., Univ. Stockholm, S-113 46 Stockholm, Swed.). *Phys. Scr.* 1982, 25(2), 295-301 (Eng). Two new NiH sub-systems, called ${}^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{5/2}$ and ${}^2\Phi_{7/2}-X^2\Delta_{5/2}$, were analyzed. The ${}^2\Delta_{3/2}$ sub-state belongs probably to the earlier known $A^2\Delta$ state of $B^2\Delta$ state. A perturbation in the $v'' = 1$ level of the ground $X^2\Delta_{5/2}$ state indicates other nearby low-lying states. The observation of the 2 rather ${}^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{5/2}$ bands is an evidence that the states might be better described by Hund's coupling case (c) than by case (a).

$({}^2\Delta_{3/2} - X^2\Delta_{5/2})$

C. A. 1982, 96, N 20

NiH

255. 13748

1982

16 Б150. Спектр NiH. Некоторые новые переходы. Scullman R., Löfgren S., Kadavathu S. Adakkai. The spectrum of NiH. Some new transitions. «Phys. scr.», 1982, 25, № 2, 295—301 (англ.)

М.П.

В области 4000—7500 Å измерены электронные спектры испускания молекул NiH, возбуждаемые в никелевом полом катоде при пропускании через него смеси Ar/H₂=200:1. Наблюдены переходы $A^2\Delta_{5/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$ (полосы 1,0 и 0,1), $B^2\Delta_{5/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$ (0,1), $^2\Delta_{3/2} \rightarrow X^2\Delta_{3/2}$ (0,0) и две новые системы, отнесенные к переходам $^2\Delta_{3/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$ и $^2\Phi_{7/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$. Проанализирована вращательная структура полос. Расчет молек. постоянных затруднен наличием сильных возмущений. Предположено, что подсостояние $^2\Delta_{3/2}$ является компонентой одного из известных состояний $A^2\Delta$ или $B^2\Delta$. Обнаружены возмущения вращательных уровней на колебательном уровне $v=1$ основного состояния $X^2\Delta_{5/2}$, к-рые свидетельствуют

Х. 1982, 19, N 16.

о наличии близко расположенного (на ~ 2800 см $^{-1}$ выше основного) низколежащего электронного состояния, вероятно, типа $^2\Pi$, а также состояния $^2\Sigma$. Отмечена необычно большая величина Λ — удвоения для состояний $^2\Delta$ и $^2\Phi$.

С. Б. Осин

NiH

ар. 13748

1982

8 Д540. Спектр NiH. Некоторые новые переходы.
The spectrum of NiH. Some new Transitions. Scull-
man R., Löfgren S., Kadavathu S. Adakkai.
«Phys. scr.», 1982, 25, № 2, 295—301 (англ.)

М.П.;
Спектр испускания молекул NiH сфотографирован с
высоким разрешением в области 4000—7500 Å. В спект-
ре идентифицированы две новых подсистемы полос:
 ${}^2\Delta_{3/2} - X^2\Delta_{5/2}$ и ${}^2\Phi_{7/2} - X^2\Delta_{5/2}$. Состояние ${}^2\Delta_{3/2}$ является,
по-видимому, компонентой состояния $A^2\Delta$ или $B^2\Delta$.
Обнаружены возмущения уровня $v''=1$ состояния
 $X^2\Delta_{3/2}$. Показано, что состояния ${}^2\Delta_{3/2}$ и $X^2\Delta_{5/2}$ лучше
описываются в предположении c -связи по Гунду, чем
в предположении a -связи. Библ. 14. В. С. Иванов

ф. 1982, 18, №8.

NiH₂

NiH

[Ommuck 13656] 1982

Groper O., Wahlgren U.,
et al.

КВ. сел.

распред.

Σf

Chem. Phys., 1982, 66,
N 3, 459 - 464.

NiH

Otmuck 13748

1982

спектр,
м.п.,
λ-излучен.

Scullman R., et al;
Phys. Scripta 1982,
25, N2, 295-301.



45. 13324

1982

~~1111~~
NiH

м.п;

10 Б23. О включении атомной корреляции в молекулярные расчеты соединений переходных металлов: NiH. Walch Stephen P., Bauschlicher Charles W. On incorporation of atomic correlation in transition-metal molecular calculations: NiH. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 86, № 1, 66—70 (англ.)

Многоконфигурационным методом ССП и расширенным методом КВ рассчитаны спектроскопич. постоянные основного состояния $X^2\Delta$ молекулы NiH. Учет атомной корреляции существенно улучшил согласие между теор. и эксперим. постоянными: правильное описание св-в NiH требует сбалансированного учета состояний атома Ni с конфигурациями $4s^23d^8$ и $4s^13d^9$. И. А. Тополь



Х. 1982, 19, №10.

NiH

077. 13324/

1982

6 Д81. О включении атомной корреляции в расчеты молекул, содержащих переходный металл: NiH. On incorporation of atomic correlation in transition-metal molecular calculations: NiH. Walch Stephen P.,

Bauschlicher Charles W. Jr. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 86, № 1, 66—70 (англ.)

М.А., До

Методом МК ССП с учетом конфигурац. взаимодействия исследовано электронное строение NiH в основном состоянии $X^2\Delta$. Используемая схема привела к существенному улучшению согласия с эксперим. данными для длины связи, энергии диссоциации и колебательной частоты и более правильной передаче потенц. кривой сравнительно с хартри-фоковскими расчетами. Отмечено, что, хотя связь в NiH описывается конфигурацией $4s^1 3d^9$ конфигурации типа $4s^2 3d^8$ важны при малых межъядерных расстояниях и для правильного описания свойств NiH необходимо учитывать их взаимодействие.

В. Л.

9.1982, 18, № 6.

NiH

[Ommuck 13324] 1982

Kb. Mex.
pacem

Walch S.P., Bauschli-
cher ~~Fr.~~ Ch.W., Fr.,

X²_Δ

Chem. Phys. Lett., 1982,
86, N1●, 66-70.

1982

Расчеты
 модельных
 систем для
 каталитич.
 реакций с уча-
 стием переходн. мет.

NiH (ферр)
 PdH (палладий)

Х. 1983, 19,
 № 17

17 Б62. Расчеты модельных систем для каталитиче-
 ских реакций с участием переходных металлов методом
 сгруппированного КВ. Contracted CI calculations of mo-
 dels for catalytic reactions involving transition metals.
 Blomberg M., Brandemark U., Petters-
 son L., Siegbahn P. «Int. J. Quantum Chem.», 1983,
 23, № 3: Proc. 4th Int. Congr. Quantum Chem., Uppsala,
 13—20 June, 1982. Contrib. Pap., Pt 3, 855—863 (англ.)

На основе расчетов неэмпирическим методом КВ ис-
 следованы модельные каталитич. реакции окислительного
 присоединения — восстановительного элиминирования:
 $\text{Ni} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NiH}_2$ (1), $\text{Ni} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ (2), $\text{Pd} + \text{H}_2 \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons \text{PdH}_2$ (3), $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2$ (4). Расчеты
 выполнены обобщенным многоссылочным прямым мето-
 дом КВ (Р. Е. Siegbahn, «J. Chem. Phys.», 1980, 74,
 1647) в сгруппированном приближении, в котором
 используются результаты расчета по теории возмуще-
 ний для замораживания отношения между некоторыми
 коэффициентами разложения КВ, что уменьшает число
 варьируемых параметров и позволяет получить корреляц.
 энергию с точностью не хуже 2% при сокращении

объема вычислений в ~ 2 раза. Орбитали, использованные в расчете КВ, получены методом ССП в полном активном пространстве (ПАП ССП) для р-ций (1) и (3) и методом ССП для реакций (2) и (4). Для атомов Ni и Pd были использованы базисы, предложенные Хузинагой и сотр. соотв. SDZC-1 (H. Tatewaki, S. Huzinaga «J. Chem. Phys.», 1979, 71, 4339) и MIDI-1 (Y. Sakai, H. Tatewaki, S. Huzinaga «J. Comput. Chem.», 1982, 3, 6), в к-рых дополнительно 3d- и 4s-оболочки были расщеплены на 2 функции каждая и добавлены 2 диффузные р-функции и 1 диффузная d-функция. Для Ni использован также и больший базис (14s, 11p, 6d, 1f/5s, 4p, 3d, 1f), взятый из (Walch S. P., Banschlicher C. W. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 86, 66). В случае (1) геометрию оптимизировали на уровне КВ с большим базисом, в случае (2) использовали меньший базис, длину связи Ni—C и угол CNiC оптимизировали в рамках КВ, остальные геометрич. параметры — в рамках ССП. В случае (1) потенциальная кривая триплетного термина имеет минимум для линейной конфигурации HNiH и барьер для угловой структуры в согласии с sp-гибридизацией Ni. В случае синглетного термина наиболее стабильной найдена угловая структура (57°) соответствующая sd-гибридизации с энергией связи по отношению к Ni(1D) и H₂—9,6 ккал/моль, причем малое значение угла обусловлено значительным вкладом H—H связывания. В случае (2) направленные орбитали атома C не дают связывания C—C типа, в связи с чем равновесная структура в синглетном состоянии отвечает углу 94° и лежит выше диссоциационного предела на 12,1 ккал/моль. В случае (3) и (4) геометрия фрагмента PdH₂ была оптимизирована также на уровне КВ. В случае (3) минимум энергии отвечает почти не растянутой связи H—H (1,46 ат. ед.) при расстоянии Pd—H 3,65 ат. ед. с энергией связывания —5,5 ккал/моль. Потенциальная кривая растяжения связи H—H при этом оказывается очень пологой и при добавлении лигандов предпочтительной становится угловая структура (HPdH= 70°), в которой, как и в (1) велика роль H—H-взаимодействия. Различия в случае Ni и Pd объяснены различиями в энергиях s—d-промотирования у этих элементов. Сделан вывод, что рассмотренные простые модельные системы качественно описывают ситуацию в реальных каталитич. центрах на поверхности металла или в металлокомплексных системах.

А. Багатурьянц

NiH

Om 15319

1982

7 B29. Теоретическое исследование NiH. Оптический спектр и потенциальные кривые. A theoretical study of NiH optical spectrum and potential curves. Blomberg Margareta R. A., Siegbahn Per E. M., Roos Björn O. «Mol. Phys.», 1982, 47, № 1, 127—143 (англ.) Расчет потенциальных кривых для трех нижних состояний NiH $^2\Delta$, $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$ проведен методом МК ССП в самосогласованном приближении полного активного пространства, а также методом КВ с использованием различных базисных конфигураций. Всего для расчета состояния $^2\Delta$ использовано 34 456 конфигураций, для состояния $^2\Pi$ — 31 278, а для $^2\Sigma^+$ — 22 106 конфигураций. Для атома Ni выбран базис $(12s6p4d/8s4p2d)$ сгруппированных гауссовых ф-ций с добавлением одной поляризац. d - и трех p -функций, а для атома H — базис $(5s/3s)$ с добавлением одной поляризационной p -функции. Наилучшее согласие с эксперим. данными для основного состояния NiH ($E_d=3,07$ эВ, $r_e=1,475$ А, $\Delta G_{1/2}=1927$ см $^{-1}$) дает метод КВ ($E_d=2,28$ эВ, $r_e=1,470$ А, $\Delta G_{1/2}=1911$ см $^{-1}$). Для состояний $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$ расчет методом КВ дает соотв. значения

м.п., потенциальные кривые, ϵ_i

X. 1983, 19,
N 7

E_d 2,04 и 2,32 эВ и r_e 1,53 и 1,54 А. Связь NiH в основном ($^2\Delta$)-состоянии обусловлена главным образом взаимодействием $3d_\sigma$ -АО Ni, а в возбужденных состояниях — $4s$ -АО Ni с $1s$ -АО Н. Для всех состояний несвязывающая орбиталь является гибридной $4s3d_\sigma$ -орбиталью Ni. Атом Н несет отриц. заряд — значения ZH и дипольного момента (полученные в рамках метода МК ССП) равны для состояния $^2\Delta$ —0,13e и $11,0 \cdot 10^{-30}$ см, для $^2\Pi$ —0,18e и $13,0 \cdot 10^{-30}$ см, для $^2\Sigma^+$ —0,20e и $13,3 \cdot 10^{-30}$ см. Расчет оптич. спектра NiH методом КВ показал, что переходам в $^2\Delta$ -состояния соответствуют энергии 13 060 и 22 310 см^{-1} . Этот результат противоречит сделанному ранее на основе спектроскопич. данных отнесению двух переходов при 15 000 см^{-1} к переходам в $^2\Delta$ -состояния. Для расчетов более сложных соединений Ni предложен базис $5s4p3d$ сгруппированных гауссовых функций, одноэкспонентный для основных орбиталей. Расчет NiH методом КВ с использованием этого базиса и приближения «замороженных» основных $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -АО Ni дает значения $E_d=2,27$ эВ, $r_e=2,79$ ат. ед., хорошо согласующиеся со значениями, к-рые получены для большего базиса.

