

1985

Cu₂

6 Б1030. Орбитальные силы в формализме функционала плотности: приложение к димеру меди. Orbital forces in the density-functional formalism: Application to the copper dimer. Averill F. W., Painter G. S. «Phys. Rev. B: Condens. Matter», 1985, 32, № 4, 2141—2148 (англ.)

Схема расчета гельман-фейнмановских сил F , действующих на ядра в молекулах и парционирования этих сил с выделением вкладов F_i отдельных МО реализована в рамках метода типа ЛКАО-Ха. Для учета ошибки используемого в методе ЛКАО-Ха базиса введена поправка, включающая орбитальные члены по декартовым координатам ядер. Эффективность предложенной схемы исследования на примере расчета Cu₂. Благодаря введенной поправке, расчеты в миним. и расширенном базисах ГФ дают сходную зависимость F от межъядерного расстояния $R(\text{Cu—Cu})$. Анализ рассчитанных для $R(\text{Cu—Cu})=4,1$ ат. ед. ве-

расчет
структур,

М. П.

X. 1986, 19, № 6.

личин F_i , проведенный с учетом эффективного экранирования остовов валентными электронами, показал, что наибольший вклад в связывание вносит σ -взаимодействие sd -гибридных орбиталей атомов Си. Взаимодействие π -типа d -АО Си вносит значительно меньший вклад в связывание, а взаимодействие δ -типа имеет слабый разрыхляющий характер. О. Гриценко

Liz

1985

/ 103: 147291z Transmission function vs. energy splitting in tunneling calculations. II. Computer simulation results. Lau, K. F.; Weiner, J. H. (Dep. Phys., Brown Univ., Providence, RI 02912 USA). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(4), 1567-72 (Eng). An idealized model for the quantum tunneling of a particle interacting with a heat bath was studied by computer simulation with the described algorithm. The model consisted of a bound H atom-O atom impurity pair in a metal lattice; the H atom was treated quantum mech., the O atom was treated classically, and a double-well potential coupled the two. To represent the O atom interactions with the rest of the lattice as heat bath, its motion was described by a classical Langevin equation. Computer simulation of the model showed that, with all other parameters held fixed, tunneling through low-energy barriers is governed by energy splitting; whereas for high-energy barriers, the transmission approach agrees well with simulation results.

meopemeereck.
pacrim

C. A. 1985, 103, N18

Ula

(OM. 23900)

1985

Raghavachari K.,
Srinil K.K., Jordan K.A.,

(meop.
porchem
Do, we)

J. Chem. Phys., 1985,
83, N9, 4633-4640.

(cm. CuH; III)

Cu₂

[Om. 20673]

1985

102: 172828s Electronic structure and bonding in the ground state of copper dimer. Scharf, P.; Brode, S.; Ahlrichs, R. (Inst. Phys. Chem. Elektrochem., Univ. Karlsruhe, 7500 Karlsruhe, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 113(5), 447-50 (Eng). Extended basis set calcns. were performed for the ground state of Cu₂ using CI(SD) and the coupled pair functional method, a size-consistent modification of CI(SD). Special emphasis is given to the discussion of (i) basis satn. effects (up to *g* functions were included), (ii) effects of cluster corrections to achieve size consistency, (iii) relativistic effects, which were included in 1st order from the Cowan-Griffin operator. The final results are $R_e = 4.23 \text{ au} = 2.238 \text{ \AA}$, $D_e = 1.84 \text{ eV}$, in close agreement with exptl. values of $4.20 \text{ au} = 2.22 \text{ \AA}$ and 2.05 eV , resp.

(meop. pacren)
(2e, 2e)

C.A. 1985, 102, N20

Cu₂

От: 206.73

1985

ПБ1035. Электронное строение и химическая связь в основном состоянии Cu₂. Electronic structure and bonding in the ground state of Cu₂. Schare P., Brode S., Ahlrichs R. «Chem. Phys. Lett.» 1985, 113, № 5, 447—450 (англ.)

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений (КВ 1+2) с 3d- и 4s-МО, а также методом функционала связанных пар (ФСР) рассчитаны спектроскопич. постоянные основного состояния молекулы Cu₂. Расчеты проведены в расширенных базисах сгруппированных гауссовых функций (14s11p6d3f/8s6p4d2f), (14s11p6d3f1g/8s6p4d2f1g), (14s11p6d3f/8s7p4d3f) и (16s11p6d3f/10s7p4d3f). С использованием полученных корреляционных волновых

Электрон.
строение и
хим. связь в
основном
состоянии

Х. 1985, 19, N 11

функций основного состояния Cu_2 в 1-м порядке теории возмущений определены релятивистские поправки к полной энергии, равновесному межъядерному расстоянию (R_e) и энергии диссоциации (D_e). В приближении КВ 1+2 значение $D_e = 0,205$ эВ, а в приближении ФСП 1,727 эВ. Анализ заселенностей натуральных орбиталей показал, что связь между атомами Cu в основном состоянии молекулы может быть охарактеризована как связь типа $4s\sigma$ между атомами в состояниях, отвечающих валентной электронной конфигурации $3d^{10}4s^1$.

И. А. Тополь

Cu_2

Om. 20673

1985

6 Д115. Электронное строение и связь в основном состоянии молекулы Cu_2 . Electronic structure and bonding in the ground state of Cu_2 . Scharf P., Brode S., Ahlrichs R. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 5, 447—450 (англ.)

Электронное строение молекулы Cu_2 в основном ($X^1\Sigma_g^+$)-состоянии рассчитано методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений исходной конфигурации (КВ 12) и методом функционала связанных пар (ФСР). Большая часть расчетов выполнена в базисе сгруппированных гауссовых ф-ций $(14s11p6d3f)/[8s6p4d2f]$. Исследовано влияние расширения этого базиса различными способами на конечные результаты. Релятив. поправки к энергии вычислены как средние значения оператора Коуэна—Гриффина на нерелятив. волн. ф-циях. Показано, что пренебрежение вкладами несвязанных кластеров в

М.П., До;

ср. 1985, 18, № 6

приближении КВ 12 приводит к завышению расчетной длины связи R_e (на 0,05 ат. ед.) и энергии диссоциации D_e по сравнению с данными метода ФСП. Релятив. сокращение R_e составило 0,07 ат. ед. Экстраполяция найденных характеристик потенц. кривой на случай насыщенного базисного набора приводит к оценкам $R_e = 4,225 \pm 0,005$ ат. ед. и $D_e = 1,845 \pm 0,005$ эВ (эксперим. значения 4,20 ат. ед. и 2,05 эВ соответственно).

А. В. Зайцевский

Cu_2

1985

5 Д156. Гомоядерные димеры переходных металлов первой и второй групп. Homonuclear dimers of first and second transition metal series. Shim Irene. «Mat.-fys. medd. Kgl. dan. vid. selsk.», 1985, 41, 147—207 (англ.)

Обзор экспериментальных и теоретич. исследований двухатомных молекул гомоядерных переходных металлов 1-й и 2-й групп. Показано, что неэмпирич. расчеты позволяют получить информацию о природе химич. связи таких молекул и приемлемые спектроскопич. постоянные. Для «обогащенных d -электронами» димеров продемонстрировано наличие «зон» низколежащих электронных состояний. Химич. связи в молекулах Cu_2 , Ni_2 , Co_2 и Fe_2 обусловлены в основном делокализованными $4s$ -МО. $3d$ -электроны локализованы вокруг ядра и их гейзенберговское обменное взаимодействие обуславливает малые энергетич. расщепления между низколежа-

(м.п.)

(76) IX

ф. 1986, 18, N 5

Ni_2 , Co_2 , Fe_2 , Ag_2 , Pd_2 ,
 Rh_2 , Ru_2

щими электронными состояниями. Димеры Ag_2 , Pd_2 , Rh_2 и Ru_2 имеют химич. связи, обусловленные делокализованными $5s\sigma_g$ -МО. Показано, что d -электроны в «обедненных d -электронами» димерах существенно делокализованы. Приведены новые расчеты для молекул Ni_2 , Fe_2 и Rh_2 . Библ. 147.

Н. В. В.

Cu_2

DM-21542

1985

19 B1026. Важность учета f -функций и эффектов корреляции $3d$ -электронов в описании связи в Cu_2 . The importance of f functions and $3d$ electron correlation effects in the bonding in Cu_2 . Sunil K. K., Jordan K. D., Raghavachari K. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 3, 457—459 (англ.)

В рамках теории возмущений Меллера-Плессета и метода конфигурац. взаимодействия с учетом нескольких исходных конфигураций (КВ НИК) рассчитаны полная энергия и энергия диссоциации (ЭД) для основного состояния $^1\Sigma_g'$ молекулы Cu_2 . Расчеты проводились в различных базисах сгруппированных spd -гауссовых функций с учетом поляризац. f -орбиталей. Основное внимание уделено влиянию f -функций и многоэлектронных возбуждений в конфигурац. базисе на вычисляемые x -ки Cu_2 . Установлено, что учет в методе КВ НИК конфигураций, отвечающих только таким возбуж-

М.П., Σ_g' ;

x.1985, 19, n19

дениям, при к-рых затрачивается лишь один электрон на $3d$ -оболочке, приводит к недооценке ЭД на 0,5 эВ. Величина ЭД существенно увеличивается при прямом учете в конфигурац. базисе двукратных возбуждений с $3d$ -оболочки и учете высших электронных возбуждений с помощью поправки Дэвидсона. На основе теории возмущений установлено, что влияние трех- и четырехкратных возбуждений весьма значительно для описания связи в Cu_2 . Расширение базиса за счет диффузных f -орбиталей, необходимых для качественно правильного описания d_s-f_p -корреляции в атоме Cu, привело к увеличению ЭД молекулы Cu_2 на 0,14 эВ. И. А. Тополь

Cu₂

[Cm. 21542]

1985

! 102: 67654j The importance of *f* functions and 3d electron correlation effects in the bonding in diatomic copper (Cu₂). Sunil, K. K.; Jordan, K. D.; Raghavachari, Krishnan (Dep. Chem., Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260 USA). *J. Phys. Chem.* 1985, 89(3), 457-9 (Eng). The bonding in the $1\Sigma_g^+$ ground state of Cu₂ was studied by both the multireference CI and Moller-Plesset perturbation theor. procedures. CI calcns. allowing only single excitations from the 3d space are inadequate for describing the binding and the diffuse *f* functions contribute ~0.14 eV to the binding energy.

