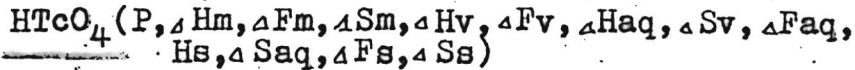
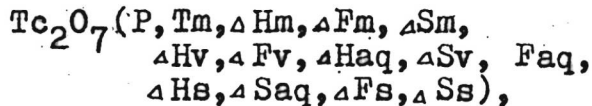


Est/F., RX, 1955, N18, 39700.

1953

VI-384



Smith Wm T., Cobble J.W., Boyd G.E.

J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N23, 5773-76,
Thermodynamic properties of technetium and
rhenium compounds. I. Vapor pressures of
technetium heptoxide, pertechnic acid and
aqueous solutions of pertechnic acid.

W, M, Be.

VII 4.618

~~XXXXXXXXXX~~

1955

HTC O₄ (ΔF°)

Cartledge G.H., Smith W.T.
J. Phys. Chem., 1955, 59, u 10,
1111-1112.

ЕСТЬ ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~
G.H.

Рнел, 1956, u 13,

39172

~~11~~

VII - 5589

1963

HJcD₄ (p-p, H₂O) (K_p)

Rulfs C.L., Hirsch R.F., ~~and~~

Pacer R.A.,

Nature, 1963, 199, 66.



B

1964

Mn, Tc, Re, MO_2 , MO_3 , M_2O_7 , HMO_4^- , KMO_4

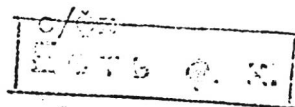
KMF, KMCl_6 , KMGr_6 — Mn, Tc, Re

(ΔH° , S° , ΔG°)

Schnecken K.

Angew. Chemie, 1964, 76, 1, 1-19

Б, МЛ, Ю, Я



$\text{C}(\text{OH})_2$ (d.f.f.)

7

VII 5150

1971

Cartledge G. H.,

J. Electrochem. Soc., 1971, 118, No 2,
231-6 (corr.)

Free energies of formation of
hydrous oxides of technetium
in its lower valencies.

14, B (9)

ecstb opm. 7

CA, 1971, 74, N14, 68534k

ТМ

(OM. 26591)

1987

Langhoff S.R., Pettersson
L.G.M., et al.,

Л.П. Миз-
них Электр.
состояний,
теорет.
расчет.

J. Chem. Phys., 1987,
86, n1, 268-278.

TcH

1987

Langhoff Stephen R.,
Pettersson Lars G. M., et al.

u.n. J. Chem. Phys., 1987,
86, n1, 268-278.

(cu. ● YH; III)

ТсН⁺

1987

4 Б1027. Положительные ионы гидридов металлов первого и второго переходного периода. Positive ions of the first- and second-row transition metal hydrides. Pettersson L. G. M., Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R., Partridge H. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 1, 481—492 (англ.)

Методами конфигурац. взаимодействия и функционала связанных пар с использованием расширенных базисов сгруппированных гауссовых ф-ций рассчитаны спектроскопич. постоянные, дипольные моменты, заселенности d -АО и эффективные заряды атомов в катионах моногидридов $3d$ - и $4d$ -металлов в основном и нек-рых низколежащих возбужденных электронных состояниях. Для катионов гидридов $3d$ -элементов при расчете энергии состояний в рамках теории возмущений учитывались релятивистские эффекты (зависимость массы электрона от скорости и дарвиновское взаимодействие). Для катионов гидридов $4d$ -металлов эти

Do

(н) ⊗

X. 1988, 19, n 4

изучен прилож. мет.

эффекты учитывались в приближении релятивистского эффективного основного Пт. Сделан вывод, что корреляц. поправки для энергий диссоциации D_0 ионов гидридов $4d$ -элементов малы, так что величины D_0 для ионов гидридов $3d$ - и $4d$ -металлов вычислены примерно с одинаковой точностью. Энергия диссоциации D_0 катиона TcH^+ , экспериментально неизвестная, оценена равной 50,7 ккал/моль. И. А. Тополь



TcH⁺

[om. 27787]

1987

Schilling J. B., Goddard

W. A. III, et al.,

meopem.
pacrem

J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, N19, 5565-73.