О. Гриценко

NiH_2

ОМ · 16482 1983

8 Д58. Важное связанное синглетное состояние NiH_2 . An important bound singlet state of NiH_2 . Tomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 2, 986—987 (англ.)

Поверхность потенциальной энергии электронного состояния $1'A_1$ симметричной (C_{2v}) молекулы NiH_2 рассчитана многоссылочным методом прямого конфигурац. взаимодействия. Одночастичные ф-ции и ссылочные конфигурации найдены при помощи метода ССП с полным учетом конфигураций в активном пространстве. Установлено, что это состояние является связанным как по отношению к синглетному диссоциационному пределу (энергия диссоциации 9,6 ккал/моль); так и по отношению к основным состояниям Ni и H_2 (энергия диссоциации 3,7 ккал/моль). Равновесные значения межъядерных расстояний $Ni-H$ и $H-H$ равны 2,73 и 2,62 а. е. соответственно. Поскольку угол $H-Ni-H$ значительно меньше прямого, между атомами H существует химич. связь и молекулу можно считать циклической.

А. В. Зайцевский

М. П., Si , Do ,
симетр.,
структура

99/1983, 18,
N 8

NiH₂

Om. 16482

1983

14 Б1304. Важное связанное синглетное состояние NiH₂. An important bound singlet state of NiH₂. В. Томберг M. R. A., Siegbahn P. E. M. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 2, 986—987 (англ.)

С помощью обобщенного метода конфигурац. взаимодействия с учетом корреляции валентных и *d*-электронов рассчитана Пв потенциальной энергии в системе Ni+H₂, отвечающая диссоциации с сохранением симметрии C_{2v} из линейного состояния ¹Σ_g⁺ через состояние ¹A₁, к-рая сравнивается с потенциальной Пв диссоциации из основного состояния ³Δ_g через состояние ³B₁. Состояние ¹A₁ обнаруживает 2-й минимум, находящийся на 9,6 ккал/моль ниже состояния ¹Σ_g⁺ (на 3,7 ккал/моль выше основного состояния ³Δ_g), соотв-щий изогнутой молекуле с длиной связей Ni—H 2,73 ат. ед. и углом между связями 57°. Связи Ni—H в этом состоянии являются гибридными орбиталями 4s—3d (*d*⁹s), в то время как для др. состояний это орбитали 4s—4p (*d*⁸sp). Состояние ¹A₁ содержит значит. вклад кольце-

Бi, геометр,
структура,
м.п.

х. 1983, 19, № 14.

вой структуры, определяемой связью $\text{H}—\text{H}$. Предполагается, что обнаруженное связанное состояние с участием d -орбитали аналогично наблюдаемому для H_2 на никелевой Пв и в окислительных р-циях присоединения к комплексам никеля.

Н. И. Бутковская

NiH₂.

Om. 16482

1983

98: 78519u An important bound singlet state of nickel hydride (NiH₂). Blothberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M. (Inst. Theor. Phys., Univ. Stockholm, S-11346 Stockholm, Swed.). *J. Chem. Phys.* 1983, 78(2), 986-7 (Eng). For the NiH₂ mol., the potential-energy surface and mol. structure were obtained in calcns. with the generalized multiref. direct CI method. The NiH₂ mol. has a bent structure (bond angle 57°); the 2 Ni-H bonds (length 2.73 at. units) are 4s-3d hybrids (d⁹s). There is a large contribution, to the binding, of ring character, since the H atoms also bind to each other. Bent NiH₂ is bound by 9.6 kcal/mol compared to the singlet asymptote in the dissociation curve.

nomelless.
q-llc,
meopen-
pacrim

C.A. 1983, 98, N10.

NiH_2

DM. 16837

1983

22 B53. Поверхности энергии для синглетного и триплетного NiH_2 . Singlet and triplet energy surfaces of NiH_2 . Blomberg Margareta R. A., Siegbahn Per E. M. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 9, 5682—5692 (англ.)

Неэмпирический расчет синхронного, а также последовательного отщепления атомов водорода из NiH_2 (I) проведен в рамках метода конфигурац. взаимодействия (КВ). Расчет выполнен в миним. базисе «замороженных» основных орбиталей и двухэкспонентном базисе валентных АО с добавлением поляризац. функций. Учет КВ проведен в полном активном пространстве d -АО Ni, связывающих и разрыхляющих орбиталей связей Ni—H (всего 700 конфигураций для синглетных состояний и 800 для триплетных). Расчет отдельных структур проведен по стандартной схеме КВ с отбором конфигураций (всего до 160 000 конфигураций). Полная корреляц.

ных

геометрия,
структура,
 $\epsilon_i, \Delta E_i$

X. 1983, 19, N 22

энергия оценена с помощью поправки Дэвидсона, модифицированной для случая нескольких базисных конфигураций. Для состояния 1A_1 наиболее выгодной энергетически является угловая структура с валентным углом $\text{H}-\text{Ni}-\text{H}$ равным 49° и расстоянием $R_{\text{NiH}} = 2,3$ ат. ед. Соотв-щая энергия координации H_2 $E_k = 8$ ккал/моль, а активац. барьер диссоциации $\Delta E = 10,6$ ккал/моль. Сделано предположение, что состояние 1A_1 будет основным для участвующих в каталитич. процессах комплексов L_2NiH_2 . Для I, однако, основным является состояние ${}^3\Delta_g$ с линейной структурой и $R(\text{NiH}) = 3,0$ ат. ед., $E_k = 10$ ккал/моль. Эффективный заряд Ni для оптим. структуры $Z_{\text{Ni}} = 0,16$; электронная конфигурация Ni близка к $d^8s^1p^1$, причем в связях Ni—H участвуют, в основном, $4s4p$ -гибридные орбитали Ni. Низшее синглетное состояние для линейной структуры I лежит на 1,5 эВ выше по энергии, чем триплетное. Активац. барьер р-ции синхронного отщепления H_2 из линейной системы I составляет 40—90 ккал/моль в зависимости от симметрии волновой функции переходного состояния. Диссоциация триплетного дигидрида I, возможно, осуществляется за счет взаимодействия с состоянием 1A_1 , поскольку эти состояния пересекаются. Барьер для последовательного отщепления атомов H из I с промежуточным образованием Ni—H несколько выше, чем для синхронного отщепления и составляет 2,3 эВ. Отмечена важность учета электронной корреляции при расчете потенциальных поверхностей I.

О. Гриценко

NiH₂

DM 16837

1983

11 Д63. Синглетная и триплетная энергетические поверхности NiH₂. Singlet and triplet energy surfaces of NiH₂. Blomberg Margareta R. A., Siegbahn Per E. M. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 9, 5682—5692 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в двойном экспоненц. базисе, дополненном диффузными *d*-ф-циями, рассчитаны фрагменты поверхности потенц. энергии системы NiH₂ в основном и низших возбужденных синглетных и триплетных состояниях. Основным состоянием молекулы NiH₂ (I) является триплет ³Δ_g, которому отвечает линейная структура с расстояниями NiH 3,11—3,00 Å, в зависимости от способа учета электронной корреляции. Ближайшее по энергии линейное синглетное состояние лежит выше по энергии на 1,5 эВ. При изогнутой геометрии I наиболее стабильным является состояние ¹A₁. Это состояние представляет собой слабо связанный комплекс атома Ni с молекулой H₂ (угол HNiH 49°). Исследованы одно и двухстадийные механизмы диссоциации I. В. А. Морозов

расчет М.П.,
геометр.,
структур

ср. 1983, 18, N 11

NiH

[Am. 18058]

1983

Pettersson L.G.M.,
Wahlgren U., et al.

neop.
pacem
 $1\Sigma^+$

Chem. Phys., 1983, 80,
7-16.

<u>$R(\text{au})$</u>	<u>3.112</u>	<u>3.095</u>	<u>3.102</u>	<u>3.102</u>
ω	1053	1055	1059	1059

NiH
NiD

1983

Rajulu A. Varada,
Ratnam S. Raja, et al.

сер.
исс.
сп-ия и,
электро-
отрицат.

J. Quant Spectrosc. Ra-
diat. Transfer. 1983,
29 (1), 85-88.

(сер. АН А; III)

NiM

[Om. 20391]

1983

Sassenberg U.,

Inaugural dissertation,
Institute of Physics,
University of Stockholm

S-113

46 Stockholm,
1983.

д.н.,
Обзор

NiH

(DMMUCK 15722)

1983

анн. ноев,
паче
монекн.
напаче.

Varada Rajulu A., Raja
Ratman S., et al.,
J. Quant. Spectrosc.
and Radiat. Transfer.,
1983, 29, N1, 85-88.

NiH

1983

Walch S. P., Bauschli-
cher Ch. W. Jr.

теорет.
расчет,
тип
осн.
соедин.

J. Chem. Phys., 1983,
78 (7), 4597-4605.

(см.  TiH; III)

NiH

Om. 19036

1984

100: 162051c Bonding and potential energy curves for nickel hydrides (NiH and NiH₂). Ruette, F.; Blyholder, G.; Head, J. (Dep. Chem., Univ. Arkansas, Fayetteville, AR 72701 USA). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(5), 2042-8 (Eng). The MINDO/SR procedure (B. et al., 1982) does well in reproducing exptl. observations and theor. ab initio calcd. properties of NiH and NiH₂. The occupied Ni *d* orbitals are nonbonding and remain lower in energy than the bonding Ni *s* and *p* orbitals in both NiH and NiH₂. In

agreement with expt. the lowest state of NiH₂ is calcd. to be a triplet with σ and δ holes in the *d* orbitals. A no. of bent metastable states of NiH₂ have been found, with the geometry being influenced indirectly by the *d*-orbital occupancy. One triplet state with a triangular geometry can be readily formed from H₂ plus Ni and is stable by 9 kcal/mol with respect to disocn. into Ni plus H₂. The H-H bond is stretched and reduced in energy but is not broken. This is a highly activated H₂ mol. but there is still a large activation energy, 42 kcal/mol, to completely break the H-H bond.

meop. pacem

(H) ~~NiH₂~~

c.A. 1984, 100, N20

NiH

Im. 19036 1984

9 Д56. Связывание и кривые потенциальной энергии для NiH и NiH_2 . Bonding and potential energy curves for NiH and NiH_2 . Ruette F., Blyholder G., Head J. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 5, 2042—2048 (англ.)