неоп. параметр
непрямая связь

C.A. 1985, 102, N 8

Cu₂

1985

✓ 12 Д118. Волновые функции Хартри—Фока—Слэтера для Cu₂ и атомов от Sc до Zn. STF HF wave functions from Sc to Zn and STF HF wave function for Cu₂. Tatewaki Hiroshi, Sekiya Masahiro. «J. Chem. Phys.», 1985, 85, № 10, 5895—5899 (англ.)
Место хранения ГПНТБ СССР

Методом Рутана выполнены прецизионные расчеты волн. ф-ций Хартри—Фока—Слэтера для избранных состояний атомов от Sc до Zn. Полученные волн. ф-ции использовались в расчетах энергий уровней. Продемонстрировано практически полное совпадение с численными данными комплекса программ Фрез—Фишер, однако для ряда состояний наблюдалось небольшое расхождение (0,0005 ат. ед.) с результатами работы (Hay P. J. «J. Chem. Phys.», 1977, 66, 4377). Вычислены спектроскопич. константы для конфигурации $(7\sigma_g^2)^1\Sigma_g^+$ молекулы Cu₂, основанные на применении волн. ф-ции $(3d^{10}4s^1)^2S$ -состояния атомов Cu:
 $R_e = 4,62(4,19)$ ат. ед., $\omega = 189(226)$ см⁻¹, $B_e = 0,089(0,109)$ см⁻¹, $D_e = 0,52(2,05)$ эВ. В скобках эксперим. значения.

М.А.

ср. 1987, 18, N 12

В. Г. Пальчиков

8th Cu₂.

1985

(meop. pacem)
We, re, De.
men. och. ccm

104: 213545j Theoretical studies of transition metal dimers. Walch, Stephen P.; Bauschlicher, Charles W., Jr. (Eloret Inst., Sunnyvale, CA 94087 USA). *Comp. AB Initio Quantum Chem. Exp. Small Mol., Proc. Symp.* 1984 (Pub. 1985), 17-51 (Eng). Edited by Bartlett, Rodney J. Reidel: Dordrecht, Neth. The results of CASSCF calcns. are presented for the Sc₂, Ti₂, V₂, Cr₂, Cu₂, TiV, Y₂, Nb₂, and Mo₂ mols. CASSCF/CI calcns. were also carried out for Sc₂, Ti₂, Cu₂, and Y₂. The CASSCF procedure generally provides reliable mol. vibration and bond length values. However, dissen. energy values are systematically underestd.; the worst case is Cr₂ where the CASSCF curve is not bound although a shoulder is obsd. in the region near the exptl. R_e. The CASSCF procedure provides a consistent set of calcns. for these mols. from which trends and a simple qual. picture of the electronic structure may be derived. These calcns. confirm the $\nu^5\Sigma_u^-$ ground state of Sc₂ and the $\nu^5\Sigma_u^-$ ground state of TiV and lead to predictions for other mols. in this series. So far only the $3\Sigma_g^-$ ground state symmetry and the bond length of V₂ are confirmed by expt.

(+8) ☒

C.A. 1986, 104, N24

Cu^{+}

~~$n=1 \div 3$~~

Cu_2

молекуляр.

эл. структура.

De, теор.

расчет.

1985.

Wang Sheng Wei.

J. Chem. Phys.

1985, 82(10), 4633-

-4640.

($\bullet$: $Cu\pi$; III)

Cu_2

DM 20674. 1985

6 Д116. Вклад несвязанных кластеров и релятивистских поправок в связь Cu_2 . Unlinked cluster and relativistic contributions to the bonding in Cu_2 . Werner Hans-Joachim, Martin Richard L. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 5, 451—456 (англ.)

Функция потенц. энергии молекулы Cu_2 в основном электронном состоянии рассчитана методами ССП, связанных электронных пар (СЭП) и конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений исходной конфигурации (КВ 12) в базисе 122 сгруппированных гауссовых ф-ций. В первом порядке теории возмущений определены релятив. поправки. С использованием полиномиальной аппроксимации потенц. кривой получены оценки равновесного межъядерного расстояния R_e , энергии колебательного перехода $\Delta G_{1/2}$ и энергии диссоциации D_e . Установлено, что кулоновская корреляционная поправка к R_e составляет $-0,17 \text{ \AA}$, причем около $1/4$ поправки связано с учетом более чем двукратных возбуждений. Корреляционными эффектами обеспечивается 70—75% величины D_e . Оценки релятив. сокращения R_e одинаковы во всех

М.А.

фр. 1985, 18, N 6

вариантах расчета и равны 0,04 Å; для $\Delta G_{1/2}$ и D_e релятив. поправки существенно недооцениваются в приближении ССП. Наиболее надежные молекулярные постоянные получены в приближении СЭП (в скобках эксперим. величины): $R_e = 2,23$ Å (2,22 Å), $\Delta G_{1/2} = 263$ см⁻¹ (263 см⁻¹), $D_e = 1,80$ эВ (2,05 эВ).

А. В. Зайцевский

Cu₂

см 20674

1985

11 Б1036. Вклады несвязанных кластеров и релятивистские вклады в химическую связь у молекулы Cu₂. Unlinked cluster and relativistic contributions to the bonding in Cu₂. Werner Hans-Joachim, Martin Richard L. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 113, № 5, 451—456 (англ.)

Исследовано влияние корреляции и релятивистских эффектов на спектроскопич. постоянные молекулы Cu₂ в основном состоянии. Полные энергии Cu₂ вычислены в расширенном базисе сгруппированных гауссовых функций методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двухэлектронных возбуждений (КВ 1+2) и в приближении связанных электронных пар (ПСЭП). Релятивистские поправки к полной энергии и спектроскопич. постоянным рассчитаны в первом порядке теории возмущений с оператором, определяющим зависимость массы электрона от скорости и одноэлектронным дарвиновским потенциалом в гамильтониане Брейта — Паули. Показано, что завышение теор. значения длины

М.Н., До.

X. 1985, 19, N 11

связи R_e в Cu_2 во всех неэмпирич. расчетах методами ССП и КВ обусловлено пренебрежением релятивистскими эффектами и эффектами несвязанных кластеров. Учет релятивистских эффектов приводит к уменьшению R_e на 0,04 А. Учет корреляц. эффектов приводит к дальнейшему уменьшению R_e в Cu_2 на 0,17 А, из которых 0,04 А обусловлены учетом высших электронных возбуждений в ПСЭП. Результирующее значение $R_e = 2,23$ А хорошо согласуется с эксперим. величиной 2,22 А. Энергия диссоциации D_e , рассчитанная с ПСЭП, на 1,6 эВ превышает вычисленную в приближении КВ 1+2. С учетом релятивистской поправки (0,11 эВ) она составила 2,05 эВ, что на 0,25 эВ меньше эксперим. значения. И. А. Тополь

Cu₂

(Om. 20674)

1985

/ 102: 138113v Unlinked cluster and relativistic contributions to the bonding in copper dimer. Werner, Hans Joachim; Martin, Richard L. (Theor. Div., Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 113(5), 451-6 (Eng). The potential energy function of Cu₂ was calcd. from highly correlated wavefunctions. Relativistic and unlinked cluster effects are of utmost importance for a quant. description of the bond. The calcd. equil. distance and vibrational frequency are in excellent agreement with the exptl. data.

nomer. sp-ue
meop. pacem

C. A. 1985, 102, N 16.

Cu₂

(Dm. 23036) 1985

104: 26417g Fluorescence spectroscopy in the nanosecond range for matrix-isolated copper atoms and dimers. Wiggerhauser, H.; Kolb, D. M.; Rotermund, H. H.; Schrittenlacher, W.; Schroeder, W. (Fritz-Haber-Inst., Max-Planck-Ges., D-1000 Berlin, 33 Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 122(1-2), 71-5 (Eng). Synchrotron radiation in the single-bunch mode was employed to study time-resolved emission from Cu atoms and dimers isolated in a Ne matrix. The decay time of the matrix-relaxed emission at 3.5 eV for Cu in Ne after excitation of the $js \rightarrow jp$ resonance transition was 6.9 ± 0.3 ns, while excitation into higher-lying $3d \rightarrow 4p$ transitions resulted in a much slower decay of the 3.5 eV emission. From anal. of rise and decay times, a detailed diagram for energy dissipation in matrix-isolated Cu atoms was derived. The $B \rightarrow X$ ($\Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$) emission of Cu₂ in Ne has a 1st-order decay time of ~ 10 ns.

свектр б
матрице
Ne

(H) ~~A~~ Cu
c. A. 1986, 104, NY



Cu_2

$\alpha: 23731$

1986

20 Б1028. Важность учета диффузных f -функций в случае переходных металлов. The importance of diffuse f functions for transition metals. Langhoff Stephen R., Bauschlicher Charles W. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 8, 4485—4488 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Исследована зависимость результатов неэмпирич. расчетов атома Ni и молекулы Cu_2 при включении в базис f -ф-ций. В расчетах использованы базисы до $14s11p6d4f2g/8s6p4d3f2g$ ГФ для Ni и $(15s11p6d4f1g/9s7p4d3f1g)$ для Cu . Кулоновская корреляция валентных электронов учтена методом конфигурац. взаимодействия (с включением одно- и двухкратно возбужденных конфигураций), а также в приближении связанных электронных пар. В случае Ni включение локализованных f -ф-ций, соотв. слейтеровской $4f$ -ф-ции с экспонентой $\alpha = 5,0$ приводит к уменьшению разности энергий нижних состояний 3F и 3D и улучшению согласия результатов расчета с эксперим. данными. Доп. включение диффуз-

расчет

(4) (X)

X. 1986, 19, N 20

Ni

ных f -ф-ций ($\alpha=0,4$) дает тот же, но значительно меньший по величине эффект. В случае Cu_2 включение диффузных f -ф-ций приводит к уменьшению на 0,04 ат. ед. равновесного межъядерного расстояния R_e и увеличению на 0,1 эВ энергии диссоциации E_d , тогда как включение локализованных f -ф-ций приводит к уменьшению рассчитанных значений R_e и E_d на 0,05 ат. ед. и 0,5 эВ соответственно. О. В. Гриценко



Cu₂

Om. 23731

1986

/ 104: 213392g The importance of diffuse f functions for transition metals. Langhoff, Stephen R.; Bauschlicher, Charles W., Jr. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(8), 4485-8 (Eng). The importance is studied of a diffuse f function for detg. the dissocn. energy (D_e) of Cu_2 and the $3F-3D$ energy sepn. in Ni atom. The diffuse f contributes at most 0.05 eV to the D_e of Cu_2 when added to a basis contg. tight f functions and a flexibly contracted d basis. The diffuse f function decreased the $3F-3D$ sepn. in Ni, but by substantially less than the tight f functions.

(D_e , meop
pacrem.)

C.A. 1986, 104, N24

Li₂

Com. 25597/

1986

Morse M. D.,

Chem. Rev., 1986, 86, N 6,
1049-1109.

(0030p)

Clusters of Transition-
Metal Atoms.

