

Tl₂

Fla

Hamada M.

1931

Nature 127, 555.

Молекулярные спектры

Zn_2 , Cd_2 , Hg_2 Hg_2 Fla .

Вейс VI, 95.

Th₂

Drowart Y.,
Konig R.E.

1957

125

Do

J. Phys. Chem., 61, N7, 980

Масс-спектрометрическое
определение энергии
диссоциации.

X

~~Ga₂~~
Tl₂

BP-V-5434; (BP-3372-V) 1968

5 Б111. Электронные спектры молекул Ga₂, In₂ и Tl₂, Ginter Dorothy S., Ginter Marshall L., Innes K. Keith. Electronic spectra of the Ga₂, In₂, and Tl₂ molecules. «J. Phys. Chem.», 1965, 69, № 7, 2480—2483 (англ.)

(см Ga₂, III)

x. 1967.5

(X)

TL₂

[A-424]

1965

Siegel B.

(Do)

Quart. Revs. London
chem. Soc., 1965, 19,

N2, 77-99

Тл₂

Мартьянчев Г. И.

1970

исфх,

44, N2, 325

оценка

До

(Cell. Fe₂) III

Tl₂

1971

Mueller H.

Do

Z. Phys. Chem., 1971, 248,
152-60.

● (Cu SC₂)_i III

Te_2^+

1973.

Базаратын Н.В.

Цыпин М.К.; Никитин О.Т.

(ГДО)

"Теплориз. выс. темпер."

1973, II, №3, 661-64.

(метод. Эл. ур.)

(см. Te_2O ; III)

TE-TE

OTT 4824

1975

Kerr J. A., et al

(Do)

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

TL₂

Оммуен 7956

1979

Harris J; et al.

сметроен.

инст.

устройство

теории

связи

J. Chem. Phys; 1979,

70 (2), 830-41

TL₂

over which 8901

1979

Chlor. No. 4

Ohwada K.
Spectrochim. acta,
1979, A35, 1353-57.

TL₂

Lammchen 9033 |

1979

Pitzer K.S.

kl. mex.
fact.

Accounts Chem. Res.
1979, 12 (8), 241-46

Relativistic effects on
chemical ● properties.

Tl₂

Оттиск 10937

1980

да).

9 Б730. Энергия диссоциации молекулы Tl₂ (газ).
Balducci Giovanni, Piacente Vincenzo.
Dissociation energy of the Tl₂(g) molecule. «J. Chem.
Soc. Chem. Commun.», 1980, № 24, 1287—1288 (англ.)

С помощью масс-спектрометра, оборудованного эффузионной ячейкой Кнудсена в интервале т-р 1127—1200 К исследованы газофазные р-ции Tl₂=2 Tl (1), Tl₂+Sb=Tl+TlSb (2) и Tl₂+Sb₂=2TlSb (3). По 3-му закону определены ΔH°₀ этих р-ций. Функции свободной энергии для Tl₂ рассчитаны по молек. постоянным $r=2,76 \text{ \AA}$, $w_e=136 \text{ см}^{-1}$, $g=1$. С использованием известных термодим. величин из ΔH р-ций (1)—(3) получено значение энергии диссоциации Tl₂: $15,5 \pm \pm 4 \text{ ккал/моль}$. Измерен Пт ионизации Tl₂: $6,5 \pm 0,5 \text{ эВ}$.

В. В. Чепик

(+1) 

X. 1981 л 9

Tl₂

Оттиск 10937 1980

(90)

5 Д97. Энергия диссоциации молекулы Tl₂ в газовой фазе. Dissociation energy of the Tl₂(g) molecule. Balducci Giovanni, Piacente Vincenzo. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1980, № 24, 1287—1288 (англ.)

Масс-спектрометрич. способом изучены равновесия в газовой фазе: $\text{Tl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Tl}$; $\text{Tl}_2 + \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{SbTl}$ и $\text{Tl}_2 + \text{Sb}_2 \rightleftharpoons 2\text{TlSb}$, осуществленные в высокотемпературной ячейке Кнудсена. Получен потенциал ионизации ($6,5 \pm 0,5$ эв) и энергия диссоциации $D_0^\circ = 14,5 \pm 4$ ккал/моль молекулы Tl₂. Г. А.