Методом ССП в модифицированном приближении ЧПДП рассчитаны потенц. кривые различных электронных конфигураций молекул NiH и NiH_2 , имитирующих возбужденные состояния. В случаях конфигураций с открытыми электронными оболочками использован формализм неограниченного по спину метода Хартри—Фока. Найдено, что основные состояния NiH и NiH_2 имеют симметрию $^2\Delta$ и $^3\Delta_g$ соответственно в согласии с эксперим. исследованиями и данными неэмпирич. расчетов. Для молекулы NiH_2 исследована зависимость полной энергии от угла H—Ni—H в триплетных и

E_i , волнетр.,
структура

(11)



ф. 1984, 18, № 9

квинтетных электронных состояниях симметрии C_{2v} .
Найден ряд метастабильных состояний NiH_2 , геометрия
которых сильно коррелирована с числом заполнения
 d -орбитали. Найдено также, что состояние 3A_1 моле-
кулы NiH_2 является связанным с энергией диссоциа-
ции 9 ккал/моль, и обсуждена его возможная роль в
механизме каталитич. влияния никеля на реакции во-
дорода.

А. И. Дементьев

NiH_2 . (Om, 19036) . 1984

Reette F., Blyhol-
der G., et al.

расчёт
коммер.,
структ.,
и. н.

J. Chem. Phys., 1984,
80, N 5, 2042-2048.

(сер. NiH ; III)

NiH

[Dm. 19036]

1984

17 Б1040. Химическая связь и кривые потенциальной энергии для NiH и NiH₂. Bonding and potential energy curves for NiH and NiH₂. Ruette F., Blyholder G., Head J. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 5, 2042—2048 (англ.)

С целью определения применимости варианта метода МЧПДП (MINDO/SR, см. Theor. Chim. Acta, 1982, 60, 426) для изучения взаимодействия атома Н и молекулы Н₂ с кластерами атомов переходных металлов проведен расчет молекул NiH и NiH₂. Параметры метода оптимизированы по эксперим. значениям длины связи и энергии диссоциации основного состояния ²Δ молекулы NiH. Рассчитаны равновесные расстояния, энергии связи и заряды на атомах для ряда электронных

расчет
геометр.,
структурн.,
и-и.

(4) 1X

x. 1984, 19, N 17

состояний NiH и NiH_2 , приведены зависимости энергии от угла HNiH для состояний NiH_2 . Одно из триплетных состояний NiH_2 имеет треугольную равновесную геометрию; в этом состоянии NiH_2 может непосредственно образоваться из молекулы H_2 и атома Ni в основных состояниях, энергия диссоциации на $\text{Ni} + \text{H}_2$ при этом составляет 9 ккал/моль. Как для NiH , так и для NiH_2 d -орбитали атома Ni практически не участвуют в образовании связи $\text{Ni}-\text{H}$. Результаты расчета св-в NiH и NiH_2 хорошо согласуются с эксперим. данными и результатами неэмпирич. расчетов.

А. А. Сафонов

NiH⁺

1985

19 B1041. Точные исследования структуры и реакционной способности комплексов переходных металлов и кластеров. Accurate studies on the structure and reactivity of transition metal complexes and clusters. Blomberg M., Brandemark U., Panas I., Siegbahn P., Wahlgren U. «Quantum Chem.: Challenge Transit. Metals and Coord. Chem.: Proc. NATO Adv. Res. Workshop and 40th Int. Meet. Soc. Chim. Phys., Strasbourg, Sept. 16—20, 1985». Dordrecht e. a., 1986, 1—14 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

u.n.

Методом ССП в полном активном пространстве и методом КВ с группировкой возбужденных конфигураций рассчитан ряд небольших соединений никеля, а также изучена диссоциация O₂ на Пв никеля. Точность расчетов проверена сопоставлением с лит. эксперим. данными. Энергии связывания NiH⁺ и NiO⁺ сопоставлены с результатами исследований молек. пуч-

(7) X. 1988, 19, N 19.

ков, а энергии связывания NiCO^+ и NiCO — с потенциалами появления в экспериментах по фрагментации $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Отмечено хорошее согласие с экспериментом для NiH^+ и NiCO . Расхождение для NiO^+ и NiCO^+ объяснено возможными недостатками интерпретации эксперимента. Энергии связывания NiH_2O и $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ ($n=1, 2$) сопоставлены с результатами экспериментов по изоляции в матрице. Отмечено, что использование стандартного двухэкспонентного базисного набора приводит к качественно неверным результатам для NiH_2O . Рассчитано взаимодействие O_2 с кластерами Ni_3 , Ni_8 и Ni_{11} . Для атомов Ni вдали от активного центра использован эффективный остоновый Pt , для атома активного центра все d -электроны включали явно в расчет. Во всех трех случаях активац. барьер составляет 10—20 ккал/моль. Отмечена возможность диссоциации O_2 с последующим перераспределением атомов O по поверхности.

Н. В. Харчевникова



NiH

От. 30 247,а" 1985

23 Б1209. Электрический дипольный момент NiH в состояниях $X^2\Delta_{5/2}$ и $B^2\Delta_{5/2}$. The electric dipole moment of NiH $X^2\Delta_{5/2}$ and $B^2\Delta_{5/2}$. Gray Jeffrey A., Rice Steven F., Field Robert W. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 10, 4717—4718 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР.

Измерен лазерный штарковский спектр NiH в сверхзвуковом пучке, связанный с переходом $B^2\Delta_{5/2} \leftarrow X^2\Delta_{5/2}$ (полоса 1—0,573 нм). Молекулы NiH получались в разрядном источнике с Ni-полым катодом заполненным смесью Ag/H₂ (9:1). Из анализа штарковских расщеплений и сдвигов M_J -компонент линий определены значения дипольного момента молекулы NiH в состояниях $B^2\Delta_{5/2}$ и $X^2\Delta_{5/2}$, равные соотв. $0,3 \pm 0,1$ и $2,4 \pm 0,1$ D.
В. М. Ковба

х. 1986, 19, № 23

N.R.(2) [Om. 22 26 1a"]

1985

Squires R. R.,
J. Amer. Chem. Soc., 1985,
No 107, N 15, 4385-4390.

NiH

1985

8 Б1032. Рассчитанный электрический дипольный момент NiH в состоянии $X^2\Delta$. Calculated electric dipole moment of NiH $X^2\Delta$. Walch Stephen P., Bauschlicher Charles W., Langhoff Stephen R. «J. Chem. Phys.», 1985, 83, № 10, 5351—5352 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Показано, что воспроизвести найденное недавно эксперим. значение дипольного момента молекулы NiH в состоянии $X^2\Delta$ ($2,4 \pm 0,1$ Д) можно только при сбалансированном учете корреляц. эффектов. Серия расчетов выполнена с использованием базисов $[9s7p4d2f]$ на Ni и $[5s3p]$ на H. Метод ССП дает завышенную заселенность орбиталей $3d$ никеля и завышенный дипольный момент (3,98 Д). Метод МК ССП в варианте полного активного configuraц. пространства, напротив, занижает заселенность $3d$ и дипольный момент (1,74 Д). Однако последующее введение configuraц. взаимодействия на основе волновой ф-ции приближения МК ССП приводит к дипольному моменту, практически совпадающему с эксперим. величиной.

А. В. Немухин

(4)

X.1987, 19, №8

NiH

[Om. 23916]

1985

Walch S.P.,

(14)

J. Chem. Phys., 1985,
83, n 10, 5351-5352.

NiH

(OM. 25942)

1986

Chong D. P., Langhoff S. R.,
Bauschlicher Ch. W., Jr.,

at. n.,
meopem.
pocrem

J. Chem. Phys., 1986, 85,
N5, 2850-2860.

(see. Sc H; II)

NiH

1986

105: 30217c A modified coupled pair functional approach.
Chong, Delano P.; Langhoff, Stephen R. (Analatom Inc., Sunnyvale,
CA 94089 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(10), 5606-10 (Eng).
A modified-coupled-pair-functional (MCPF) method is presented
that dramatically improves properties for cases where the Hartree-Fock
ref. configuration is not a good zeroth-order description of the wave
function. This new methodol. was compared to singles-plus-doubles
CI and the CPF method of R. Ahlrichs, et al.; (1984) for the ground
states of NiH, CuH, and ZnH.

DCH-COCHM.,
meop. pacem

(+2) ☒

C.A. 1986, 105, NY

NiH

1986

Elkind J. I.,
Armentrout P. B.

No;

Inorg. Chem., 1986, 25,
N 8, 1078-1080.

(corr. SeH^+ ; III)

NiH^+

1986

Elkind J. L., Arment-
rout P. B.

2°;

J. Phys. Chem. 1986,
90(24), 6576 - 86.

( CoH^+ ; III)

NiH

DM 30246

1986

18 Б1197. Отнесение электронных переходов с помощью эффекта Зеемана. Состояние $A^2\Delta_{5/2}$ NiH. The Zeeman effect as an aid to electronic assignment: The NiH $A^2\Delta_{5/2}$ state. Gray J. A., Field R. W. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 2, 1041—1042 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

(М.Н.)

Исследовано зеемановское расщепление линий вращат. структуры (с низкими значениями J) в электронном спектре (переходы $A-X$ и $B-X$, область ~ 570 нм) молекулы NiH в сверхзвуковой струе. Молекулы NiH образовывались в разрядном источнике с Ni-полым катодом, заполненном смесью Ag/H₂ ($\sim 0,2$ мм). Найдено что спектр связан с переходами $B^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$ и $A(^4\Phi_{5/2}$ или $^4\Pi_{5/2})-X^2\Delta_{5/2}$, причем второй переход проявляется в результате заимствования интенсивности за счет спин-орбитального взаимодействия $A^4\Lambda_{5/2} \approx B^2\Delta_{5/2}$. Подобные исследования, как отмечается, перспективны при отнесении сложных электронных спектров молекул гидридов, галогенидов и оксидов переходных металлов.

В. М. Ковба

X.1986, 19, N18

NiH

Om. 23 794a¹⁹⁸⁶
11

(104: 98601k The Zeeman effect as an aid to electronic assignment: the nickel hydride (NiH) $A^2\Delta_{5/2}$ state. Gray, J. A.; Field, R. W. (Dep. Chem., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA 02139 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(2), 1041-2 (Eng). Evidence from sub-Doppler Zeeman spectra of NiH show that the A state does not have $^2\Delta_{5/2}$ symmetry. In contrast to the A-X transition, the pattern of partially resolved Zeeman component for low- J transitions in the B-X system is consistent with a $^2\Delta_{5/2}$ - $^2\Delta_{5/2}$ assignment. Zeeman splittings of low- J rotational lines were obsd. at sub-Doppler resolu. by intermodulated fluorescence spectroscopy.

C. A. 1986, 104, N 12

NiH^+

1986

Kolbanovskii Yu., A.,
Gagarin S. G.

У, меоп. Изв. Akad. Nauk. SSSR,
растрм. Ser. Khim. 1986, (6),
1291-4.

(ср. FeH^+ ; III)

NiH₂

Om. 23725

1986

Miller Amy E. S.,
Feigerle C. S., et al.

He

J. Chem. Phys. 1986,
84(8), 4127-31..

( cor. NiH_2^- ; III)

NiH_2^-

[Dm. 23725]

1986

Miller A.E.S., Feigele
C.S. et al.,

состояние
ОСН. СОСН,
фотониз.
спектр,

J. Chem. Phys., 1986,
84, N 8, 4127-4131.

Ar (NiH_2)

NiH

1986

1 Д112. Исследование методом эффективного потенциала остова Ni, Pd и Pt и их моногидридов. An effective core potential investigation of Ni, Pd, and Pt and their monohydrides. Rohlfing Celeste McMichael, Hay P. Jeffrey, Martin Richard L. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 3, 1447—1455 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Атомы Ni, Pd и Pt, а также их моногидриды исследовались с помощью эффективных потенциалов остова (ЭПО), недавно введенных (Hay P. J., Wadt W. R. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, 270, 299). ЭПО Pd и Pt включают релятив. эффекты. Два типа ЭПО, отличающихся областью определения остова, используются с большим валентным базисом, включающим f -ф-ции. Электронные корреляции включаются с помощью теории возмущений Мёллера—Плессета через члены 4-го порядка. Результаты показывают достоинства приближения ЭПО: они подобны качественно результатам всеэлектронных расчетов, но требуют меньшего време-

М.П.