0030p. Review

112

DM-25822

1986

105: 105041d Laser-excited fluorescence of diatomic molecules of copper and lead in glow discharge sputtering. Patel, B. M.; Winefordner, J. D. (Dep. Chem., Univ. Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Appl. Spectrosc.* 1986, 40(5), 667-72. (Eng). Cathodic sputtering within a low-pressure inert gas discharge provides a simple and convenient means for at. spectroscopic studies of the at. vapor produced from cathode material. The vapor consists of not only the at. species, but also the mol. species. These species were investigated by probing the vapors sputtered from the Cu-Pb cathode in the glow discharge source using a N laser pumped dye laser to excite the fluorescence. The laser-induced fluorescence spectral characteristics were used to identify the mol. species in the vapors. The identification and assignment of the spectral band systems revealed the presence of Cu_2 , CuO , and Pb_2 species in the sputtered vapors. It is important to be aware of the reduced no. d. of atoms due to clustering and the possibility of spectral interferences from mol. species while using the glow discharge sputtering sources in at. spectroscopic applications.

список
лазер. исп.
приоритет.

(42) 
c. A. 1986, 105, N 12

CuO , Pb_2

1986

СН

10 Д138. Исследование методом псевдопотенциала электронного строения атомов и двухатомных молекул переходных металлов. The electronic structure of transition metal atoms and diatoms through pseudopotential approaches. Pélissier M., Daudey J. P., Malrieu J. P., Jeung G. H. «Quantum Chem.: Challenge Transit. Metals and Coord. Chem.: Proc. NATO Adv. Res: Workshop and 40 Int. Meet. Soc. Chim. Phys., Strasbourg, Sept. 16—20, 1985». Dordrecht e. a., 1986, 37—51 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Г, длина
связи

Описана методика использования релятив. псевдопотенциалов (ПП) для атомных и молекулярных расчетов. На примере атомов Cr, Cu, Sc и его катиона и аниона исследована применимость различных ПП для расчета спектров и потенциалов ионизации. Проведены расчеты CuH, CrH и Cu₂. Приведены потенциалы ионизации и длины связей. Оценена роль релятив. вкладов. Отмечено, что они приводят к укорочению связей, не являются переносимыми и мало влияют на энергии диссоциации. Сопоставлены релятивистские и корреляционные эффекты применительно к спектрам и образованию связей.

В. Л. Лебедев

42

ф 1988, 18, N 10

Cu₂

1986

Pélissier M., Daudey J. P.
et al.

M. N.

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, 37-51. (Cu. Sc2; III)

Cu₂

От 24672 1986

24 Б1228. Спектроскопия флуоресценции возбуждаемой ультрафиолетовым лазером димеров меди охлажденных в сверхзвуковой струе. UV laser excited fluorescence spectroscopy of the jet-cooled copper dimer. Rohlfing E. A.; Valentini J. J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 12, 6560—6566 (англ.)

Измерена возбуждаемая УФ-лазером флуоресценция (287—324 нм) молекул Cu_2 , образующихся при лазерном испарении металла в импульсной сверхзвуковой струе. Наблюдались чрезвычайно развитые прогрессии полос по ν'' перехода $\Pi-X$ («J. Chem. Phys.», 1983, 78, 2866), охватывающие уровни колебат. энергии основного электронного состояния от $\nu=0$ до 72. Значения колебат. постоянных $^{63}\text{Cu}_2$ ($X^1\Sigma_g^+$) (в см^{-1}) след.: $\omega_e = 266,43 \pm 0,59$, $\omega_e x_e = 1,035 \pm 0,030$, $\omega_e y_e = (1,70 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$, $\omega_e z_e = -(1,78 \pm 0,37) \cdot 10^{-5}$. Путем экстраполяции значений $\Delta G_{v+1/2}$ оценены энергия дис-

(М.П.)

Х. 1986, 19, N 24

социации $D_e = 16\,760 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_D = 128 \pm 5$. Оценены
параметры дальнедействующего потенциала основного
электронного состояния. На основании франк-кондонов-
ского анализа распределения интенсивности полос в
прогрессиях получено значение $R_e' = 2,73 \text{ \AA}$.
В. М. Ковба

Cu_2

№ 24672 1986

1 Л470. Возбуждаемая УФ-лазером флуоресценция охлажденных при истечении из сопла димеров меди. UV laser excited fluorescence spectroscopy of the jet-cooled copper dimer. Rohlfing Eric A., Valentini James J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 12, 6560—6566 (англ.)

Исследован спектр флуоресценции димеров меди в области П—Х переходов ($\lambda = 280—500$ нм). Димеры Cu_2 получены методом лазерного испарения металла с последующим охлаждением паров в сверхзвуковом потоке гелия, расширяющемся в вакуум. Образующийся охлажденный поток димеров возбуждался излучением второй гармоники импульсного перестраиваемого лазера на красителе ($\Delta\lambda = 287—324$ нм). Показано, что спектр флуоресценции состоит из аномально длинной колебательной прогрессии ($\nu' = 0—72$). Анализ полученного спектра позволил определить ряд спектроскопич. констант молекулы Cu_2 в основном и возбужденном

(и.п.)

ср. 1987, 18, №1

состояниях. Определены значения величины колебательного кванта, ангармоничности, энергии диссоциации и равновесного межъядерного расстояния. Отмечено, что дипольный матричный элемент исследуемого перехода увеличивается с ростом межъядерного расстояния молекулы. Обсуждены перспективы использования аналогичной методики для спектроскопии других димеров переходных металлов. Х. В.



Cu₂

OM 24672

1986

(yep laser.
best. check
phases, u.n.)

105: 32282w UV laser excited fluorescence spectroscopy of the jet-cooled copper dimer. Rohlfing, Eric A.; Valentini, James J. (Chem. Div., Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(12), 6560-6 (Eng). UV laser-excited fluorescence spectra of the jet-cooled Cu₂ are reported. Cu₂ was produced via laser vaporization of the metal inside the throat of a pulsed, supersonic nozzle. Strong fluorescence was obsd. upon excitation of ⁶³Cu₂ in the range 287-324 nm, corresponding to several $v'' = 0$ bands of the II-X transition recently found in excitation using resonant 2-photon ionization. The II-X emission spectra are characterized by extremely long progressions in the ground-state vibration, enabling measuring $G(v)$ and $\Delta G_{v+1/2}$ values over the range $v = 0-72$. This data was fit to yield improved vibrational consta. for ⁶³Cu₂X¹Σ_g⁺: $\omega_e = 266.43 \pm 0.59$ cm⁻¹, $\omega_e x_e = 1.035 \pm 0.030$ cm⁻¹, $\omega_e y_e = + (1.70 \pm 0.58) \times 10^{-3}$ cm⁻¹, and $\omega_e z_e = - (1.78 \pm 0.37) \times 10^{-5}$ cm⁻¹. The $G(v)$ data was also fit to a near-dissocn. expansion which incorporates the correct limiting behavior of $G(v)$, detd. by the asymptotic inverse power contribution to the potential. This fit gives an improved dissocn. energy for the dimer, and the vibrational index at dissocn.: $D_e = 16,760 \pm 200$ cm⁻¹ and $v_D = 118 \pm 5$.

C.A. 1986, 105, N4

Lu₂

(DM. 26208)

1986

Tatewaki H., Sekiya M.,

meopem-
paerem

J. Chem.

85, N10,

Phys., 1986,

5895-5899.

Cu₂

1986

106: 9588n STF HF wave functions from scandium to zinc and STF HF wave function for copper dimer. Tatewaki, Hiroshi; Sekiya, Masahiro (Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). *J. Chem. Phys.* 1986, 85(10), 5895-9 (Eng). The SCF wave functions were calcd. with Slater-type functions (STF) from Sc to Zn. The total energies agree with those of numerical Hartree-Fock (NHF) given by C. F. Fischer (1977), while they are somewhat different (≤ 0.0005 a.u.) from those of NHF given by P. Hay (1977e). The resulting at. Hartree-Fock function for Cu was applied to the Cu₂ mol. as the basis set.

(meop. paper)

C. A. 1987, 106, N 2

Cu₂

(7)

(+3)

X. 1987, 19, n 1

1986

Б1032. Энергии ионизации двухатомных молекул переходных металлов Cu₂, Ag₂, Cr₂ и Mo₂. Исследование методом функции Грина. Ionization energies of the transition metal diatomics Cu₂, Ag₂, Cr₂, and Mo₂: A Green's function investigation. Von Niessen W. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 1, 337—345 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Методом ф-ции Грина при эксперим. межъядерных расстояниях вычислены вертикальные валентные энергии ионизации (ЭИ) молекул Cu₂, Ag₂, Cr₂ и Mo₂ из основного состояния ¹Σ_g⁺. Исследовано влияние выбора базиса на результаты. Установлено, что в процессах ионизации, затрагивающих d-электроны, корреляц. эффекты настолько сильны, что при вычислении собственно-энергетич. части ф-ции Грина необходимо учитывать члены разложения вплоть до 4-го порядка теории возмущений по электрон-электронному взаимодействию. Для адекватного описания Пт ионизации Cu₂ приходится учитывать почти все конфигурации, возникающие для заданного базиса в рамках одно- и двухкратных возбуждений. Вычисл. первые Пт ионизации составили для Cu₂ 7,78, для Ag₂ 6,70, для Cr₂ 6,76 и для Mo₂ 6,21 эВ. И. А. Тополь

Cu_2

01.25 925

1986

12 Д153. Энергии ионизации двухатомных молекул переходных металлов Cu_2 , Ag_2 , Cr_2 и Mo_2 . Исследование методом функции Грина. Ionization energies of the transition metal diatomics Cu_2 , Ag_2 , Cr_2 , and Mo_2 . A Green's function investigation. von Niessen W. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 1, 337—345 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Неэмпирическим методом одночастичной ф-ции Грина рассчитаны энергии вертикальной валентной ионизации двухатомных молекул переходных элементов 1-й и 2-й групп: Cu_2 , Ag_2 , Cr_2 и Mo_2 в их основных состояниях $^1\Sigma_g^+$. Метод расчета включал эффекты электронной корреляции и релаксации. Для низшей энергии ионизации получены значения: Cu_2 7,78; Ag_2 6,70; Cr_2 6,76 и Mo_2 6,21 (эВ). Вышележащие валентные ионизационные энергии соответствуют удалению d -электронов. Значения их также рассчитаны. Показано, что в процессах, включающих d -электроны, очень сильны эффекты корреляции, так что в некоторых случаях должны быть учтены члены 4-го порядка. Библ. 100.

Н. В. В.