TcH

1989

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ
СОСТОЯНИЙ, М.А.

/ 111: 204184h Spectroscopic properties and potential energy curves for 27 electronic states technetium monohydride. Wang, Jia Zhen; Balasubramanian, K. (Dep. Chem., Arizona State Univ., Tempe, AZ 85287-1604 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 139(1), 204-21 (Eng). State-averaged complete active space SCF followed by 1st-order CI and multireference singles + doubles CI calcs. were carried out on 27 low-lying electronic state of TcH. In addn. spin-orbit effects on low-lying states are studied. The ground state of TcH is of ${}^7\Sigma^+$ symmetry ($R_e = 1.75$ Å, $\omega = 1633$ cm $^{-1}$, $D_e = 2.6$ eV) with a very low-lying excited state of ${}^5\Sigma^+$ symmetry ($T_e \sim 2619$ cm $^{-1}$). Ten low-lying bound states below 20 000 cm $^{-1}$ were found. Many spectroscopic transitions in the far IR-UV regions are predicted for TcH which are yet to be obsd. The anal. of the wave functions, dipole moments, and Mulliken populations reveal that all the low-lying electronic state of TcH are very ionic (Tc $^+$ H $^-$). The Tc-H bonds in most of the states are composed of spd hybrid bonds of the metal atom. The Tc-H σ bond in the ${}^7\Sigma^+$ ground state is composed of 36% Tc(s), 23% Tc(p), and 41% Tc(d) character while in the ${}^5\Sigma^+$ state, the σ bond is made of 50% Tc(s), 3% Tc(p), and 47% Tc(d).



C.A. 1989, 111, N22

TcH

1989

4 Д86. Спектроскопические свойства и кривые потенциальной энергии 27 электронных состояний TcH. Spectroscopic properties and potential energy curves for 27 electronic states of TcH / Wang Jia-Zhen, Balasubramanian K. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 138, № 1.— С. 204—221.— Англ.

Многоконфигурационным методом ССП в варианте полного пространства активных орбиталей с усреднением по нескольким состояниям и методом КВ с учетом всех одно- и двухкратно возбужденных конфигураций из набора исходных рассчитаны 27 низколежащих электронных состояний молекулы TcH. Для нижних состояний проведен анализ влияния эффектов спин-орбитального взаимодействия. Основным электронным состоянием TcH является состояние ${}^7\Sigma^+(R_e=1,75 \text{ \AA}, \omega_e=1633 \text{ см}^{-1}, D_e=2,6 \text{ эВ})$, низшее возбужденное — ${}^5\Sigma^+(T=2619 \text{ см}^{-1})$. В диапазоне энергий 20 000 см было найдено 10 электронных состояний. Анализ ф-ций дипольных моментов и заселенностей по Малликену показал, что все низколежащие состояния TcH являются высокоионными.

С. А. Богданова

М.А.

ср. 1990, № 4

TcH₂

PM 33 537

1989

№ 16 Б1146. Поверхности потенциальной энергии для реакций Tc+H₂ и Ru+H₂. Potential energy surfaces for Tc+H₂ and Ru+H₂ reactions / Balasubramanian K., Wang J. Z. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 12.— С. 7761—7771.— Англ.

Многоконфигурационным методом ССП в полном активном пространстве орбиталей и методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех одно и двукратных возбуждений относительно нескольких исходных конфигураций рассчитаны ПВ потенциальной энергии для 12-ти электронных состояний TcH₂ (I) и RuH₂ (II). Для Tc и Ru использованы релятивистские псевдопотенциалы, для валентных электронов использован базис (3s3p3d1f). Для водорода использован базис (5s/3s), дополненный поляризац. р ф-циями. По результатам расчета барьер р-ции внедрения атома Tc в молекулу H₂ в основном ⁶S состоянии составляет 40 ккал/моль, для атома Ru в основном ⁵F состоянии этот барьер составляет только 8 ккал/моль. В основном ⁶Σ_g⁺ состоянии I обладает

М.Н.