(72) ☒

ср. 1987, 18, N1

AlH, PtH

ни счета. Полные энергии корреляции, полученные с помощью обоих типов ЭПО, сравнимы и очень чувствительны к выбору базиса. Корреляционные эффекты лучше учитываются ЭПО, включающими наиболее внешние орбитали остова в область валентных орбиталей. Относит. расположение молекулярных состояний для $\text{NiH } ^2\Delta < ^2\Pi \approx ^2\Sigma^+$, для $\text{PtH } ^2\Delta \approx ^2\Sigma^+ < ^2\Pi$ и для $\text{PdH } ^2\Sigma^+ < ^2\Delta < ^2\Pi$. Обсуждаются тенденции в изменении длин и сил связей в ряду Ni, Pd и Pt. Л. Д. Б.

NiH

1986

7 5 Б1059. Исследование Ni, Pd и Pt и их моногидридов в приближении эффективного остоного потенциала. An effective core potential investigation of Ni, Pd, and Pt and their monohydrides. Rohlfing Celeste McMichael, Hay P. Jeffrey, Martin Ri-

chard L. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 3, 1447—1455 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Методом ССП в приближении эффективного остоного Пт (ЭОП), введенного Хэем и Вадтом («J. Chem. Phys.», 1985, 82, 270) проведен расчет атомов Ni, Pd и Pt и их моногидридов. В ЭОП Pd и Pt учтены релятивистские эффекты. Используются различные ЭОП, отличающиеся определением остова и расширенные базисы валентных АО, включающие 4f-АО. Эффекты электронной корреляции учтены в рамках теории возмущений Мёллера — Плессета 4-го порядка. Установлено, что корреляц. энергии, рассчитанные в приближении ЭОП, сильно зависят от кач-ва базиса валентных АО. Эти энергии вычисляются наиболее точно при включении

(М.П.)

(42)

X. 1987 19, N 5

PdH, PtH

вышей основной орбитали в пространство валентных АО. Для низших электронных состояний моногидридов рассчитаны спектроскопич. постоянные. Последовательности низших состояний по энергии таковы: ${}^2\Delta < {}^2\Pi \approx {}^2\Sigma^+$ для NiH, ${}^2\Sigma^+ < {}^2\Delta < {}^2\Pi$ для PdH и ${}^2\Delta \approx {}^2\Sigma^+ < {}^2\Pi$ для PtH. И. А. Тополь

NiH

[Om. 26543]

1986

Rohlfing C.M., Hay P.J.,
Martin R.,

электрон-
состоян.,
теор. расч.,
М.П.

J. Chem. Phys., 1986,
1447-1455:

85, N3,

(см. F & H; III)

NiH^+

1986

Schilling J. Bruce,
Goddard W. A., III; et al.

meop.

J. Am. Chem. Soc. 1986,
ucreg: 108 (4), 582-4.

(ca. CaH^+ ; III)

NiH(2)

[OM-25129]

1986

Tolbert M.A., Beauchamp J.L.,

Do;

J. Phys. Chem., 1986,
90, N21, 5015-5022.

NiH

1987

106: 185285v Rotational analysis of some new transitions in nickel deuteride (NiD). A comparison between nickel hydride (NiH) and nickel deuteride (NiD). Adakkai-Kadavathu, S.; Lofgren, S.; Scullman, R. (Inst. Phys., Univ. Stockholm, S-113 46 Stockholm, Swed.). *Phys. Scr.* 1987, 35(3), 277-85 (Eng). The optical spectrum of NiD was reinvestigated. In the yellow-red wavelength region 3 sub-systems, $A^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$, $^2\Phi_{7/2}-X^2\Delta_{5/2}$, and $^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$, were found. Four bands of these sub-systems were rotationally analyzed. The anal. was also extended to the (3, 0) band of the earlier known $B^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$ sub-system. In addn., the (0, 0) band of the $^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{5/2}$ transition was analyzed. The results for NiD were compared with those earlier obtained for NiH. Two term value calcs. have been made, one for NiH and one for NiD. Since intercombination bands are known, all the term values could be calcd. relative to each other. The term values are presented in a diagram.

Prasanna-
Akanu

ⓧ(4) NiD

C.A. 1987, 106, N 22

NiH

1987

Kadavathu S. Adak-
kai, Löfgren S. et al.

v. n.

Phys. ser., 1987, 35,
N 3, 277-285.

( cer. NiD; III)

Ni M

[Om. 27934]

1987

(ссылка и переписку) N=27934

Li M., Gray J.A.,
et al.,

ссылка

Chem. Phys., 1987, 117, N1,
171-176.

NiH

1987

Miller Amy E. Stevers,
Lineberger W.C., et al.

He;

J. Chem. Phys. 1987, 87(2),
1549-56.

(exp.  CrH; III)

NiH^{2+}

1987

Neufeld D. A.,
Dalgarno A.

Phys. Rev. A: Gen. Phys.
1987, 35(7), 3142-4.

потенц.
кривые,
теор.
расчет.

(сер.  FeH^{2+} ; III)

NiH^+

(DM. 28394)

1987

Schilling F.B., Goddard W.A., III,
Beauchamp J.L.,

meop.
pararem

J. Phys. Chem., 1987, 91,
N22, 5616-5623.

NiH^-

(DM 27860)

1987

Stevens Miller A. E.,
Feigerie C. S., Liniber-
ger W. C.

лазерн.
фото-
электр.
спектр,
свйруктура

J. Chem. Phys., 1987,
87,  N3, 1549-1556.

NiH

(om. 26754)

1987

Switendick A.C.,

нектрон-
структура,
неорем-
пацист

J. Less-Common Metals,
1987, 130, 249-259.



NiH(K)

1987

/ 106: 202020z Binding energy and magnetism of transition metal hydrides. Szpunar, Barbara; Strange, Paul; Wallace, W. E. (Dep. Phys., Queen's Univ., Kingston, ON Can. K7L 3N6). *J.*

Less-Common Met. 1987, 128, 143-53 (Eng). Self-consistent d. functional calcs. for NiH and MnH are reported. The linear muffin-tin orbital method was used to calc. spin-polarized energy bands for several lattice consts. and crystal structures. Total energies were calcd. and the importance of the Madelung energy was demonstrated.

(meop. pacur)

⑦₂₄ MnH

c. A. 1987, 106, N24

NiK

(DM. 31202)

1988

Beaton S.P., Evenson K.M., et al.,

ИК-лазер-
магнитн.
резонанс,
вращат.
спектр в
обл. $50-90 \text{ см}^{-1}$

J. Chem. Phys. 1988, 89,
N 7, 4446-4448.

NiH_2^-

1988

Тыцев Т. А.

Ис. физ. химии, 1988,
с. 11. 62, № 8, 2096-2107.

(сер. CrH_2^- ; III)

NiH

OM. 30905

1988

109: 137940v Vibration rotation spectroscopy of the nickel hydride (NiH) radical in its $^2\Delta$ ground state by carbon monoxide-Faraday-L.M.R. Nelis, T.; Bachem, E.; Bohle, W.; Urban, W. (Inst. Angew. Phys., Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). Mol. Phys. 1988, 64(4), 759-65 (Eng). The 1st spectroscopic observation is reported of the NiH free radical in the IR region in the gas phase. A set of vibrational rotational mol. consts. for the electronic ground state is given.

(M.N.)

C. A. 1988, 109, N 16

NiH

от. 30905

1988

2 J1175. Колебательно-вращательная спектроскопия радикала NiH в его основном состоянии $^2\Delta$ с использованием метода СО фарадеевской лазерной магнитной релаксации. Vibration-rotation spectroscopy of the NiH-radical in its $^2\Delta$ -ground state by CO-Faraday-L. M. R. / Nelis Th., Bachem E., Bohle W., Urban W. // Mol. Phys.— 1988.— 64, № 4.— С. 759—765.— Англ.

Методом СО фарадеевской лазерной магн. релаксации впервые зарегистрирован спектр свободных радикалов NiH в ИК-области в газовой фазе. Зарегистрировано 58 зеэмановских переходов, связанных с вращательными переходами $P(4,5)$, $P(3,5)$, $Q(4,5)$, $Q(2,5)$, $R(2,5)$, $R(3,5)$ основной колебательной полосы NiH для двух главных изотопич. модификаций ^{58}Ni и ^{61}Ni . Параметры резонансов и частоты соответствующих линий приведены в таблице. Из анализа полученных данных определен набор спектроскопич. постоянных свободного радикала NiH, которые хорошо согласуются с аналогичными постоянными, найденными ранее при анализе ИК-спектра NiH в матрице.

Н. Н. Ф.

М. П.

ср. 1989, № 2

NiH^+

[om. 31286]

1988

Tran Q., Kabellas N.S., et al.,

присут-
ствие в
плазме,
масс-
спектр.

Can. J. Chem. 1988, 66, N 9,
2216-2218.

Ion chemistry of transition
metals in hydrocarbon
flames. I ● Cations of Fe, Co,
Ni, Cu and Zn.

NiH

(DM. 32512)

1989

Field R. W., Baldwin D. P.,
et al.

CHENKIN,
M. R.

spectrochimica Acta Golden
Jubilee Symposium June
27-28, 1989.

spectroscopy • Beyond
molecular constants.

NiH

1989

Fletcher D.A., Brown J.M.,
et al.,

The Lambda-Doubling
Spectrum of NiH.

Eleventh Colloquium
On High Resolution I 22

Molecular Spectroscopy, Giessen,
September 18-22, 1989, A1, 722.

NiH

[Om. 32507]

1989

Mynehaus.
Coombes.

Gray J.A., Li M.,
Field R.W.,

Submitted to the Jour-
nal of Chemical Phys-
ics October 25, 1989

Zeeman Spectroscopy and

Deperturbation of the
Low-Lying States of NiH.

NiH₂

Gutsev G. L., ⁽³⁰⁸⁴⁹⁾

1989

(Ae).

IZV. Akad Nauk SSSR, Ser.
Khim. 1989, (1), 81-7.

NiH₂⁻

Electronic structure c. A.
1989, 111, N 18, 1606872

(comp. m., P,
meop. p.)

of anions of 3d-metal
hydrides.

NiH_2^-

[от. 30849]

1989

Гуцев Б. А.,

Электрон.
структ.
Ае;

Изв. АН СССР. Сер. Хим.
1989, № 1, 81-87.



NiH

1989

Lipus K., Bachem E., et al.,
Infrared Spectroscopy of
UK-cnekmp. Transition Metal Hydrides.

Eleventh Colloquium On High
Resolution Molecular Spectro-
scopy, Gies. sen, September
18-22, 1989, A1, L19.

110

NiH

OM 33515

1989

14 Б1028. Многоконфигурационные и релятивистские эффекты в NiH. Multireference and relativistic effects in NiH / Marian C. M., Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 6.— С. 3589—3595.— Англ.

Многоконфигурационными методами ССП и различными методами конфигурац. взаимодействия, в том числе включающими сгруппир. многоконфигурац. приближения, изучена роль многоконфигурац. и релятивистских эффектов при расчете: равновесного межъядерного расстояния, частоты и ангармоничности, дипольного момента и заселенности d -уровней молекулы NiH в основном состоянии. Отмечено, что изменение порога для коэф. перед отбираемыми конфигурац. функциями состояния изменяет равновесное расстояние и частоту на 0,07 Å и $+30 \text{ см}^{-1}$ соотв. С учетом поправки Давидсона эти величины меняются на $+0,06$ и -80 , а при учете релятивистских эффектов — на $-0,03$ и $+60$ соотв. Обсуждена проблема выбора оптим. метода для расчета соединений переходных металлов.

В. И. Пупышев

М.Н.

X. 1990, N 14

NiH

От 33515 1989

8 Д119. Влияние набора исходных конфигураций и релятивистские эффекты в NiH. Multireference and relativistic effects in NiH. / Marian Christel M., Blomberg Margareta R. A., Siegbahn Per E. M. // J. Chem. Phys. — 1989. — 91, № 6. — С. 3589—3595. — Англ.