(9)

(13) ~~13~~

ср. 1986, 18, N 12

112

1986

105: 66820k Ionization energies of the transition metal diatomics copper, silver, chromium, and molybdenum dimers: a Green's function investigation. Von Niessen, W. (Inst. Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1986, 85(1), 337-45 (Eng). The vertical valence ionization energies of the 1st and 2nd row transition metal diatomics Cu_2 , Ag_2 , Cr_2 , and Mo_2 in their $^1\Sigma_g^+$ ground states are calcd. by an ab initio Green's function method which incorporates the effects of electron correlation and relaxation. For the lowest ionization energy the following values are obtained: Cu_2 , 7.78 eV; Ag_2 , 6.70 eV; Cr_2 , 6.76 eV; and Mo_2 , 6.21 eV. The higher lying valence ionization energies corresponding to removal of *d* electrons are calcd. as well. Some conclusions on the applicability of the calculational methods can be derived.

I, meop pac-
lem

(+3) X

C.A. 1986, 105, N8

Сид

1986

711 Д112. Теоретическое исследование двухатомных и трехатомных систем, содержащих атомы группы IB—Cu, Ag и Au. Theoretical studies of diatomic and triatomic systems containing the group IB atoms Cu, Ag, and Au. Walch Stephen P., Bauschlicher Charles W., Langhoff Stephen R. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 10, 5900—5907 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Потенциальные поверхности основных электронных состояний кластеров Cu_2 , Ag_2 , AgCu , Au_2 , Cu_3 , Ag_3 , AgCu_2 и AuCu_2 исследованы методами функционала связанных пар и конфигурац. взаимодействия с учетом не более чем двукратных возбуждений ведущей конфигурации. Каждый атом рассматривался как система 11 валентных электронов в поле остова, описываемого полулокальным эффективным потенциалом. Установлено, что кластеры Cu_3 и Ag_3 в основном (2B_2) состоянии имеют конфигурацию равнобедренного треугольника с

М.П.

(47) ☒

ф. 1987, 18, № 11

углом при вершине, несколько превышающим 60° . Для AgCu_2 и AuCu_2 основным является состояние 2A_1 , угол Cu—Ag—Cu (Cu—Au—Cu) меньше 60° . Конфигурация атомов в кластере близка к $(n+1)s^1nd^{10}$; в случае Cu и Au заметна примесь конфигурации $(n+1)s^2nd^9$. Оценены энергии диссоциации и фундаментальные частоты колебаний трехатомных кластеров. Библ. 39.

А. В. Зайцевский

Cu₂

1986

Wedig Ulrich,
Dolg Michael, et al.

теор.
практич.
эконом.
исследования.

NATO ASI Ser., Ser.
C. 1986, 176, 79-89.

●
(см. ТИИ; III)

Лиц

(ом. 28510)

1987

Тущев Т. Л., Лутаяева В. Д.,
Князькина А. П. и др.,

у
электрон.
структура,
теорет.
расчет.

Ж. структур. химии,
1987, 28, N 6, 22-26.

Растеи
дисков

● потенциалов ионизации
кислотных металлов
дискретно-вариационный
X-методы.

Cu₂⁻

1987

107: 14954d Photoelectron spectroscopy of mass-selected metal cluster anions. 1. Copper (Cu_n⁻, n = 1-10). Leopold, Doreen G.; Ho, Joe; Lineberger, W. C. (Dep. Chem., Univ. Colorado, Boulder, CO 80309 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(4), 1715-26. (Eng). Neg. ion photoelectron spectra of Cu_n⁻ (n = 1-10) are reported for the 0-2.4 eV region at an instrumental resolu. of 10 meV. The cluster anions were prepd. in a flowing afterglow ion source incorporating a cold cathode d.c. discharge. This very simple source provides a convenient, general method to prep. continuous beams of near-thermal metal cluster ions at intensities (up to 10⁻¹¹ A) sufficient for spectroscopic or chem. studies. Photoelectron spectra of the Cu cluster anions yield measurements for vertical electron binding energies and adiabatic electron affinities as a function of cluster size. The overall trend obsd. is well described by the classical spherical drop electrostatic model. In addn., quantum effects are apparent in the higher electron affinities generally obsd. for clusters contg. odd nos. of atoms. Excited electronic states in the photoelectron spectra show that the transition energy in the neutral mol. decreases rapidly with cluster size. Vibrational structure resolved in the Cu₂⁻ spectrum yields measurements for the vibrational frequency (210 ± 15 cm⁻¹), bond length (2.345 ± 0.010 Å), dissocn. energy (1.57 ± .06 eV), and vibrational temp. (450 ± 50 K) of the anion.

(We, re, De)

C.A. 1987, 107, N2

Li⁺

(Om. 26319)

1987

Leopold D.F., Ho Z.,
Lindberger W.C.,

констант-
структура,
гипотеза
связи,
до

J. Chem. Phys., 1987,
86, N4, 1715-1726.

Cu₂

1987

108: 65099g Copper dimers in the vapor flow at electron-beam evaporation. Rebrov, A. K.; Khmel, S. Ya.; Sharafutdinov, R. G. (Novosibirsk, USSR). *PMTF, Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* 1987, (4), 121-5 (Russ). Cathodoluminescence spectra of a vapor in electron-beam evapn. of Cu showed the presence of Cu₂. Two band systems, B-X and C-X, of Cu₂ were identified. Good agreement was obtained with the spectra calcd. assuming validity of the Franck-Condon principle. Thus, the electron-beam diagnostics can be used for determination of d. and vibrational and rotational temps. of Cu₂.

(B-X, C-X)

каждому -
мультиспектр.

C.A. 1988, 108, ~8

5:15

MC9 Photoelectron Spectrum of Gas Phase Cu_2^+ A.D. SAPPEY and J.C. WEISSHAAR, U. of Wisconsin Madison--We have used a pulsed dye laser and resonantly enhanced two photon ionization to selectively create Cu_2^+ from cold, skimmed beams of Cu clusters. The corresponding photoelectrons are analyzed by time-of-flight. Ionization at $h\nu = 37451 \text{ cm}^{-1}$ via the 0-0 band of Smalley's "System V" yields an apparent Cu_2^+ ionization energy of $7.98 \pm 0.10 \text{ eV}$, in agreement with previous results. We observe a poorly resolved set of Cu_2^+ states from 0-0.7 eV above threshold, followed by two excited state vibrational progressions, each having three members spaced by $245 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. The apparent origins of these two excited states lie at 1.05 eV and 1.16 eV; the 0.11 eV spacing is likely a spin orbit splitting in a doublet electronic state. Other metal dimer cations are under investigation.

¹ R.E. Smalley and co-workers, J.Chem.Phys. 78, 2866 (1983).

"BULL. AMER. PHYS. SOC.", 1987,
32, N8.

~~385-17~~

~~M-982493~~

~~ISSN 9993-9593~~

~~45~~



U₂

(OM. 29431)

1988

Baerschlicher Ch. W., Jr.,

Langhoff S. R.

Ac;

neopem.
paerem.

J. Chem. Phys., 1988,

88, ● N2, 1041-1045.

Cu_2^-

(OM-29431)

1988

Baerschlicher C.W., Jr.,
Langhoff S.R. et al.

et al.

J. Chem. Phys., 1988,
88, N2, 1041-1045.
(cur. Cu^- ; III)

1988

Лутаякая В. Д.

Электронное строение
и электрон. спектры ди-
меров переходных метал-
лов.

U_2
 U_2^{n+}
 U_2
($n=1,2,4$)
 ζ, η ,
теор.
расчёт

Автореферат диссертаци-
и на соискание учё-
ной степени К. Х. Н.,

Москва, 1988.

Cu₂

1988

109: 216165z Numerical Hartree-Fock and MCSCF calculations on diatomic copper: calibration of basis sets. Partridge, Harry; Richman, Kent W.; McCullough, E. A., Jr. (Ames Res. Cent., NASA, Moffet Field, CA 94035 USA). *Theor. Chim. Acta* 1988, 74(2), 151-5 (Eng). NHF and NMCSF results for Cu₂ are compared with calcs. employing basis set expansions. Nearly all previous SCF calcs. using Gaussian basis sets have underestimated the bond length by about the same amt. (0.03 Å) as that attributed to the unlinked cluster and relativistic corrections. The error is shown to be due to deficiencies in the 3d primitive set which yield sizable basis set superposition errors.

mcop. pac
rem

C.A. 1988, 109, N24

Cu_2

1988

8 Б1163. Фотоэлектронный спектр газообразного Cu_2 . Photoelectron spectrum of gas phase Cu_2 / Saprey A. D., Harrington J., Weisshaar J. C. // Adv. Laser Sci. Vol. 3. Proc. 3rd Int. Conf., Atlantic City, 1987.— New York (N. Y.), 1988.— С. 396—398.— Англ.

С помощью одноцветной лазерной резонансной двухфотонной ионизации и времяпролетного электронного анализатора исследованы фотоэлектронные спектры газ. Cu_2 , полученного лазерным испарением с последующим охлаждением в сверхзвуковой струе. Адиабатич. значение первого Пт ионизации $7,899 \pm 0,005$ эВ. Выше основного состояния иона Cu_2^+ лежат два возбужденных состояния с энергиями 1,143 и 1,256 эВ. В диапазоне энергий 0—1 эВ (относительно основного состояния) обнаружена группа вибронных уровней. Даны предположит. отнесения ионизац. полос. В. И. Фаустов

Х. 1989, № 8

Li₂

1988

фотоспектр
спектр

110: 15469y Photoelectron spectrum of gas phase diatomic copper. Sappey, A. D.; Harrington, J.; Weisshaar, J. C. (Dep. Chem., Univ. Wisconsin, Madison, WI 53706 USA). *AIP Conf. Proc.* 1987 (Pub. 1988). 172(Adv. Laser Sci.-3), 396-8 (Eng). Resonant 2-photon ionization and time-of-flight electron anal. was used to obtain photoelectron spectra of cold gas phase Cu₂ created by laser vaporization in a pulsed supersonic expansion. The spectra revealed a dense manifold of vibronic bands from 0-1 eV above thresholds whose nature is uncertain and a pair of resolved ²11 excited state spin-orbit components.

с.А. 1989, 110, №2

Cu_2^+

Im. 29703

1988

109: 82573v Copper diatomic monpositive ion vibronic states at 0-1.4 eV from multiphoton ionization-photoelectron spectroscopy. Sappey, Andrew D.; Harrington, J. E.; Weisshaar, James C. (Dep. Chem., Univ. Wisconsin, Madison, WI 53706, USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(8), 5243-5 (Eng). Photoelectron spectroscopy was used to provide new information on the low-lying states of Cu_2^+ ; the expt. used 1-color, resonant 2-photon ionization to selectively ionize Cu_2 from a skimmed supersonic beam of cold Cu , species created by laser vaporization and expanded in He. The results provide clear evidence of a $^2\Pi$ d-hole spin-orbit pair of excited states and suggest the possibility the multiple d-hole electronic states occur at 0-1 eV.

фотоспект.
спект.
низких энерг.
состояний

С. А. 1988, 109, N 10.

Cu_2^-

1989

Bauschlicher Charles W. Jr.,
Langhoff Stephen R.
et al.