(H) X

X. 1990, N 16

линейной структурой и на 18 ккал/моль более устойчив, чем $\text{Tc} (^6S) + \text{H}_2$. Основным состоянием II является 3A_2 с равновесной угловой структурой. Состояние 3A_2 почти вырождено с 3B_1 . В состоянии 3A_2 II на 35 ккал/моль более устойчив, чем $\text{Ru} (^5F) + \text{H}_2$. Внедрение в молекулу H_2 атомов Tc и Ru в низкоспиновых возбужденных состояниях не требует преодоления потенциального барьера. Атом Tc в возбужденном 6D состоянии реагирует с H_2 с образованием слабо связанного комплекса $\text{Tc}-\text{H}_2$.

Н. В. Харчевникова



TcH

1989

10 Б1021. Спектральные характеристики и кривые потенциальной энергии 27 электронных состояний TcH. Spectroscopic properties and potential energy curves for 27 electronic states of TcH / Wang J.-Z., Balasubramanian K. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 138, № 1.— С. 204—211.— Англ.

Теоретически рассчитана энергия 27 низколежащих ($\nu < 30\,000\text{ см}^{-1}$) электронных состояний TcH (I). Расчеты проводили методом ССП в полном активном пространстве. Оценивали вклад спин-орбитальных взаимодействий. Показано, что основным состоянием I является состояние типа $^7\Sigma^+$, а 1-ым возбужденным состоянием — состояние типа $^5\Sigma^+$. Отмечено, что низколежащие электронные состояния I являются ионными (типа Tc^+H^-), а для связей Tc—H характерна *spd*-гибридизация. Рассчитаны электронные спектры поглощения I в УФ и видимой области. А. В. Бобров

М.А.

X. 1990, N 10.

TcH

[om. 35966].

1990

Balasubramanian K.,

u.n. J. Chem. Phys. 1990, 93,
N 11, 8061-8072.

The low-lying states of the second row transition metal

hydrides ($YM-CdM$).

TcH_2^+

000 34728

1990

6 Б1155. Поверхности потенциальной энергии для реакции $Tc^+ + H_2$ и $Ru^+ + H_2$. Potential-energy surfaces for $Tc^+ + H_2$ and $Ru^+ + H_2$ reactions / Das Kalyan K., Balasubramanian K. // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 11.— С. 6697—6709.— Англ.

М.П.

Многоконфигурационными методами с использованием релятивистского основного ПТ и базисов типа $[3s3p3d1f]$ для тяжелого элемента рассчитаны фрагменты ПВ потенциальной энергии симметрии C_{2v} для ряда электронных состояний катионов TcH_2^+ и RuH_2^+ . На основании найденных зависимостей энергии от угла θ (НМН) и корреляц. соотношений сделаны заключения о р-ционной способности ионов металла в той или иной электронной конфигурации по отношению к молекулам H_2 . Основное состояние $Tc^+(a^7S, d^5S^1)$ коррелирует с несвязанным состоянием $TcH_2^+ {}^7A_1$, тогда как с низшим связанным состоянием $TcH_2^+ ({}^5B_2, R_e)$ ($Tc-H) = 1,59 \text{ \AA}$, $\theta_e = 49,5^\circ$) коррелирует первое возбужденное состояние $Tc^+ a^5Dd^6$. Напротив, основное

1274

X. 1991, № 6

RuH_2^+

состояние $\text{Ru}^+(a^4F, d^6)$ коррелирует со связанным основным состоянием RuH_2^+ (4A_2 , $R_e(\text{Ru}-\text{H})=1,68 \text{ \AA}$, $\theta_e=29,2^\circ$). Энергии диссоциации трехатомных ионов MH_2^+ на M^++H_2 в низших связанных состояниях оценены в 22,4 и 21,2 ккал/моль для TcH_2^+ и RuH_2^+ соотв., а адиабатич. ПТ ионизации TcH_2 и RuH_2 — в 7,41 и 6,63 эВ.

А. В. Немухин

1994

F: TcHI

P: 3

6Б146. Смешанные трехатомные молекулы гидрид-галогенидов переходных металлов второго переходного ряда. 2nd Row transition metal mixed hydride

halide triatomic molecules / Siegbahn P. E. M. // Theor. chim. acta. - 1994. - 88, N 6. - С. 413-424. - Англ.

PMX 1997

TcH₂

1994

Siegbahn Per E. M.

сшабачевн.

и сшржкш.,

тшор. расчѣт

Theor. Chim. Acta

1994, 87(6),

441-52.



(сеш. YH₂; III)