Методом МКССП в варианте полного пространства активных орбиталей (ППАО) с дальнейшим учетом электронной корреляции многосылочным методом КВ выполнены расчеты энергетических и структурных характеристик, а также молекулярных свойств молекулы NiH в основном электронном состоянии. Изучено влияние набора исходных конфигураций (МЭ) и релятивистских (РЭ) эффектов на точность получаемых результатов. При этом РЭ учитывались как в рамках вариационного метода, так и с помощью теории возмущений. Оценка МЭ проводилась путем снижения порогового критерия отбора исходных конфигураций из разложения волн. ф-ции ППАО с 0,05 до 0,02. Кроме того, рассчитана поправка Давидсона и обсуждено влияние ее учета на получаемый результат. Проведено обсуждение полученных результатов, и даны рекомендации, выполнение которых может привести к достижению наибольшей точности в расчетах. Библ. 42.

А. И. К.

М.П.

ср. 1990, № 8

NiH

Om 33515

1989

111:213732j Multireference and relativistic effects in nickel hydride (NiH). Marian, Christel M.; Blomberg, Margareta R. A.; Siegbahn, Per E. M. (Inst. Theor. Phys., Univ. Stockholm, S-11346 Stockholm, Swed.). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(6), 3589-95 (Eng). Large multiref. CI calcs. were performed for the ground state of NiH. The effects of relativity were investigated by using both a variational (no pair) theory and perturbation theory. The largest CI calcs. included up to 29 ref. states and were performed at the contracted CI level. The calcd. and exptl. results (within parentheses) are for R_e 2.46 a_0 (2.76 a_0), for ω_e 1997 cm^{-1} (2003 cm^{-1}) and for the dipole moment μ 2.32 D (2.4 ± 0.1 D). The effects of relativity are -0.03 a_0 , +60 cm^{-1} and -0.3 D, resp. The effects of going from a ref. selection threshold of 0.05 to a selection threshold of 0.02 and a different set of CAS SCF orbitals was before applying Davidson's correction +0.07 a_0 for R_e and about +30 cm^{-1} for ω_e , and after applying this correction +0.06 a_0 and -89 cm^{-1} , resp. The most accurate results for the dipole moment was obtained using the multiref. averaged coupled pair functional method.

4, pacrim

C.A. 1989, 111, ~24

NiH (Om. 32509) 1989

McCarthy M.C., Field R.W.,

crump Submitted to Physical
Review Letters on 8/28/89

The Use of Magnetic Ro-
tation Spectroscopy to

Simplify and Pre-sort
Spectra: An Application to
NMR.

И Ni И

1989

4 Б1288. Взаимодействие водорода с никелем, литием и кремнием. Hydrogen reactions with nickel, lithium and silicon / Xiao Zheng-Long, Park M., Hauge R. H., Margrave J. L. // 7th Matrix Isol. Spectrosc. Symp., Noordwijkerhout, 9—14 July, 1989: MIS'89: Abstr. Amsterdam.— 1989.— С. 3.— Англ.

Обнаружено, что атомарный никель спонтанно взаимодействует с молекулой водорода. Сначала молекула водорода подвергается спонтанному внедрению в Ni с образованием сильно изогнутой HNiH . Затем еще одна молекула H_2 взаимодействует с HNiH , что приводит к образованию атома Ni, координированного между двумя молекулами H_2 . Этот продукт, $\text{Ni}(\text{H}_2)_2$, имеет два набора эквивалентных водородов. Наблюдено и дальнейшее взаимодействие молекул H_2 с $\text{Ni}(\text{H}_2)_2$, приводящее к образованию $\text{Ni}(\text{H}_2)_3$ и $\text{Ni}(\text{H}_2)_4$. Силовая постоянная NH приблизительно равна половине значения для несвязанной молекулы и медленно растет с добавлением в комплекс молекул H_2 . Представлены р-ции SiLi_2 и Si_2 с молек. водородом. Н. В. Кулакова

М.Л.

Х. 1990, № 4

NiH

1990

23 Б1018. Расчет дипольных моментов NiH, TiO и FeO. The calculation of the dipole moments of NiH, TiO, and FeO / Bauschlicher Charles W. Jr., Langholf Stephen R., Komornicki Andrew // Theor. Chim. Acta.— 1990.— 77, № 4.— С. 263—279.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

Сопоставлены результаты расчетов дипольных моментов молекул NiH (состояние $X^2\Delta$), TiO ($X^3\Delta$) и FeO ($X^5\Delta$), выполненных в разных вариантах с многоконфигурац. волновыми ф-ми. Во всех случаях использованы базисы на основе натуральных АО. Наиболее достоверные результаты получены в приближении конфигурац. взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями и с итерированием по натуральным орбиталям, а также в варианте функционала связанных пар (т. н. усредненном). Отмечено, что в первом случае сходимость итерац. процедуры достаточно медленная. Теорет. результаты для NiH практически совпадают с эксперим. оценками, для TiO и FeO они завышены на 10—15%.

А. В. Немухин

M;

(+2) [X]

X. 1990, N 23.

NiH

OM. 35320

1950

Field R.W., Baldwin D.P.
et al.

crump Spectrochim. Acta. Spec.
Suppl. 1989(1990), 75-89.
Spectroscopy beyond molecular
constants.



NiH

DM 34826

1990

20 B1224. Зеемановская спектроскопия и снятие возмущения в низколежащих состояниях NiH. Zeeman spectroscopy and deperturbation of the low-lying states of NiH / Gray J. A., Li M., Field R. W. // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 8.— С. 4651—4659.— Англ.

А Методом зеемановского двойного оптич. резонанса получены зеемановские спектры молекулы NiH. Для получения последней использовался полый катод. Рассчитан g -фактор Ланде для 19 вращат. уровней и достигнуто хорошее согласие с эксперим. результатами. Показано, что группа из 10 электронных состояний образует супермультиплет уровней, возникающий из $Ni^+(3d^9)^2D$ атомного мультиплета. Для расчета собственных векторов использовалась матрица эффективного гамильтониана, содержащая члены, описывающие спин-орбитальное, вращат. и колебат. взаимодействия уровней. Супермультиплет собственных векторов иллюстрирует ранее установленную «перемешанность» низколежащих электронных состояний $^2\Sigma$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ NiH. Сделан вывод, что предложенная модель супермультиплета уровней м. б. применена к др. моногидридам переходных металлов.

Г. В. Чертихин

М.А.

X. 1990, № 20

NiH

DM 34826 1990

112: 225996k Zeeman spectroscopy and deperturbation of the low-lying states of nickel hydride (NiH). Gray, Jeffrey A.; Li, Mingguang; Field, Robert W. (Dep. Chem., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA 02139 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 92(8), 4651-9 (Eng). High resoln. laser spectroscopy of the NiH mol. in a magnetic field has revealed strong homogeneous and heterogeneous perturbations among all of the low-lying electronic states. Fully resolved Zeeman splitting patterns from transitions between NiH magnetic sublevels were recorded with the technique of Zeeman optical-optical double resonance (ZOODR) spectroscopy. Using only the zero-field rotational energy levels as input to an electronic structure model, Zeeman splittings (g values) for 19 rotational levels were calcd., and the predicted splittings are in very good agreement with obsd. Zeeman spectra. A group of 10 NiH mol. electronic states is seen to form a supermultiplet of levels originating from the $Ni^+(3d^9)^2D$ at. multiplet. An effective Hamiltonian matrix is described that contains explicit terms coupling low-lying states through spin-orbit, vibrational, and rotational interactions. Supermultiplet eigenvectors graphically illustrate the profound mixing hidden beneath the apparent regularity of term value plots for the low-lying states of NiH. The success of the supermultiplet model for this simplest case (a single hole in a highly contracted 3d subshell), namely the successful prediction of strongly J dependent g values, assumes that this model will be applicable to other transition metal monohydrides.

Зеемановский
спектр,
электрон.
структура
с. А. 1990, 112,
N 24

NiH

DM 33 520

1990

№ 15 Б1016. Псевдопотенциальные расчеты методом КВ — НИК никель-содержащих молекул. Часть I. Основное электронное состояние NiH. Pseudopotential MRD—CI calculations of nickel-containing molecules. Part I. The electronic ground state of NiH / Haberlandt Helmut // J. Mol. Struct. Theochem.— 1990.— № 205.— С. 25—34.— Англ.

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям (КВ — НИК) рассчитана потенциальная кривая основного электронного состояния $^2\Delta$ молекулы NiH. Используются нерелятивистский и релятивистский варианты основного псевдопотенциала атома Ni и различные базисы, основанные на наборе гауссовых ф-ций ($3s2p5d$) и оптимизированные для состояний 3D и 3F атома Ni. Определены равновесное расстояние, энергия диссоциации,

NiH.

X. 1990, N 15

колебат. частота и дипольный момент NiH . Результаты сопоставлены с эксперим. данными и с данными предшествовавших расчетов. Для последующего использования рекомендованы нерелятивистский псевдопотенциал Дюрана — Бартела и базис, оптимизированный для состояния 3D атома Ni . Исследована зависимость значений св-в от параметров метода КВ — НИК. А. А. С.

NiH

33520

1990

8Д118. Расчеты никельсодержащих молекул методом псевдопотенциала с учетом конфигурационного взаимодействия с отбором конфигураций. Ч. I. Основное электронное состояние NiH. Pseudopotential MRD-CI calculations of nickel-containing molecules. Part I. The electronic ground state of NiH / Haberlandt Helmut // J. Mol. Struct. Theochem.— 1990.— № 205.— С. 25—34.— Англ.

Методом псевдопотенциала в релятивистском и нерелятив. приближениях с учетом конфигурац. взаимодействия с отбором конфигураций исследовано электронное строение NiH в основном $^2\Delta$ -состоянии. Использовано 5 базисов сгруппированных гауссовых ф-ций с учетом поправок на суперпозицию базиса и поляризационных ф-ций. Рассчитаны длины связей, энергии диссоциации, дипольные моменты, колебательные частоты. Исследована зависимость результатов от типа базиса и степени учета конфигурац. взаимодействия. Рекомендованы оптимальные базисы. Показано, что для расчета колебательных частот необходим более полный учет конфигурац. взаимодействия и учет поправок на суперпозицию базиса.

В. Л. Лебедев

М.Л.

ср. 1990, № 8

NiH

OM. 34 647 1990

113: 87874m Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of nickel hydride (NiH). Hill, Ernest J.; Field, Robert W. (George R. Harrison Spectrosc. Lab., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA 02139 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(1), 1-5 (Eng). A fluorescence-based continuous-wave (cw) laser intracavity spectrometer is described which provides tunable continuous-wave laser light of high intensity ($>200 \text{ W/cm}^2$) over a large spatial region ($>3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$), greatly increasing the amt. of observable side fluorescence and facilitating satn. of weak optical transitions as compared to extracavity spectroscopy. Using examples (satn. dip spectra of the hyperfine structure of the rare isotopomer ^{61}NiH and dispersed fluorescence spectra terminating in previously unobserved low-lying states of ^{59}NiH), the capability of this spectrometer is shown to rapidly and efficiently gather information crucial to the verification of electronic structure models.