расчет
геометр.
и
электрон.
структур

J. Chem. Phys. 1989,
91 (4), 2412-19.

($Cu \bullet Cu_2$; III)

Li2

от 32783

1989

5 Б1217. Спектроскопия лазерного возбуждения A и B состояний, охлажденного в пучке, димера меди: свидетельство больших электронных изотопных сдвигов
Laser excitation spectroscopy of the A and B states of jet-cooled copper dimer: evidence for large electronic isotope shifts / McCaffrey J. G., Bennett R. R., Morse M. D., Breckenridge W. H. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 1.— С. 92—103.— Англ.

М.П.

Изучены лазерно-индуцированные спектры Фл $A-X$ (0,0) и (1,0) и $B-X$ (1,0) переходов димера меди, полученного в сверхзвуковом переохлажденном молек. пучке Ne/CW. Оба возбужденных состояния отнесены к $^1\Sigma_u^+$ (или 0_u^+ , случай «с» связи по Гунду) типу симметрии. Для состояния B предположено возмущение уровня $v'=0$ (к-рое не проявляется в исследуемой обл.). Обнаружены аномально большие изотопные сдвиги обо-

X. 1990, N5

их систем ($A-X$ и $B-X$), к-рые не объясняются только различиями, в молек. постоянных трех возможных изотопных вариантов димера меди: $^{63}\text{Cu}_2$, ^{63}Cu , ^{65}Cu , $^{65}\text{Cu}_2$. Присутствие и приблизительное равенство этих сдвигов в обоих возбужденных состояниях позволяет связать его с соотв. большим специфич. эффектом массы, найдены в оптич. спектрах атомарной меди для переходов связывающих состояния, отличающиеся числом d -электронов. В рамках случая «с» связи по Гунду кратко обсуждены динамич. эффекты, наблюдаемые в газовой фазе и тв. неоновых матрицах. Отмечен ряд еще не объясненных особенностей. К ним относятся отступление от правила $r_e^2 \propto \omega_e^{-1}$ и короткие радиац. времена жизни для A и B состояний. Предложены возможные объяснения.

Н. В. Кулакова

Cu₂

Om 32783

1989

/ 111: 101861h Laser excitation spectroscopy of the A and B states of jet-cooled copper dimer: evidence for large electronic isotope shifts. McCaffrey, John G.; Bennett, Robert R.; Morse, Michael D.; Breckenridge, W. H. (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(1), 92-103 (Eng). Fluorescence excitation spectra recorded for the A-X system of jet-cooled Cu₂ showed evidence of a $\Delta\Lambda = 0$ transition, and the A state was assigned as $^1\Sigma_u^+$. A previous assignment of the B state as $^1\Sigma_u^+$ was confirmed, but the vibrational levels of this state are complicated by the presence of a perturbation at $v' = 0$. The perturbing state does not appear to be either of the 2 optically accessible electronic states in this spectral region. Anomalously large electronic isotope shifts are obsd. for the A and B states, and this behavior is discussed in terms of the correspondingly large specific mass shifts obsd. in the optical spectra of at. Cu for transitions that couple states differing in the no. of d electrons. Due to the large spin-orbit coupling consts. in the d-hole configurations, the low-energy-excited mol. states of Cu₂ derived from these configurations should be described by Hund's case (c) coupling. Dynamical effects obsd. in the gas phase and in solid matrixes are discussed in terms of this bonding scheme.

Cu₂ mp
Q. N. G. P. C. S.

C.A. 1989, 111, N 12

Cu₂

32846, OM 33371

1989

112: 44697t Emission spectra of diatomic copper, diatomic silver and diatomic gold in gas evaporation. Saito, Yahachi (Sch. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan 464-01). *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 1989, 28(11), L2024-L2026 (Eng). A spectroscopic study of the light emitted from the vapor zone around the evapn. source in gas evapn. was carried out. Spectra were photographed with a glass prism spectrograph, and electronic band spectra due to dimers were revealed for Cu, Ag and Au. The blue color of the Cu vapor zone is ascribed to the A-X and B-X band systems of Cu₂, violet of Ag to the A-X band system of Ag₂, and green of Au to the A-X and B-X band systems of Au₂. The continuous spectra due to Rayleigh scattering by fine particles grown in the gas phase were also obsd.

CHERMPH

(72) X



Ag₂, Au₂

c.A. 1990, 112, N6

DM 33006 1989

111: 243282h Resonant two-photon ionization-photoelectron spectroscopy of the copper dimer: autoionization dynamics and the copper dimer ion(1+) vibronic states. Sappey, Andrew D.; Harrington, Joel E.; Weisshaar, James C. (Dep. Chem., Univ. Wisconsin, Madison, WI 53706 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(7), 3854-68 (Eng). Resonant 2-photon ionization of gas phase Cu₂ in a cold mol. beam in conjunction with time-of-flight photoelectron spectroscopy provides new vibronic state spectroscopic information for the dimer cation Cu₂⁺. One color ionization via the 0-0, 1-0, and 2a-0 bands of Smalley's System V neutral Cu₂ resonant states ($J \leftarrow X$ transition) accesses Cu₂⁺ states in the range 0-1.4 eV. The electron kinetic energy measurements slightly refine the 1st adiabatic ionization energy of Cu₂ to $I_1(\text{Cu}_2) = 7.899 \pm 0.007$ eV. Two electronic states of Cu₂⁺ were assigned as $X^2\Sigma_g^+$ and an excited 2Π spin-orbit pair of sublevels with origins at $T_0(2\Pi_{3/2}) = 1.143 \pm 0.002$ eV and $T_0(2\Pi_{1/2}) = 1.256 \pm 0.002$ eV were the absence of spin-orbit splitting identifies the ground state 2Σ symmetry; the spin-orbit splitting of 898 ± 8 cm⁻¹ identifies the excited states as 2Π . Within $X^2\Sigma_g^+$, a remarkably long vibrational progression was obsd., perhaps extending from $v = 0-80$. The vibrational intervals det. the consts. $\omega_e = 185 \pm 4$ cm⁻¹ and $\omega_e x_e = 0.75 \pm 0.09$ cm⁻¹. The 2Π vibrational intervals det. $\omega_e = 244 \pm 6$ cm⁻¹. The adiabatic bond dissocn. energy of ground state Cu₂⁺ is $D_0(\text{Cu}^+-\text{Cu}) = 1.84 \pm 0.03$ eV. The intensity pattern of the $X^2\Sigma_g^+$ vibrational bands exhibits multiple peaks whose positions and amplitudes are sensitive to the resonant J state vibrational level.

Cu₂
Cu₂⁺

J. Kettle

МЕМБЕР

COCMOERU

C.A. 1989, 111,

N 26

Cu^+

1989

110: 179785z Application of Badger's rule to third row metal diatomics. Weisshaar, James C. (Dep. Chem., Univ. Wisconsin, Madison, WI 53706 USA). *J. Chem. Phys.* 1989, 90(3), 1429-33 (Eng). The range of applicability of R. M. Badger's rule (1935), an empirical correlation between the harmonic vibrational frequency ω_e and the equil. bond length r_e , was extended to diat. mol. that include one or two metal atoms from the third row of the periodic table. For such M_2 and MO species, the accuracy of the correlation competes with that of ab initio calcs. in certain cases. The correlation along with exptl. values of ω_e were used to est. r_e for two electronic states each of Cu_2^+ and of TiO^+ . For Cu_2^+ , $2.35 \pm 0.10 \text{ \AA}$ for $\text{X}^2\Sigma_g^+$ and $2.22 \pm 0.15 \text{ \AA}$ for the excited $^2\Pi$ state at $T_0 = 1.143 \text{ eV}$ were obtained. For TiO^+ , $1.54 \pm 0.05 \text{ \AA}$ for $\text{X}^2\Delta$ and $1.57 \pm 0.05 \text{ \AA}$ for the $\text{B}^2\Sigma^+$ state at $T_0 = 1.39 \text{ eV}$ were obtained.

de. N. ,
meop. paarem

⑦



TiO^+

C.A. 1989, 110, N 20

112

(Om. 32428)

1989

111: 140964c Potential energy curves for transition metal dimers and complexes calculated by the approximately projected unrestricted Hartree-Fock and Moeller-Plesset perturbation (APUMP) methods. Takahara, Yoichi; Yamaguchi, Kizashi; Fueno, Takayuki (Fac. Eng. Sci., Osaka Univ., Toyonaka, Japan 560). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 158(1-2), 95-101 (Eng). The potential energy curves for Cu_2 , Cr_2 , CrCH_2^+ , MnCH_2^+ , CrO^+ and MnO^+ have been calcd. by the approx. projected UHF (APUHF) and Moeller-Plesset nth-order perturbation (APUMPn) methods. The APUMPn method is found to reproduce more than 50% of the exptl. binding energies. The calcd. potential energy curves have reasonable shapes.

крупные номини.
гипермил,
расчет

□

(45)

c. A. 1989, 111, N16

М₂

от 32428

1989

22 Б1030. Расчет кривых потенциальной энергии димеров переходных металлов и комплексов неограниченным методом Хартри — Фока и методом теории возмущений Меллера — Плессета с приближенным спиновым проектированием. Potential energy curves for transition metal dimers and complexes calculated by the approximately projected unrestricted Hartree—Fock and Moller-Plesset perturbation (APUMP) methods / Takahara Y., Yamaguchi K., Fueno T. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 158, № 1—2.— С. 95—101.— Англ.

В рамках предложенной ранее методики колич. расчетов корреляц. энергий нестабильных молекул, основанной на приближенном спиновом проектировании волновых ф-ций неограниченного метода Хартри — Фока (ППНХФ) и теории возмущений Меллера — Плессета (ППНМП) (К. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. N. Houk // Theoret. Chim. Acta.— 1988, 73.— 337) выполнены неэмпирич. расчеты Cu₂, Cr₂, CrCH₂⁺, MnCH₂⁺, CrO⁺. Используются базисные наборы трех

М. П.



(74)

X. 1989, N 22

типов: минимальный, валентно-трехэкспонентный и валентно-трехэкспонентный с поляризац. f -АО. Показано, что приближение ППНМП4 передает форму потенциальной кривой в качеств. соответствии с методами МК ССП и ОВС КВ, однако учитывает лишь около 50% эксперим. энергии связи. Показано, что в Cu_2 основной вклад в связывание дает конфигурация $3d^{10}4s^1$ атома Cu (связь $4s-4s$), а вклад конфигурации $3d^94s4p$ с тройной связью Cu—Cu незначителен.

Л. Г. Горб

Cu_2^+

1989

7 Б1306. Спектры ЭПР ионов: Cu_2^+ , Ag_2^+ и Au_2^+ .
ESR spectra of the Cu_2^+ , Ag_2^+ , and Au_2^+ ions / Van
Zee R. J., Weltner W. Jr. // Chem. Phys. Lett.— 1989.—
162, № 6.— С. 437—444.— Англ.