Ф. 1981 N 5

Comstock 10937 1980

Tl₂ (2)

✓ 94: 127693z Dissociation energy of the thallium(g) molecule. Balducci, Giovanni; Piacente, Vincenzo (Inst. Chim. Fis., Univ. Roma, 00185 Rome, Italy). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, (24), 1287-8 (Eng). The Tl₂(g) mol. was identified by Knudsen cell mass spectrometry and its dissoen. energy was measured from a study of the dissoen. of Tl₂(g) and its reaction with Sb(g) and Sb₂(g) at 1127-1200 K. The av. value of 14.5 kcal/mol found for the dissoen. energy agrees with estd. values.

(88)

C.A. 1981 94 N16

Tl_2

Tl_2^+

Оттиск 11457

1981

9 Д113. Электронная структура и кривые диссоциации основного состояния Tl_2 и Tl_2^+ , рассчитанные методом релятивистского эффективного потенциала. Electronic structure and dissociation curves for the ground states of Tl_2 and Tl_2^+ from relativistic effective potential calculations. Christiansen Phillip A., Pitzer Kenneth S. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 2, 1162—1165 (англ.)

В приближении ССП с учетом спин-орбитального взаимодействия и с использованием релятив. эффек-

тивного потенциала, построенного на основе атомных волн. ф-ций Дирака—Фока (подробнее см. РЖФиз, 1981, 2Д112), рассчитаны потенц. кривые состояний O_u^- , O_g^+ и 1_u молекулы Tl_2 и состояний $1/2_u$ и $1/2_g$ молекулярного иона Tl_2^+ . Найдено, что все рассчитанные потенц. кривые Tl_2 описывают слабосвязанные диссоциирующие состояния. Расчет этих состояний без учета спин-орбитального взаимодействия, но с сохранением остальных релятив. эффектов приводит к несколько большим значениям глубины потенц. ям. В связи с этим делается вывод о том, что слабая связь в

исл. макс.
релятив.
Э.С. эффект.
кривые
диссоц.
потенц. ям.
Ф. 1981/19

Tl_2 объясняется именно спин-орбитальным взаимодействием. Молекулярный ион Tl_2^+ более стабилен. Энергия диссоциации и равновесное межъядерное расстояние составляют соответственно 0,58 эв и 3,84 Å для состояния $1/2_g$ и 0,06 эв и 3,50 Å для состояния $1/2_u$.

А. В. Гольцов

отпуск 11457

1981

 Tl_2
 Tl_2^+

18.Б50. Электронное строение и кривые диссоциации для основных состояний Tl_2 и Tl_2^+ , рассчитанные

релятивистским методом эффективного потенциала. Christiansen Phillip A., Pitzer Kenneth S. Electronic structure and dissociation curves for the ground states of Tl_2 and Tl_2^+ from relativistic effective potential calculations. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 2, 1162—1165 (англ.)

Эл. строение
и кривые
диссоц.

Релятивистским методом эффективного потенциала (РМЭП) в рамках схемы $\omega-\omega$ -связи («J. Chem. Phys.», 1980, 73, 5148) рассчитаны потенциальные кривые и электронное строение низших электронных состояний молекулы Tl_2 и иона Tl_2^+ . В РМЭП наиболее важные релятивистские эффекты, определяемые уравнением Дирака, учитывались введением эффективного P_t , вычисленного с использованием атомных волновых функций приближения Дирака—Фока. Из результатов расчетов следует, что основным состоянием Tl_2^+ является $1/2_g$. Равновесное межъядерное расстояние R_e и энергия диссоциации D_e для этого состояния составили 3,84 А и 0,58 эВ соотв. Основным состоянием Tl_2 как следует из расчетов, является O_u^- . Состояния

Ж 1981 N18

O_g^+ и 1_u , диссоциирующие на нейтр. атомы, по энергии лежат вблизи состояния O_u^- . Потенциальные кривые состояний O_u^- , O_g^+ и 1_u являются отталкивательными до значений $R \approx 3,5 \text{ \AA}$ весьма пологими при больших значениях МР. Вблизи значения $R \approx 3,5 \text{ \AA}$ потенциальная кривая состояния O_u^- имеет слабый минимум. Точные значения D_e и R_e в основном состоянии Tl_2 в рамках используемого приближения не м. б. установлены, однако сделан вывод, что Tl_2 является слабо связанной молекулой, а малое значение D_e определяется большой величиной спин-орбитального расщепления между $6p_{1/2}$ - и $6p_{3/2}$ -спинорами таллия. И. А. Тополь