Закмроте
Смрскппа

C.A. 1990, 113, N 5 10

NiH

DM 33542

1990

112: 148247n New low-lying states in nickel hydride (NiH): rotational analysis with the aid of laser-induced dispersed fluorescence spectroscopy. Kadavathu, S. Adakkai; Scullman, R.; Gray, J. A.; Li, Mingguang; Field, R. W. (Dep. Phys., Univ. Stockholm, S-11346 Stockholm, Swed.). *J. Mol. Spectrosc.* 1990,

140(1), 126-40 (Eng). In the nonrotating, nonrelativistic limit, the lowest-lying electronic states of the NiH mol. are the $Ni(^3d^9)^2\Delta_i$, $^2\Pi_i$, and $^2\Sigma^+$ states. These zero-order states are profoundly mixed by the spin-orbit and rotational terms in the mol. Hamiltonian. The resultant mol. states form a 10-component 2D supermultiplet. $X_{12.5}$ ($\sim^2\Delta_{5/2}$), $X_{21.5}$ ($\sim^2\Delta_{3/2}$), $W_{11.5}$ ($\sim^2\Pi_{3/2}$), $W_{20.5}$ ($\sim^2\Pi_{1/2}$), $V_{10.5}$ ($\sim^2\Sigma^+$) e^- and f^- parity components. Of these, only $X_{12.5} v'' = 0, 1$ and $X_{21.5} v'' = 0$ (formerly $X_{2\Delta_{5/2}} v'' = 0, 1$ and $X_{2\Delta_{3/2}} v'' = 0$, resp.) were obsd. previously. New observations are given of the low-lying states: $X_{12.5} v'' = 2$, $X_{11.5} v'' = 1$, $W_{11.5} v'' = 0.1$, and from an anal. of a perturbation in $X_{12.5} v'' = 1$, the e^- parity component of a $V_{10.5}$ level. These new exptl. observations provide a basis for a deperturbation procedure which yields mol. consts. appropriate for comparison with the deperturbed mol. consts. predicted by the usual nonrotating, nonrelativistic ab initio calcs. The effective mol. consts. for these supermultiplet components, which are derived via traditional fit models for either isolated components or components grouped into A-S multiplets, cannot be compared with ab initio calcs. or used to

Женерумен
микроанал.
составу
 2Δ , 2Π , 2Σ ,

д.н.,
генерумен

С.А. 1990, 112,
N 16

compute properties such as Franck-Condon factors or magnetic g -values. The reported spectroscopic data were obtained by a combination of high resolu. grating spectrograph absorption and emission studies, continuous-wave laser fluorescence excitation and dispersed fluorescence spectra, and optical-ODR spectra recorded with 2 continuous-wave dye lasers. The upper levels of the transitions studies include the 4 states [15.9]2.5, [17.4]2.5, [16.1]1.5, and [17.2]195, which were formerly known as the $B^2\Delta_{5/2} v' = 0, 1$ and $^2\Delta_{3/2} v' = 0, 1$ states, resp.

NiH

NiD

М.А.

(H) 18

X. 1990, N 18

1990

№ 18 Б1230. Новые низколежащие состояния в NiH. Вращательный анализ с помощью спектроскопии дисперсионной флуоресценции, индуцированной лазером. New low-lying states in NiH: rotational analysis with the aid of laser-induced dispersed fluorescence spectroscopy / Kadavathu S. Adakkai, Scullman R., Gray J. A., Li Mingguang, Field R. W. // J. Mol. Spectrosc.— 1990.— 140, № 1.— С. 126—140.— Англ.

Измерены спектры поглощения NiH и NiD в области 400—600 нм (металлич. никель нагревался в печи Кинга в атм. H₂ или D₂); спектры испускания NiH и NiD (400—890 нм) высокого разрушения, возбуждаемые в разрядном источнике с полым катодом; спектры лазерного возбуждения ФЛ (кольцевой лазер на красителе перестраиваемый в области 540—670 нм); спектры дисперсионной лазерной ФЛ этих молекул, а также спектры двойного оптич. резонанса. Приведены положение и отнесение линий вращат. структуры электронно-колебат. переходов в спектрах поглощения испускания

NiD

и ФЛ. Верхними уровнями переходов являлись известные состояния $B^2\Delta_{5/2, 3/2}(v'=0,1)$. Нижними молек. состояниями были: $X_1[2,5] (^2\Delta_{5/2}, v''=0-2)$, эффективные значения колебат. интервалов и вращат. постоянных — $\Delta G_{1/2}''=1929$, $\Delta G_{3/2}''=1855$ см⁻¹; $B_0''=7,7005$, $B_1''=7,45$; $B_2''=7,19$ см⁻¹; $D_0''=4,8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹); $X_2[1,5] (^2\Delta_{3/2}, v''=0,1)$, $\Delta G_{1/2}''=2027$ см⁻¹, $B_0''=7,7850$, $B_1''=7,48$ см⁻¹; $D_0''=5,82 \cdot 10^{-4}$, $D_1''=6 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹); $W_1[1,5] (^2\Pi_{3/2}, v''=0,1)$, $\Delta G_{1/2}''=1762$ см⁻¹, $B_0''=7,80$, $B_1''=7,61$ см⁻¹; $D_0''=5 \cdot 10^{-4}$, $D_1''=6 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹); $W_2[0,5] (^2\Pi_{1/2})$; $V_1[0,5] (^2\Sigma^+)$ (установлено на основании анализа возмущений наблюдаемых в состоянии $X_1[2,5] (v''=1)$).

В. М. Ковба



NiH

NiD

OT 34969 1990

113: 122794j Quasirelativistic calculation of the vibronic spectra of nickel hydride and nickel deuteride (NiH and NiD). Marian, C. M. (Inst. Phys. Theor. Chem., Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(2), 1173-86 (Eng). Ab initio calcns. on the low-lying $^2\Delta$, $^2\Pi$, and $^2\Sigma^+$ electronic states of NiH were performed employing a relativistically cor. Hamiltonian. The relative ordering of the unperturbed electronic states is found to be $^2\Delta < ^2\Sigma < ^2\Pi$. Diagonal and off-diagonal spin-orbit matrix elements were evaluated within the Breit-Pauli approxn. and were used to couple the individual vibronic functions. With the exception of $(^2\Sigma_{1/2}^+ | H_{so} | ^2\Pi_{1/2})$, the spin-orbit matrix elements are nearly independent of the internuclear distance. Their magnitude is detd. by coupling matrix elements of the components of a pure at. d^9 configuration. The deflection of the $(^2\Sigma_{1/2}^+ | H_{so} | ^2\Pi_{1/2})$ matrix element from the d^9 limit at shorter bond distances can be attributed to increased admixt. of d^{10} character in the $^2\Sigma^+$ wave function. For NiH the $v = 0$, $J = 2.5$ level of the $^2\Delta_{3/2}$ state is calcd. at 1014 cm^{-1} , in excellent agreement with expts. (1012 cm^{-1}). The lower of the heavily mixed $^2\Sigma_{1/2}^+$ and $^2\Pi_{1/2}$ combinations with total angular momentum $J = 2.5$ is located at 2279 cm^{-1} , approx. 150 cm^{-1} above the corresponding exptl. value. Shifting the $^2\Sigma^+$ potential curve by

pavim

Muzkonenay.

COOHOHUU

 $X^2\Delta, < ^2\Sigma, < ^2\Pi$

C. A. 1990, 113, N 14

-250 cm^{-1} brings the calcd. levels of the $\Omega = 1/2$ system into almost perfect agreement with obsd. levels averaged over e and f components. The upper, exptl. not yet detd. component is predicted at approx. 3655 cm^{-1} , close to the $v = 2$ level of the ${}^2\Delta_{3/2}$ state. The ${}^2\Pi_{3/2} v = 0$, $J = 2.5$ and the ${}^2\Delta_{3/2} v = 1$, $J = 2.5$ levels, located at 2631 and 3091 cm^{-1} , are considerably mixed. Excitation energies to several higher-lying vibronic states of NiH and a corresponding anal. of the vibronic spectrum of the NiD isotope are also reported.

NiH

1990

8 Б1031. Квазирелятивистский расчет вибронных спектров NiH и NiD. Quasirelativistic calculation of the vibronic spectra of NiH and NiD / Marian C. M. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 2.— С. 1176—1186.— Англ.

Неэмпирическими методами рассчитаны потенциальные кривые, матричные элементы спин-орбитального взаимодействия и вибронные уровни энергии молекул NiH и NiD. Использован квазирелятивистский гамильтониан в приближении Брейта—Паули. Волновые функции построены в многоконфигурац. приближениях (на первом этапе орбитали и конфигурац. функции оптимизированы в рамках метода полного активного пространства, а затем учтены одно- и двукратные возбуждения по отношению к набору исходных конфигураций). Базисные наборы построены по схеме $(14s11p6d4f)/[8s7p4d3f]$ для Ni и $(6s4p1d)/[4s3p1d]$ для H. Рассмотрены различные варианты выбора пространства активных орбиталей. Най-

М.П.

⊗ (4) NiD

Х. 1991, № 8

дено, что низшие электронные состояния (в нерелятивистской классификации) молекулы NiH расположены в последовательности: $^2\Delta$, $^2\Sigma_+$, $^2\Pi$. Приведены молек. постоянные для этих состояний и зависимость матричных элементов спин-орбитального взаимодействия от межъядерного расстояния. Рассчитанные вибронные уровни удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Библи. 57. А. В. Немухин



Ni 2

1990

Marian C. M.

J. Chem. Phys. 1990. 93,

4. n. N2.C. 1176-1186.

(see. ● NiH; III)

NiH

DM 34375

1990

§ 11 Б1200. Микроволновый спектр NiH. The microwave spectrum of NiH / Steimle T. C., Nachman D. F., Shirley J. E., Fletcher D. A., Brown J. M. // Mol. Phys.— 1990.— 69, № 5.— С. 923—932.— Англ.

Методом микроволнового-оптич. двойного резонанса (МОДР) с использованием лазера на красителе в области длин волн 658—659 нм и перестраиваемого микроволнового излучения в области частот 1,1—23,0 ГГц измерены переходы Λ -удвоения вращат. состояний с J от 3/2 до 9/2 электронного состояния $X^2\Delta_{3/2}$ ($v=0$) двух изотопич. образцов ^{58}NiH и ^{60}NiH в газ. фазе. Анализ МОДР-спектра выполнен в приближении теории возмущений 4-го порядка с учетом Λ -удвоения и магнитной СТС. Для ^{58}NiH при фиксир. значениях вращ. постоянных и постоянных центробежного искажения определены параметры Λ -удвоения и магнитного сверхтонкого вз-вия $p_{\Delta} + 4q_{\Delta} = 188,638(34)$ МГц, $d_{\Delta} = 0,767(85)$ МГц, $h_{3/2} = 50,8(14)$ МГц. Интерпретация параметров выполнена с учетом их заметной зависимости от электронных волновых ф-ций и распределения состояний.

С. Н. Мурзин

M.N.

X. 1991, N 11

NiH

(Am 34375)

1990

113: 31260r The microwave spectrum of nickel hydride (NiH). Steimle, Timothy C.; Nachman, David F.; Shirley, Jeffrey E.; Fletcher, David A.; Brown, John M. (Dep. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ 85287-1604 USA). *Mol. Phys.* 1990, 69(5), 923-32 (Eng). Numerous microwave transitions between the Γ -doubling components of vibrational levels in the $X^2\Delta_{3/2}$ ($v = 0$) state of NiH in the gas phase were measured using the technique of microwave-optical double resonance (MODR) spectroscopy. An effective exptl. method for the simultaneous introduction of low-frequency microwave radiation and optical laser radiation into a flowing reaction chamber was demonstrated. Some Γ -doubling and magnetic hyperfine parameters were obtained from a least squares fit of an effective Hamiltonian model to the obsd. transition frequencies. The spectroscopic parameters are interpreted in terms of the proposed electronic wavefunctions and state distribution.

MB CREAMS

C.A. 1990, 113, NY

(all. open)

NiH

DM 36255

1991

9 Б1300. Непосредственное наблюдение переходов $^2\Delta_{5/2}$, $v=0 \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$, $v=0$ и $^2\Delta_{5/2}$, $v=0 \rightarrow ^2\Delta_{3/2}$, $v=1$ радикала NiH методом фарадеевского лазерного магнитного резонанса с использованием обертонового СО-лазера. Direct observation of the transitions $^2\Delta_{5/2}$, $v=0 \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$, $v=0$ and $^2\Delta_{5/2}$, $v=0 \rightarrow ^2\Delta_{3/2}$, $v=1$ of the NiH radical by Faraday LMR, employing a CO overtone laser / Bachem E., Urban W., Nelis Th. // Mol. Phys.— 1991. — 73, № 5.— С. 1031—1040.— Англ.