Исследованы спектры ЭПР катионов Cu_2^+ (I), Ag_2^+
(II) и Au_2^+ (III), замороженных при 4 К в неоновой
матрице. Анализ спектров ЭПР катионов I—III, нахо-
дящихся в основном электронном состоянии $^2\Sigma_g^+$ про-
веден в рамках аксиального спин-гамильтониана; опре-
делены g -тензоры ($g_{\parallel}=2,0023$; $2,0003$; $2,0023$, $g_{\perp}=$
 $=2,0068$; $1,9843$; $2,0943$ для I, II, III соотв.) и пара-
метры СТВ ($A_{\parallel}=3363$; -1160 ; 1548 МГц, $A_{\perp}=3363,5$;
 $-1109,2$; $1529,6$ МГц). Изменение g -тензоров и пара-
метров СТВ в ряду катионов I, II, III интерпретирова-
ны с учетом структуры МО I—III и влияния реляти-
вистских эффектов.

В. С. Миронов

М.П.

(42)

х. 1990, № 7

Cu_2

Am 32425

1990

5 Д116. Точные расчеты методом псевдопотенциала в приближении локальной плотности нейтральных и ионизованных димеров IB- и IIB-групп. Accurate pseudopotential local-density-approximation computations for neutral and ionized dimers of the IB and IIB groups / Ballone P., Galli G. // Phys. Rev. B.— 1990.— 42, № 2.— С. 1112—1123.— Англ.

Димеры IB и IIB. элементов обладают большим разнообразием свойств, происходящих от сильной энергии когезии Cu_2 , Ag_2 и Au_2 и слабой энергии связи Ван-дер-Ваальса Zn_2 , Cd_2 и Hg_2 . Предложен эффективный алгоритм расчета свойств линейных молекул методом псевдопотенциала в приближении локальной плотности. Орбитали раскладываются по ортогональному и полному базису цилиндрич. волн. Представлены результаты для гомоядерных димеров IB и IIB-элементов. Исследована роль d -электронов заполненных обо-

М.П.

15

ф. 1991, N 5

лочек в образовании связей этих молекул. Полная энергия вычисляется путем минимизации функционала энергии. Схема авторов имеет несколько преимуществ перед традиционными техниками, основанными на прямой диагонализации матриц. В частности, она не требует получения и хранения полной матрицы гамильтониана. Библ. 40.

А. М. Грехов



Cu₂

1990

Franzreb K., Wucher A.

J. Phys. D: At., Mol. Clus-
ters 1990, 17(1), 57-6.

(see Ag₂; iii)

См2

1990

21 Б1223. Фотоэлектронная спектроскопия анионов металлич. кластеров: Cu_n^- , Ag_n^- и Au_n^- . Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n^- , Ag_n^- и Au_n^- / Ho J., Ervin K. M., Lineberger W. C. // J. Chem. Phys. — 1990. — 93, № 10. — С. 6987—7002. — Англ.

Исследованы УФ (351,1 мм или 3,531 эВ) фотоэлектронные спектры анионов кластеров металлов 11 группы M_n^- , $M = Cu, Ag, Au$. Используемая методика непрерывного ионного источника позволяет получить более хорошее разрешение по энергии (6—9 мэВ или 50—70 cm^{-1}), чем импульсная методика, и более точное определение электронного сродства (ЭС) малых кластеров. Электронное строение соотв. кластеров меди, серебра и золота удивительно сходно, ЭС Cu_n и Ag_n почти одинаково, а ЭС Au_n — на 1 эВ больше. С ростом размера кластеров ЭС алтернирует, но в целом возрастает в согласии с классич. моделью сферич. проводящей капли. Подробно обсуждены структуры электронных переходов малых ($n=2, 3$) кластеров.

А. А. Багатурьянц

М.П.
X. 1991, N 21

См3, Ag2, Ag3, Au2, Au3

Cu₂

1990

Merchan M., Dierdey J.P.,
et al.

D₀, parim

Chem. Phys. 1990,
148(1), 69-76.

(see  CuH; III)

Li₂

om. 34 743

1990

O'Keefe A., Scherer F.F.,
et al.,

Chem. Phys. Lett., 1990,
172, N3-4, 214-218.

Cavity ring ● down deye

laser spectroscopy of
jet-cooled metal clusters:
 Cu_2 and Cu_3

Cu₂

0m34469

1990

112: 128225a Radiofrequency sputter source for laser-induced fluorescence studies of transition metal atoms and dimers. Page, Ralph H.; Gudeman, Christopher S.; Mitchell, Mark V. (Almaden Res. Cent., IBM Res. Div., San Jose, CA 95120-6099 USA). *Chem. Phys.* 1990, 140(1), 65-73 (Eng). A radiofrequency sputter source using a 13.56 MHz transmitter and operating in the pressure range 2-100 mtorr was developed. Absorption, emission, and laser-induced fluorescence spectroscopies were used to characterize the no. densities and temps. of metal atoms and mols. in the discharge. With an iron target, at a pressure of 100 mtorr, the ground-state iron atom d. is $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, with a translational temp. below 800 K. A no. of d. is estd. of copper dimers of 10^{10} - 10^{11} cm^{-3} when sputtering a copper target at this pressure, and a rotational temp. of about 500 K. As an example of the source's utility, a rotationally resolved spectrum of the Cu₂ C₇X transition is analyzed to yield the excited-state symmetry and rotational consts.

источник
для лазерных
спектров
лазерной
флуоресценции.

с.А. 1990, 112, N 14

Cu_2^+

Om 35 359

1990

114:150656e Theoretical study of the positive ions of the dimers and trimers of the Group IB metals copper, silver, and gold. Partridge, Harry; Bauschlicher, Charles W., Jr.; Langhoff, Stephen R. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 175(5), 531-5 (Eng). The mol. structure of the pos. ions of the diat. and triat. systems contg. the metals Cu, Ag, and Au are detd. from ab initio calcs. The bond lengths of the pos. diat. ions are similar to those of the corresponding anions, because they all have a bond order of one half. The ionization potentials (IPs) of the homonuclear trimers are considerably smaller than those for either the atoms or diatomics, since the HOMO is only weakly bonding. The neutral and pos. charged trimers have comparable structures resulting in similar vertical and adiabatic IPs. The trends in the dimer and trimer IPs and atomization energies are explained by the fact that the IP of Au is larger than either Ag or Cu.

pacem

M.N.

(75) $\otimes$

C.A. 1991, 114, N16



Ag_2^+ , Ag_3^+ , Au_2^+ , Au_3^+ , Cu_2^+ , Cu_3^+

Cu_2^+

От 35 359

1990

15 Б1024. Теоретическое изучение положительных ионов димеров и тримеров металлов группы IB (Cu, Ag и Au). Theoretical study of the positive ions of the dimers and trimers of the group IB metals (Cu, Ag, and Au) / Partridge H., Bauschlicher C. W. Jr, Langhoff S. R. // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 175, № 5.— С. 531—535.— Англ.

Модифицированным методом связанных пар рассчитаны основные электронные состояния положит. ионов всевозможных двух- и трехатомных молекул, содержащих атомы Cu, Ag и Au. Для Ag и Au использованы эффективные основные ПТ, отвечающие валентным оболочкам $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ и $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ соотв. Базисы

теорет.
раб

(15) 15

X. 1991, N 15



Ag_2^+ , Au_2^+ , Cu_3^+ ,
 Ag_3^+ , Au_3^+

включали наборы сгруппированных гауссовых ф-ций $(16s12p7d4f)[6s5p3d1f]$ для Cu и $(6s4p4d3f)[5s4p4d1f]$ для валентных оболочек Ag и Au. Определены равновесные геометрич. параметры и энергии атомизации. Полученные x -ки положит. ионов сопоставлены с рассчитанными ранее авторами св-вами нейтр. молекул и отриц. ионов (J. Chem. Phys.— 1989.— 91.— С. 2412; Chem. Phys. Lett.— 1989.— 156.— С. 91). Отмечено, что длины связей положительно и отрицательно заряженных димеров близки между собой; в случае тримеров положит. ионы имеют треугольную геометрич. конфигурацию, как и нейтр. молекулы. Для ряда не наблюдавшихся экспериментально систем предсказаны ПТ ионизации с точностью 0,2 эВ. Обсуждены тенденции изменения ПТ ионизации и сродства к электрону в рядах димеров и тримеров.

А. А. Сафонов

Cu^+

Дм 35359

1990

8 Д193. Теоретическое изучение положительных ионов димеров и тримеров металлов группы I B (Cu, Ag и Au). Theoretical study of the positive ions of the dimers and trimers of the group I B metals (Cu, Ag, and Au) / Partridge Harry, Bauschlicher Charles W. (Jr.), Langhoff Stephen R. // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 175, № 5.— С. 531—535.— Англ.

Проведены неэмпирич. расчёты молекулярной структуры положит. ионов двухатомных и трехатомных систем, содержащих атомы металлов группы I B: Cu, Ag и Au. Для Cu использован базис $(1s12p7d4f)/[6s5p3d1f]$. Для Ag и Au использовались релятивистские эффективные остовные потенциалы для представления электронов внутренних оболочек. Самые внешние остовные орбитали $4s(5s)$ и $4p(5p)$ включались явным образом в валентную оболочку Ag(Au). Базисы Ag и Au имели вид $(6s6p4d3f)/[5s4p4d1f]$. Длины связей

75

Δ

М.П.

ср. 1991, №8

положительных двухатомных ионов равны длинам связей в соответствующих анионах. Потенциалы ионизации гомоядерных тримеров существенно меньше, чем атомов или двухатомных молекул, поскольку в тримерах высшая занятая МО связана очень слабо. Нейтральные и положительно заряженные тримеры имеют сопоставимые структуры, как следует из их близких по величине потенциалов ионизации.

Т. Д.



(от 33944)

1990

ИЗ

Усачевский И. М., Тогов А. Ф.

Оптика и спектроскопия,
1990, 68, NS, 1063 - 1067.

Восстановление молекулярных
термов и зависимость момента
перехода от массы ядра
● масса ядра

расстояний по спектрам резонансного колебательного рассеяния.

Лиз

1991

Дудников В.М.,
Московские Т.Ф. и др.

М.П.