Методом лазерного магнитного резонанса, с использованием разработанного авторами обертонового СО-лазера с линиями в диапазоне от 2500 до 3500 см^{-1} измерены компоненты зеемановского расщепления линий $P(2,5)$, $P(3,5)$, $P(5,5)$, $P(6,5)$, $Q(3,5)$ полосы 0—0 электронного перехода $^2\Delta_{5/2} - ^2\Pi_{3/2}$ и линий $P(2,5)$, $P(3,5)$, $P(5,5)$ полосы 1—0 перехода $^2\Delta_{5/2} - ^2\Delta_{3/2}$ молекул ^{58}NiH и ^{60}NiH . Радикалы NiH получались в разряде через

М.П.

X. 1992, № 9

смеся He (4 мм), H₂ (0,05 мм) и Ni(CO)₄ (<0,01 мм). Полоса запрещенного перехода ${}^2\Delta_{5/2} \rightarrow {}^2\Delta_{3/2}$ проявлялась в спектре за счет сильного взаимодействия состояний ${}^2\Delta_{3/2} (v=1)$ и ${}^2\Pi_{3/2} (v=0)$. Для указанных переходов двух изотопомеров приведены волновые числа линий и соотв. значения g -факторов. В. М. Ковба

NiH

M.A.

X.1992, N17.

См. рецензия от 36983

2) 17 B1030. Электронная структура NiH: супермультиплет $Ni+3d^9 2D$. The electronic structure of NiH: The $\{Ni+3d^9 2D\}$ supermultiplet / Gray Jeffrey A., Li Ming-guang, Nelis Thomas, Field Robert W. // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 10.— С. 7164—7178.— Англ.

* Для описания электронных состояний молекулы NiH с энергиями ниже 0,3 эВ использована супермультиплетная модель. Эти состояния образуют изолированную группу и могут рассматриваться как молек. супермультиплет, связанный с конфигурацией $3d^9 Ni$, аналогичной конфигурации терма $2D$ иона Ni^+ . Наблюдавшиеся термы всех низлежащих состояний, включая некие колебательно-возбужденные уровни, использованы для подгонки параметров модели. Для правильного описания большого числа наблюдаемых величин потребовалось относительно немного параметров (существенно меньше, чем в случае стандартной депертурбац. модели). Полученные молек. постоянные состояний 2Δ , 2Π и $2\Sigma^+$ NiH лучше согласуются с данными теор. расчетов, чем эмпирич. постоянные, полученные непосредственно из спектра. Библ. 46.

А. А. Сафонов

№ 4

См. предпринят от. 369831991

Г 9 Д88. Электронная структура NiH. Супермультиплет $\{Ni+3d^9 2D\}$. The electronic structure of NiH. The $\{Ni+3d^9 2D\}$ supermultiplet / Gray Jeffrey A., Li Ming-guang, Nelis Thomas, Field Robert W. // J. Chem. Phys. — 1991. — 95, № 10. — С. 7164—7178. — Англ.

Исследованы все электронные состояния молекулы NiH с величинами $T_0 < 0,3$ эВ. Эти состояния образуют изолированную группу и рассматриваются как компоненты молекулярного «супермультиплета», относящегося к Ni-центрированной электронной $3d^9$ -конфигурации. Эксперим. энергии для всех низлежащих состояний, включая некоторые колебательно-возбужденные уровни, использованы в модели супермультиплета для подгонки методом наименьших квадратов. Для представления в этой модели состояний $v=0$ и 1, $J=0,5-11,5$ требуется относительно небольшое число подгоночных параметров. Полученные в рамках предложенной мо-

М.А.

Ф. 1992, № 9.

дели (нерелятивистские и без учета вращения) молекулярные постоянные для компонент $^2\Delta$, $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$ исследованного супермультиплета NiH лучше согласуются с теоретич. предсказаниями, чем ранее использовавшиеся эмпирич. постоянные. Модель также дает значение коэф. конфигурац. смешивания $(3d^9)\sigma \sim 3d^{10}$, что позволяет лучше понять св-ва состояний d^9 и d^{10} в гомологич. ряду молекул NiH, PdH, PtH.



Н.И.
Н.И.

1991
Дубников В.М., Трофимов А.Б.
и др.,

м.п. Тезисы докладов X Всесоюзного
Совещания по кварцевой
химии, Караку, 1991,
208.

NiH

1991

114: 256198x Excited states of nickel monohydride and nickel monodeuteride in the 15,500-19,000 cm^{-1} region: rotational analysis with the aid of laser-induced fluorescence spectroscopy. Kadavathu, S. Adakkai; Scullman, R.; Field, R. W.; Gray, J. A.; Li, M. (Dep. Phys., Univ. Stockholm, S-11346 Stockholm, Swed.). *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 147(2), 448-70 (Eng). Vibrational and rotational anal. is reported for three previously unknown states in NiH in the energy region 15,500 to 19,000 cm^{-1} . New information about known excited electronic states in this region is also presented. The new states were found in absorption and emission spectra and also in continuous-wave laser fluorescence excitation spectra of NiH and NiD. Compared to the group of low-lying states in NiH ($T < 5000 \text{ cm}^{-1}$) which was reported previously, the d. of the vibronic levels from the upper group of states is much higher. However, unambiguous vibrational numbering assignments in the optical spectrum could be obtained based on the obsd. splittings due to different nickel isotopes and the energy differences between some NiH and NiD bands. The following new labels are given to the upper states to preserve previous lettering and to indicate the Ω

некоторые
состояния

$15500 < T < 19000$

C.A. 1991, 114, N 26

value: A2.5 (formerly $A^2 \Delta_{5/2}$), B2.5 (formerly $B^2 \Delta_{5/2}$), D1.5 (formerly $^2\Delta_{5/2}$), E1.5 (new), F3.5 (formerly $^3\Delta_{7/2}$), I1.5 (new), and G2.5 (new). From the structure of several bands and the Zeeman patterns of a few lines, a clear relationship is emerging for excited doublet states in NiH arising from the $Ni^+ 3d^3 4s^2 F^o$ parent. Magnitude of Ω -doublings, consistent vibrational intervals, $\Delta G_{1/2}$, and expected spin-orbit interactions link the various substances in this group although a Hund's case (a) picture is not adequate to describe the severely mixed character of these states. There is also some evidence that the A2.5 state and possibly the E1.5 state have dominant quartet rather than doublet character.

NiH

1992

116: 247052j Direct observation of fine-structure transitions within the $X^2\Delta$ ground state of the nickel hydride (NiH) radical by carbon dioxide Faraday laser magnetic resonance. Lipus, K.; Bachem, E.; Urban, W. (Inst. Angew. Phys., Univ. Bonn, D 5300 Bonn, 1 Germany). *Mol. Phys.* 1992, 75(4), 945-51 (Eng). The first direct observation is reported of pure fine structure transitions of the diat. nickel hydride radical in its $X^2\Delta$ ground state. Using CO_2 -Faraday laser magnetic resonance spectroscopy (LMR) we could observe the spin forbidden rotational transitions $P(2.5)$, $P(3.5)$, $P(4.5)$ between the sub states $X^2\Delta_{5/2}(v'' = 0)$ and $X^2\Delta_{3/2}(v' = 0)$. The captl. data permitted us to det. the spin-orbit const. A to a very precise value. Completing previous work, the NiH $X^2\Delta$ ground state is now well described by a suitable set of mol. parameters.

$X^2\Delta$ переход
структура
А-рост. спек-
тр. параметр.

С.А. 1992, 116, N 24

NiH

1992

20 Б1109. Прямое наблюдение тонкой структуры переходов в основном состоянии $X^2\Delta$ радикала NiH методом CO_2 -фарадеевского лазерного магнитного резонанса. Direct observation of fine structure transitions within the $X^2\Delta$ ground state of the NiH radical by CO_2 -Faraday laser magnetic resonance /Lipus K., Bachem E., Urban W. //Mol. Phys. —1992.—75, № 4.—С. 945—951.—Англ.

Методом CO_2 -фарадеевского лазерного магнитного резонанса (ЛМР) удалось экспериментально наблюдать вращат. линии запрещенного по спину перехода между компонентами основного электронного состояния $X^2\Delta$ молекулы NiH, $^2\Delta_{3/2} (v'=0) \leftarrow ^2\Delta_{5/2} (v''=0)$ и измерить их тонкую структуру. Радикалы NiH получались в разрядном источнике постоянного тока, содержащем смесь водорода и тетракарбонила никеля. Исследованы зеemannовские переходы, наблюдаемые на семи линиях CO_2 -лазера для двух основных изотопных модификаций молекулы, ^{58}NiH и ^{60}NiH . Анализ полученных данных проведен с использованием результатов выполненных авторами (Mol. Phys. —1991.—73.—С. 1031) исследований (метод

М.П.

X, 1992, N 20.

ЛМР с использованием СО-лазера) для перехода ${}^2\Delta_{3/2}$ ($v'=1$)— ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v''=0$). Вид использованного модельного гамильтониана дан в J. Mol. Spectrosc. —1991.—148.—С. 462. Значения (в см^{-1}) рассчитанных молек. параметров: $\nu_0=1927,685$, $\omega_{\text{с.к.}}=39,7$, $B_0=7,7530$, $\alpha_{\text{с.к.}}=0,2564$, $D_0=5,544 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_D=2,7 \cdot 10^{-5}$, $A_0=-491,485$, постоянные спинowego расщепления $\gamma_1=1,337$, $\gamma_D=6,78 \cdot 10^{-3}$, параметры Λ -удвоения $p_\Delta+4q_\Delta=6,2915 \cdot 10^{-3}$, $(p_\Delta+4q_\Delta)_D=3,61 \cdot 10^{-6}$, $q_\Delta=-1,55 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_q=5,00 \cdot 10^{-4}$, поправочные факторы Борна-Оппенгеймера $\Delta_{01}(\text{Ni})=-37,8$, $\Delta_{0A}(\text{Ni})=-8$, $\Delta_{0Y}(\text{Ni})=-790$. Приведен также набор g-факторов, входящих в кач-ве параметров в зеемановский член гамильтониана.

В. М. Ковба

NiH

OM 37436

1992

17 Б1095. Использование спектроскопии магнитного вращения для упрощения и предварительной классификации спектров. Применение к NiH и CeF. The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra: An application to NiH and CeF /McCarthy M. C., Field R. W. //J. Chem. Phys. .—1992 .—96 ,№ 10 .—С. 7237—7244 .—Англ.

На примере вращат. структуры полосы 1—0-перехода $V^2\Delta_{5/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$, полосы 0—0-перехода $^2\Phi_{7/2} \rightarrow X^2\Delta_{5/2}$ молекулы NiH и полосы 0—0-перехода $\Omega' = 4,5 \leftarrow \Omega'' = 3,5$ (568 нм) молекулы CeF, измеренной методами спектроскопии магнитного вращения (СМВ) и лазерного возбуждения (СЛВ), показано, что использование метода СМВ позволяет упростить спектр и дать его предвариц. классификацию. В СМВ обычно наблюдаются только линии с наиболее низкими значениями J , причем $\Delta\Omega = \Delta J$; линии в различных ветвях отличаются друг от друга фазами СМВ и положением, а отнесение по $\Delta\Omega$ может быть

М.А.



X. 1993, N 17

установлено для каждой полосы на основании отнесения линий с наиболее низкими значениями J и P -, Q - и R -ветвях ($\Delta\Omega=\Delta J$). В частности, это позволило отнести полосу 568 нм в спектре CeF . Авторами дана теория СМВ, описана блок-схема установки. Спектры магнитного вращения и лазерного возбуждения регистрировались одновременно. В кач-ве источника возбуждения использовали кольцевой лазер на красителе со стабилизацией частоты. Молекулы NiH получали при распылении либо в разрядном источнике с полым катодом (СЛВ), либо в многоходовом источнике (СМВ), заполненными аргон-водородной смесью (9:1). Молекулы CeF получали в высокот-рном источнике ($T_{\text{сп}} \sim 2200 \text{ K}$). Библ. 40.