Тезисы докладов X Все-
союзного совещания по
квартировой системе,
Казань, 1991, 213

Cu₂

Om 36 125

1991

115: 57628h Bond-energy calculations of copper, silver and copper-silver diatomic clusters with the generalized gradient approximation. Kobayashi, Kinya; Kurita, Noriyuki; Kumahara, Hiroki; Tago, Kazutami (Energy Res. Lab., Hitachi, Ltd., Hitachi, Japan 316). *Phys. Rev. A* 1991, 43(11), 5810-13 (Eng). The bond lengths and bond energies of Cu₂, Ag₂, and CuAg are calc'd. from nonlocal-d.-functional theory with the generalized gradient approxn. (GGA), in order to investigate the validity of GGA to metal mcls. In GGA, an exchange-correlation energy ϵ is approximated by a function of electron d. $\rho(r)$ and its coordinate differences $\partial\rho(r)$. We performed fully self-consistent calcns., considering all electrons; the MOs were expanded by a Slater-type at. basis, and a nonrelativistic approxn. was used. The calc'd. bond energies of Cu₂, Ag₂, and CuAg in GGA are resp. 0.4 eV (15%), 0.34 eV (17%), and 0.38 eV (17%) smaller than those results in LSDA, so that GGA removes about 2/3 of the overestimated value of bond energies.

Do, pacem

⊞ (12)

C.A. 1991, 115, N 6

Ag₂, CuAg

Cu_2

От 36 125

1991

№ 1 Д167. Расчеты энергий связи в Cu_2 , Ag_2 и $CuAg$ в обобщенном градиентном приближении. Bond-energy calculations of Cu_2 , Ag_2 and $CuAg$ with the generalized gradient approximation / Kobayashi K., Kurita N., Kumahara H., Tago K. // Phys. Rev. A.— 1991.— 43, № 11.— С. 5810—5813.— Англ.

В рамках теории функционала нелокальной плотности в обобщенном градиентном приближении (ОГП) рассчитаны длины и энергии связи молекул Cu_2 , Ag_2 и $CuAg$. В ОГП плотность обменно-корреляц. энергии аппроксимируется ф-цией электронной плотности $\rho(r)$ и величинами $\delta\rho(r)$, которые не рассматриваются в приближении локальной спиновой плотности (ПЛСП). Проведены полностью самосогласованные нерелятив. расчеты с учетом всех электронов в слэтеровском базисе АО. Получены значения энергий связи для Cu_2 , Ag_2 и $CuAg$ в ОГП.

М.П.

⊞ (42)

ф. 1992, № 1

Cu_2

От 35874

1991

22 Б1205. Спектры лазерной флуоресценции димеди (Cu_2) с разрешенной вращательной структурой. Rotationally resolved dicopper (Cu_2) laser-induced fluorescence spectra / Page Ralph H., Gudeman Christopher S. // J. Chem. Phys.— 1991.— 94, № 1.— С. 39—51.— Англ.

Измерены спектры лазерного возбуждения ФЛ молекул Cu_2 , получающихся при катодном распылении металла в радиочастотном разрядном источнике заполненном аргоном (0,01—0,1 мм). В спектрах наблюдались переходы $A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, G , $I \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Выполнен анализ колебательно-вращат. структуры переходов. Результаты для состояний X , A , B и G хорошо согласуются с известными данными. Анализ перехода $C \rightarrow X$ показал, что верхнее электронное состояние имеет сим-

тояни

х. 1991, № 22

метрию $P(\Omega=1)$ ($T_e=21866,4$, $\omega_e=221,4$, $\omega_e x_e=1,76$, $B_e=0,1045$, $\alpha_e=9,2 \cdot 10^{-4}$, $D_e=9,5 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$, $R_e=2,26$ А). В случае состояния $J(T_e=37437,7$, $B_e=0,1165$, $\alpha_e=10^{-3}$, $D_e=7,5 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$, $R_e=2,15$ А) отмечены многочисленные возмущения. Исследована кинетика флуоресцентного распада на полосах 0—0 и 1—0 системы $J-X$ и определены времена жизни Cu_2 в состояниях $J(v=0 \text{ и } 1) - 80 \pm 10$ нс. Для переходов $C(v=0-4) \rightarrow X(v'' \leq 9)$ и $J(v'=0,1) \rightarrow X(v'' \leq 3)$ рассчитаны факторы Франка—Кондона (результаты приведены в виде гистограмм). Состояние J наблюдалось ранее в экспериментах по резонансно усиленной многофотонной $(2+1)$ ионизации (как промежуточное состояние) и в фотоэлектронных спектрах. Найденное для него значение R_e подтверждает данные ФЭС, что основное электронное состояние иона Cu_2^+ получается при потере $4s\sigma$ электрона, а возбужденное ионное состояние — при удалении $3d$ электрона. В рамках $3d$ и $4s$ одноэлектронных возбуждений обсуждена природа связи основного и возбужденных состояний молекулы Cu_2 и иона Cu_2^+ .

В. М. Ковба

Cu₂

1991

115: 81211n Spectroscopic study on the crystal growth in gas evaporation: emission and absorption spectra from copper smoke. Saito, Y.; Okazaki, T.; Ohshita, A.; Mihama, K. (Dep. Electr. Eng., Mie Univ., Tsu, Japan 514). *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* 1991, 20(1-4), 403-5 (Eng). Optical emission and absorption spectra from a growth zone in Cu smoke were measured by using a quartz prism spectrograph and a single-grating spectrophotometer. At. lines of Cu, band systems of Cu₂ were obsd. Two new band systems with 0-0 band heads at 252.88 and 238.79 nm were found. The continuous spectra due to Rayleigh scattering by fine particles were also obsd. Variations of d. of various species as a function of vertical position were revealed.

Нотце
некмоуе
неуоуе

C.A. 1991, 115, N 8

Cu_2

1991

Zhang Mingyu, Yu Weizhou, et al.

снруктура

До, пречем

Huaxue Xuebao 1991,
49(2), 105-12.

(сид Cu_n

● $(n=2, 4, 6, 8, 13); \text{III})$

1992

1992

5 Б1117. Система А—Х димера меди, исследованная методом спектроскопии резонансной двухфотонной ионизации. The A—X system of the copper dimer studied by resonant two-photon ionization spectroscopy /Doverstål M., Lindgren B., Sassenberg U., Yu H. //Chem. Phys. Lett. —1992.—192, № 2—3.—С. 283—288.—Англ.

Методом резонансной двухфотонной ионизации получены вращательно-разрешенные спектры молекул $^{63,65}\text{Cu}_2$, связанные с переходом $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (полосы 0—0, 1—0 и 2—0). Димеры меди получались при лазерном испарении металла в импульсную сверхзвуковую струю аргона. Для возбуждения использовался узкополосный ($0,04 \text{ см}^{-1}$) перестраиваемый лазер на красителе. Детектором служил время-пролетный масс-спектрометр. Приведено положение и отнесение линий вращат. структуры полос изотопов.

М.А.

Х. 1994, №5

меров $^{63}\text{Cu}_2$, $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$, $^{65}\text{Cu}_2$. Значения (в см^{-1}) молек.
постоянных $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$: состояние $X^1\Sigma^+ - \omega_e = 266,43$,
 $\omega_e x_e = 1,035$, $B_e = 0,10881$, $\alpha_e = 6,14 \cdot 10^{-4}$; состояние $A^1\Sigma^+ -$
 $T_e = 20430,98$, $\omega_e = 193,11$, $\omega_e x_e = 0,606$, $B_e = 0,1034$, $\alpha_e = 1,38 \cdot$
 $\cdot 10^{-3}$. Приведены также значения D_e , оцененные по ф-ле
Кратцера. Измерены времена жизни отдельных состояний
 Cu_2 : $A^1\Sigma^+(v=0)$ 104 нс, $v=1-82$ нс, $v=2-52$ нс; $B^1\Sigma^+(v=0)$
26,7 нс; $C^1\Pi(v=0)$ 0,97 мкс. В. М. Ковба

Cu₂

1992

117: 35881z The A-X system of the copper dimer studied by resonant two-photon ionization spectroscopy. Doverstaal, M.; Lindgren, B.; Sassenberg, U.; Yu, H. (Phys. Dep., Stockholm Univ., S-113 46 Stockholm, Swed.). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 192(2-3), 283-8 (Eng). Rotational and mass-resolved spectra of the (0, 0), (1, 0) and (2, 0) bands of the A $^1\Sigma_u^+$ -X $^1\Sigma_g^+$ transition of Cu₂ were recorded using the resonant two-photon ionization (R2PI) technique in a cluster beam app. This study was motivated by the anomalous electronic isotope shifts in the A-X and B-X systems proposed by earlier investigators. The existence of such shifts would immediately be revealed using the R2PI technique as the mass resolu. gives spectra of the isotopomers in different mass channels. Lifetime measurements at low pressures (10^{-7} torr) are also possible with this app. and improved results are reported for the A, B and C states.

(A $^1\Sigma_u^+$ -X $^1\Sigma_g^+$)

C.A. 1992, 117, N4

К₁₂

От 37346

1992

1) 7 Б1182. Фурье-спектроскопия испускания димера меди. Fourier transform emission spectroscopy of the copper dimer /Ram R. S., Jarman C. N., Bernath P. F. //J. Mol. Spectrosc. .—1992 .—156 ,№ 2 .—С. 468—486 .—Англ.

Измерены (фурье-спектрометр) спектры испускания молекул $^{63,65}\text{Cu}_2$ в газ. фазе, возбуждаемые в разрядном источнике с полым катодом. Проанализирована вращат. структура полос $2-0$, $1-0$, $0-0$, $0-1$, $0-2$ и $1-3$ перехода $B'\Sigma_u^+ - X'\Sigma_g^+$ $^{63}\text{Cu}_2$ и $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$. Приведены положение и отнесение наблюдаемых линий, значения T_v , B_v , D_v , H_v для отдельных колебат. уровней указанных электронных состояний изотопомеров. Рассчитаны параметры Данхема. Отмечены возмущения в состоянии $B'\Sigma_u^+$. Библ. 51.

В. М. Ковба

М.П.

Х.1995, №7

Cu_2

om. 37 346

1992

118: 13431w Fourier transform emission spectroscopy of the copper dimer. Ram, R. S.; Jarman, C. N.; Bernath, P. F. (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ 85712 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1992, 156(2), 468-86 (Eng). The emission spectrum of gas-phase Cu_2 was obsd. using a Fourier transform spectrometer. The mol. was produced in a Cu hollow cathode lamp operated with a flow of neon gas. The rotational structure of five bands (2-0, 1-0, 0-0, 0-1, 0-2, and 1-3) belonging to the $\text{B}^1\Sigma_u^+ - \text{X}^1\Sigma_g^+$ system of $^{63}\text{Cu}_2$ and ^{65}Cu ^{63}Cu was analyzed, providing improved mol. consts. The equil. mol. consts. for the $\text{X}^1\Sigma_g^+$ state extd. from the obsd. data are $\omega_e = 266.4594(29) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e X_e = 1.0350(16) \text{ cm}^{-1}$, and $r_e = 2.21927(3) \text{ \AA}$, while the corresponding values for the $\text{B}^1\Sigma_u^+$ state are $\omega_e = 246.3170(24) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e X_e = 2.2310(8) \text{ cm}^{-1}$, and $r_e = 2.32811(3) \text{ \AA}$. There is evidence for a systematic global perturbation in the excited $\text{B}^1\Sigma_u^+$ state.