В. М. Ковба

NiH

Kleber

1992

117:16197q The use of magnetic rotation spectroscopy to simplify and presort spectra: an application to nickel monohydride and cerium monofluoride. McCarthy, Michael C.; Field, Robert W. (Dep. Chem., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA 02139 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 96(10), 7237-44 (Eng). The application of magnetic rotation spectroscopy (MRS) to the electronic spectra of gas phase NiH and CeF is examd. Exptl. results for both MRS and laser excitation spectroscopy are presented for the NiH $B^2\Delta_{5/2} - X^2\Delta_{5/2}$ (1,0) and $2\Phi_{7/2} - X^2\Delta_{5/2}$ (0,0) bands. A comparison between these 2 techniques clearly illustrates the ability of MRS to simplify and presort spectra. The power of MRS originates from its specificity for low- J , $\Delta\Omega = \Delta J$ transitions and its ability, based on the sign and magnitude of the MRS effect, to partially presort rotational branches. A simple theor. explanation of the MRS results, based on the structure of the underlying Zeeman pattern, is presented. Also, the extension of MRS to the more complicated and congested spectrum of CeF is presented. Using MRS, a previously unassigned CeF band, near 568 nm, has been definitively assigned as $\Omega' = 4.5 \leftarrow \Omega'' = 3.5$.

$(B^2\Delta_{5/2} - X^2\Delta_{5/2},$
 $2\Phi_{7/2} - X^2\Delta_{5/2})$

Δ (11)

C. A. 1992, 117, N2

CeF ($\Omega' = 4.5 \leftarrow \Omega'' = 3.5$)
 магнито-разреш. спектроск.

NiH

1993

Brown John M., Beaton
S. P. et al.

частоты
нижесекунд.
вращающ.
переходов
в осн. эл.
состоянии.

Astrophys. J. 1993,
414 (2, Pt. 2), L 125-L 127.

● (сер. GrH; III)

NiH.

[DM-37655]

1994

McCarthy M.C., Field R.W.,

J. Chem. Phys., 1994, 100, No,
6347 - 6358.

Frequency - modulation enhanced
magnetic rotat  ion spectroscopy
of PdH, PdD, NiH, and CuH.

NiH

1994

Vegiri Angeliki,
Alexander M. H. et al.

et. al. J. Chem. Phys. 1994.
101, N 3. C. 2577 - 2591.
(cell. Cu H; III)

NiH
NiD

122: 250649p

1995

122: 250649p An approach to the calculation of Ω -splittings in diatomic molecules with strongly coupled electronic states and its application to NiH and NiD. Marian, Christel M. (Institut Physikalische Theoretische Chemie, Universitaet Bonn, D-53115 Bonn, Germany). *Ber. Bunsen-Ges.* 1995, 99(3), 254-64 (Eng). A matrix approach is proposed for calcg. term energies and wavefunctions of rovibronic levels in diat. mols. with strongly coupled electronic states. The interaction matrix is set up in a basis of uncoupled rovibronic functions of Hund's case (a) type. Its diagonalization yields directly term energies and the corresponding wavefunctions. This approach has been applied to calc. the rovibronic spectra of NiH and NiD, typical unsatd. transition metal compds., which exhibit three low-lying electronic states, $^2\Delta$, $^2\Pi$, and $^2\Sigma^+$. Spin-orbit and rotational interactions have been taken into account in this case. Eigenvectors obtained from diagonalizing the J-dependent interaction matrixes exhibit strong mixing between $^2\Pi_{3/2}$, ν_{n+1} and $^2\Delta_{3/2}$, ν_n basis functions and between $^2\Sigma^+$, ν_n and $^2\Pi_{1/2}$, ν_n . The low-lying states of NiH and NiD can therefore be regarded as belonging to Hund's case (c) coupling. For total angular momentum quantum nos. J up to 5.5 (7.5 in some cases) Ω -splittings

Ω -расщепление
Hill
кон.-г. череп

C. A. 1995, 122, N 20

are presented. Very good agreement is obsd. with various measurements and with predictions from a super-multiplet fit to exptl. data, showing that the proposed method is applicable also in cases where the usual formulas for calcg. Λ -doublings derived from double-perturbation theory fail.

NiH₂

1997

126: 269817w Magneto-infrared spectra of matrix-isolated NiH and NiH₂ molecules and theoretical calculations of the lowest electronic states NiH₂. Li, S.; Van Zee, J.; Weltner, W., Jr.; Cory, M. G.; Zerner, M. C. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611-7200 USA). *J. Chem. Phys.* 1997, 106(6), 2055-2059 (Eng), American Institute of Physics. Two vibronic transitions, $^2\Delta_{3/2}(v' = 0) \rightarrow ^2\Delta_{5/2}(v'' = 0)$ and $^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow ^2\Delta_{5/2}(v'' = 0)$ at 923 and 2560 cm⁻¹, resp., were obsd. for NiH in solid Ar (and Kr) at 4 K. These $\Omega = 3/2 \rightarrow \Omega = 5/2$ transitions were shifted and broadened by magnetic fields of up to 4 T. Also, its ground state vibrational frequency was obsd. in Ne, Ar, and Kr matrixes. Bands in the 600-2000 cm⁻¹ region were assigned as frequencies of the NiH₂ (NiD₂, NiHD) mol. Contrary to earlier ab initio calcns., this assignment implies that the mol. is strongly bent in its ground electronic state. This discrepancy was explored theor. by considering the lowest triplet (linear) and singlet (bent) states of NiH₂. The relative energies of the 2 states were not satisfactorily resolved, but the calcd. structural and vibrational properties of the singlet state are in good agreement with the observations.

(UK в зам-
рузе)

COCM. $^2\Delta_{5/2}$ u
 $^2\Pi_{3/2}$

C.A. 1997, 126, N 20

NiH

Om 39045

1997

127: 312528n Sideband optical-optical double resonance Zeeman spectroscopy. II. Studies of NiH, PdD, and PtH. McCarthy, Michael C.; Kanamori, Hideto; Steimle, Timothy C.; Li, Mingguang; Field, Robert W. (Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 USA). *J. Chem. Phys.* 1997, 107(11),

4179-4188 (Eng), American Institute of Physics. Sideband optical-optical double resonance Zeeman spectroscopy is applied here to studies of the transition metal hydrides NiH, PdD, and PtH. For both NiH and PtH, in addn. to obtaining Zeeman information on the ground and several excited electronic states, extremely small ground state proton hyperfine splittings were resolved. For PdD, sub-Doppler spectra of the $X\Omega=0.5$ ground state were recorded even though the upper state in the optical transition is strongly predissociated. For all three radicals, the double-resonance Zeeman studies reveal that the g values in each state deviate from their nominal Hund's coupling case (a) or (b) value with increasing rotational quantum no. J . This Zeeman information, in addn. to providing a sensitive confirmation of electronic assignments, also provides direct evidence of electronic state mixing (which is not present in ordinary non-Zeeman spectra) and useful in modeling the interactions between electronic states.

(CACKMP)



(+2)

C. A. 1997, 127, N22.

NiH₂

Om-39469

1998

129:250404z On the ground state of NiH₂. Barysz, Maria; Papadopoulos, Manthos G. (Institute of Chemistry, Department of Quantum Chemistry, Nicolas Copernicus University, 87 100 Torun, Pol.). *J. Chem. Phys.* 1998, 109(9), 3699-3700 (Eng), American Institute of Physics. The uncertainty over the symmetry of the ground state of NiH₂ is resolved, showing that it is a bent ¹A₁. The computations have been performed using a complete active space SCF wave function (CASSCF), a second order perturbation method (CASPT2), and quasirelativistic corrections to the energy and geometry.

OCH. M. COCM;
gen. XTA,
meop paper

C.A. 1998, 129, N 19

NiH_2

(Um. 39146)

1998

Joshua R. Barron, Amy L.
Kelley et al.,

J. Chem. Phys., 1998, 108(11),
1-3.

NiH_2 has a  singlet
ground state.

NiH

1998

Elsasser, C; et al.,

ab initio
pacem γ . Phys. Condens. Matter.
1998, 10 (23), 5731-46.

Call. γ -FeH; III)

F: NiH₂

P: 3

18Б148. Теоретическое изучение дигидридов легких переходных металлов в основных и низколежащих возбужденных электронных состояниях усредненным по состояниям многоконфигурационным методом ССП. Theoretical studies of the ground and low-lying excited electronic states of the early transition metal dihydrides with state averaged MC SCF method / Shunmei Fujii T., Iwata Suehiro // Chem. Phys. Lett. - 251, 3-4. - С. 150-156. - Англ.

2000

F: NiH⁺

P: 3

132:127917 A Valence Bond Study of the Bonding
in First Row Transition Metal Hydride Cations: What
Energetic Role Does Covalency Play?. Galbraith, John
Morrison; Shurki, Avital; Shaik, Sason

Department of Organic Chemistry and the Lise
Meitner-Minerva Center for Computational Quantum
Chemistry, The University of Jerusalem 91904,
Israel J. Phys. Chem. A, 104(6), 1262-1270
(English) 2000 The transition metal hydride
cations, TMH⁺ (TM = first transition metal row, Sc,
Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn), have been
studied using valence bond (VB) theory to elucidate
the bonding in these systems through VB con-
figuration. Although the bonds appear extremely covalent by
virtue of charge distribution this appearance conceals

C. A. 2000, 132

key contributions to bonding, such as covalent-i resonance energy (RECS) and relaxation energy of the inactive electrons (.DELTA.Erelax(inactive)). The RECS term is seen to increase from ScH^+ to ZnH^+ , becoming significant in the late TMH+ mols. The .DELTA.Erelax(inac term, which accounts for the nonbonding 3dn electrons and the 3s23p6 core electrons, is always significant. Furthermore, for all of the bonds from to CuH^+ , the relaxation term makes a major contribution to the bond energy appears therefore, that in these TM-H+ bonds, the spin pairing of the bon electrons can act as a trigger for the nonbonding and adjacent core elect relax their Pauli repulsion and thereby strengthen the binding of TM^+ and a result of the general weakness of TM bonds, the relaxation is expected frequently be an important bonding contribution. The major-function of t inactive and core electrons shows that the traditional role of "covalency be reassessed in a systematic manner.

NiH₂

2001

($\tilde{X}^3\Delta_g$)
meop. facem
cmp-pr,
re, R_D, Vi

/ 135: 82200h Analytical potential energy function in the whole space for the ground state ($\tilde{X}^3\Delta_g$) of NiH₂. Huang, Ping; Ran, Ming (College Chem. Life Sci., Sichuan Normal Univ., Chengdu, Peop. Rep. China 610066). *Sichuan Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 2001, 24(1), 65-68 (Ch), Sichuan Shifan Daxue. The electronic state and disocn. limit of NiH₂ are correctly detd. based on group theory and at. and mol. reaction statics. Moreover, using MP2 and basis set 6-311G**, we have optimized the equil. geometry for the ground state $\tilde{X}^3\Delta_g$ of

C.A. 2001, 135, N6.

NiH_2 , which is $D_{\infty h}$. The equil. geometry, dissocn. energy and harmonic frequencies for NiH_2 have been calcd. The results show that $R_0(\text{NiH}) = 0.1573 \text{ nm}$, $D_0(\text{NiH}_2) = 9.846 \text{ eV}$, and ν_1 , ν_2 and ν_3 are 2000, 721 and 1875 cm^{-1} , resp. An anal. potential energy function for the ground state $X^3\Delta_g$ of NiH_2 has been derived using the many-body expansion method. This potential energy function is successfully used for describing the equil. geometry of NiH_2 .