Pyrite cream,
 $\text{B}^1\Sigma_u^+ - \text{X}^1\Sigma_g^+$

C. A. 1993, 118, N2

Cu_2^+

1993

119:34672m First-principles study of the structural and electronic properties of copper clusters. Jackson, Kohlar A. (Dep. Phys., Cent. Michigan Univ., Mt. Pleasant, MI 48859 USA). *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1993, 47(15), 9715-22 (Eng). The structural and electronic properties of small ($n \leq 5$) Cu clusters are detd. from first-principles calcs. based on the local-spin-d. approx., using an all electron, Gaussian-orbital formalism. The computational method includes use of a systematically refined numerical integration mesh, providing extremely accurate local energies and at. forces, and a variational technique for treating accidental degeneracies at the Fermi level. Equil. geometries have been detd. for the neutral clusters for $n \leq 5$, as well as for the Cu_2 and Cu_n anions. The calcd. properties of the dimer and trimer structures are examd. in detail and compared to existing exptl. measurements. The influence of the Cu 3d states on cluster properties is analyzed. There is significant hybridization between the 3d states on cluster properties is analyzed. One effect of this hybridization is a strong bond length preference in the clusters.

структура,
смагання
моп. параметр

(42) $\otimes$



Cu_3^+ , Cu_n^-

$n \leq 5$

C.A. 1993, 119, N4

1993

119

119: 281228t Visible spectra of copper molecule. Uttam, K. N.; Gopal, R.; Joshi, M. M. (Dep. Phys., Allahabad Univ., Allahabad, 211 002 India). *Indian J. Phys.*, B 1993, 67B(4), 329-34 (Eng). The thermal emission spectrum of the Cu_2 mol. was reinvestigated in the visible spectral region $\lambda\lambda$ 4000-6000 Å using a high-temp. graphite tube furnace at a temp. near 2100° in an atm. of Ar. A total of 171 bands were recorded at reciprocal linear dispersions of 7.3 and 3.7 Å/mm and classified into 2 systems viz. A-X and B-X. Out of 171 bands obsd., 100 are new and are nicely explained by the proposed analyses. The anal. is confirmed by the presence of an isotope effect for $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$ and $^{65}\text{Cu}^{63}\text{Cu}$ in the bands of the A-X system.

СРЕКМР
УСНУК АНУ

$\lambda\lambda$ 4000-6000 Å
A-X, B-X (д.п.)
С.А. 1993, 119, N 26

Cu₂

1994

121: 286884e Theoretical study of diatomic and triatomic systems of copper cluster. Liu, Han Xing (Advanced Materials Res. Inst., Wuhan Univ. Technology, Wuhan, Peop. Rep. China 430070). *Chin. Chem. Lett.* 1994, 5(7), 605-8 (Eng). The optimized geometries and the electronic structures of Cu₂ and Cu₃ were studied by DV-X α method. The result shows the bond length of the diat. system is 2.50 Å which has a little difference with the expt. but it is in agreement with other theor. methods such as CI, RESCF. Two nearly-degenerate candidates for the ground state of triat. system are found, and the linear geometry state is slightly more stable than the bent isosceles triangular structure (²B₂). The result is in good agreement with the ESR spectroscopy obtained by Howard. The difference of energy levels of diat. system was calcd. for the measurement of the orbital interactions of the Cu(4s) and Cu(3d). The total densities of the states of triat. system are presented to show the electronic structure varying with angle 2θ .

*Эмпирич.
наблюдения,
неоп. факт*

④ Cu₃

C.A. 1994, 121, v24

1994

Cu₂

7 15 Б121. О вкладе релятивистских эффектов в связывание Cu₂. Note on the contribution of relativity to Cu₂ bonding / Onoe Jun, Nakamatsu Hirohide, Sekine Rika, Mukoyama Takeshi, Adachi Hirohiko, Takeuchi Kazuo // J. Phys. Soc. Jap. .— 1994 .— 63 , № 11 .— С. 3992—3995 .— Англ.

Дискретно-вариационным методом МО X_α-РВ с учетом и без учета релятивистских поправок исследовано электронное строение димера Cu₂. Показано, что учет релятивистских поправок дает исключительно малый вклад в связывающее взаимодействие Cu—Cu. Найдено, что в отличие от большинства ранее изученных случаев, в исследуемой системе учет релятивистских поправок приводит к небольшому ослаблению связывающего взаимодействия в Cu₂.

Е. А. Рыкова

М.П.

Х. 1995, № 15

1994

Cu₂

9

1

Vegire Angeliki,
Alexander M. H., et al.

J. Chem. Phys. 1994.

101, N 3. C. 2577-2591.

(cell.  CuH; III)

u. n.

Cu_2

1995

123: 211872g Optical spectra of metal dimers and trimers in superfluid helium. Persson, J. L.; Hui, Q.; Nakamura, M.; Takami, M. (Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Saitama, Japan 351-01). *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 1995, 52(3), 2011-15 (Eng). Electronic spectra of Ca_2 , Cu_2 , and Ag_3 have been studied in superfluid helium. The Σ - Σ transitions of Ca_2 and Cu_2 show vibrationally resolved absorption and emission bands close to those in free space. The emission has been obsd. only from the lowest vibrational states, reflecting rapid relaxation of the dimer vibration. Vibrational frequencies of the ground electronic states are slightly affected by the liq. Anomalous spacings between the $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ and $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ absorption bands are discussed in terms of the coupling of dimer vibration and bubble bath modes.

M.A.

□ (42) Ca_2 , Ag_3



C.A. 1995, 123, N 16

Cu₂

1996

Romanowski S.,
Bartczak W.M., et al.

Bull. Pol. Akad. Sci.,
Chem. 1996, 44 (2), 123-
135.

(cell. Ni₂; III)

Do, re,
meop.
poczuć

$U_2(x, k)$

1998

March N.H., et al.,

(cur. none) Phys. Chem. Liq. 1998,
36 (4), 207-211

($am \cdot U(x, k)$; Π)

Cu₂

cmp-ra,
zn. cb-ra,
meop. pa rem

☆ (+3)

C. A. 1999,

130, n 2

1998

130: 17407p Structural and electronic properties of small Cu_n clusters using generalized-gradient approximations within density functional theory. Massobrio, Carlo; Pasquarello, Alfredo; Dal Corso, Andrea (Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23, rue de Loess, F-67037 Strasbourg, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1998, 109(16), 6626-6630 (Eng), American Institute of Physics. Neutral and anionic Cu_n clusters (Cu₂, Cu₃, Cu₆ and Cu₇⁻) are studied within d. functional theory via the local d. approxn. (LDA) and the generalized-gradient approxn. (GGA) of Perdew and Wang for exchange and correlation. Three different levels of improvement upon the LDA are considered. In the first level, the GGA correction to the exchange-correlation energy is evaluated using the electronic d. and the at. coordinates obtained in the LDA calcn. In the second level, the electronic d. is obtained self-consistently within the GGA while keeping the LDA structural configurations. In the third level, both electronic d. and ionic positions are obtained fully self-consistently within the GGA. The first level of approxn. is already sufficient to correct the overbinding found in the LDA. With respect to the LDA, the self-consistent GGA enhances the electron charge accumulation around the nuclei by depleting the interat. bonding regions.

U2

Om. 41289

1998

meas.
param

Christoph van Wüllen,

J. Chem. Phys., 1998,
109, N2, 392-399

1999

F: Cu₂

P: 3

133:49188 Potential curve of copper dimer in
ground electronic state. Smi A. D. Mosk.

Gos. Tekh. Univ. im. N. E. Bauman Moscow, Russia
Zh. Fiz. Khim., 73(8), 1404-1410 (Russian)

1999 The ground-state potential curve of Cu₂ was
constructed using the perturbed Morse oscillator
potential for the lower region, the Rydberg-Kl Rees
for the intermediate one, and the van der Waals at
long distances. curve was tested on data on
vibrational energy and rotational consts. cal
unknown consts. of centrifugal distortion.

C.A. 2000, 133.

Cu_2

2000

/ 133: 23960s New optical absorption spectra of Cu_2 molecules produced by the gas evaporation technique. Okazaki, Tsugio; Ando, Yoshinori (Department of Physics, Meijo University, Nagoya, Japan 468-8502). *Mol. Phys.* 2000, 98(7), 447-452 (Eng), Taylor & Francis Ltd. A study was conducted on the optical absorption spectra ranging from 233 to 285 nm, which were taken in a region close to the source of evapn. of Cu, in low-pressure He gas of 100 torr. Eight band systems for Cu_2 dimers designated as system 1 through 8 were identified. The spectroscopic consts. for the band origins were derived as follows: $\nu_{00} = 42,200 \text{ cm}^{-1}$ for system 1, $\nu_{00} = 41,604.74 \text{ cm}^{-1}$ for system 2, $\nu_{00} = 39,606.70 \text{ cm}^{-1}$ for system 3, $\nu_{00} = 38,124.32 \text{ cm}^{-1}$ for system 4, $\nu_{00} = 38,048.65 \text{ cm}^{-1}$ for system 5, $\nu_{00} = 36,834.22 \text{ cm}^{-1}$ for system 6, $\nu_{00} = 36,341.55 \text{ cm}^{-1}$ for system 7 and $\nu_{00} = 36,174.99 \text{ cm}^{-1}$ for system 8. For all cases in which vibrational consts. of the lower state could be detd., the transition originated from the ground state of Cu_2 .

Спектр поглощения
в РЭА.

2330-2850 Å
7. Спектр.

C.A. 2000, 133, 12

Cu_2

2001

Tsuchiya Takashi et al;

теорет.
расчет
м.п., доб
осн. теор.
состав.

J. Chem. Phys. 2001,
115 (10), 4463-72.

(см.  группа Cu; III)

622

[Om. 41452]

2002

Xiaojing Wang et al.,

Therm. g. Mol. Struct. (Theor. Chem),
Comp. Phys., 2002, 579, 221-227.
Chen, 2002, 579, 221-227.

Electronic structures and
spectroscopic properties of

dimers Li_2 , Ag_2 and Au_2
calculated by density
functional theory.

Li₂

(Am 41889)

2003

George Maroulis,

J Phys. Chem. 2003, A107,
6495 - 6499.

Is the hyperpolarizability
of Li₂ negative? A study
on basis set and

Electron Correlation Effects.



М.п., D_o, A_e, I.P.

2003

ОТТИСК 41706

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

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

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

G.L.Gutsev, Ch.W. Bauschlicher

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

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

М.п., D₀, A_e, I.P.

2003

ОТТИСК 41706

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

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

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

G.L.Gutsev, Ch.W. Bauschlicher

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

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