Ommuck 11457 1981

Tl_2
 Tl_2^+

✓ 94: 127706r Electronic structure and dissociation curves for the ground states of diatomic thallium and diatomic thallium(1+) ion from relativistic effective potential calculations. Christiansen, Phillip A.; Pitzer, Kenneth S. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, CA 94720 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 74(2), 1162-5 (Eng). The dissociation curves for the ground states of Tl_2 and Tl_2^+ were calculated by a generalization of the mol. relativistic ω - ω coupling formalism of Y. Lee et al. (1980). Relativistic effects, as represented by the Dirac equation, were introduced by using effective potentials generated from atomic Dirac-Fock wave functions with a generalization of the improved effective-potential formulation of C. et al. (1979). The ground state of Tl_2^+ is $1/2_g$ with computed D_e and R_e values of 0.58 eV and 3.84 Å, resp. For Tl_2 , the ground state is 0_u but the 0_g^+ and the 1_u states are only slightly higher in energy; the potential curves for these states are repulsive to ~ 3.5 Å and then essentially flat beyond that radius. Although corrections for correlation will increase D_e somewhat, Tl_2 is only weakly bound in any of these states that dissociate to normal atoms. The cause is undoubtedly related to the large spin-orbit splitting between the $6p_{1/2}$ and $6p_{3/2}$ Tl spinors.

De; Re.
kb. aux.
facts

C.A. 1981.94N16

TL_2

[ommu 11520] 1981.

fract. log.
coem. no. 11520

Hafner P, et al.
Chem. Phys. Lett;
1981, 80 (2), 311-315

TL₂

1982

Frank F., Schulze W.,
et al.

2. Raman Spectrosc.: Linear
Vi, et al. and Nonlinear Proc. 8th
Int. Conf. Bordeaux, 6-11
Sept, 1982, Chichester e. a.,
1982, 657-658.
(see. Li₂; III)

Fl₂

Om. 18459

1982

расчет
кривых и
поверхн.
потенци-
альной,
Do, Di,
ab initio
расчет.

Pitzer K. S.,
Int. J. Quantum Chem., 1984,
25, n1: Proc. Symp. Relativ.
Eff. Quantum Chem., Abo,
June 21-23, 1982, 131-148.

TL₂

1982

Pitzer Kenneth S.

Int. J. Quantum Chem.,
1984, 25, n1: Proc. Symp.
Relativ. Eff. Quantum
Chem., Abo, June 21-23,
1982, 131-148.

(Cor. Aug., III)

M. n.

Tl_2^+

1982

Pitzer Kenneth S.
Int. J. Quantum Chem.,
M.P.; 1984, 25, N 1: Proc. Symp.
Relativ. Eff. Quantum
Chem., ● A60, June 21-23,
1982, 131-148. (see A42; III)

Tl₂

1983

(99:146454s Dissociation curves for nine low lying states of diatomic thallium from REP CI calculations. Christiansen, P. A. (Dep. Chem., Clarkson Coll. Technol., Potsdam, NY 13676 USA). *J. Chem. Phys.* 1983, 79(6), 2928-31 (Eng). Dissocn. potential-energy curves for 9 low lying states of Tl₂ were calcd. by using the relativistic-effective-potential (REP) and CI techniques. The mol. ground state is 0_u^- with a dissocn. energy of 0.16 eV. The 0_g^+ and 1_u states are ~ 0.1 eV higher in energy. The computed vibrational frequencies for these states are well below values from the Tl₂ thermal emission spectrum. The discrepancy between the present bond energy and the value (0.63 eV) given recent mass-spectrometric work is due, in part, to the use of inappropriate mol. parameters in the mass-spectrometric anal.

Кривые дис-
социации
для 9 низов.
электрон-
состояний,
теор. расч.

C.A. 1983, 99, N 18

Tl₂

19978

1983

3 Д43. Кривые диссоциации для девяти низколежащих состояний Tl₂ согласно расчетам методом РЭП—КВ. Dissociation curves for nine low lying states of Tl₂ from REP CI calculations. Christiansen P. A. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 6, 2928—2931 (англ.)

Кривые потенц. энергии девяти низколежащих электронных состояний молекулы Tl₂ рассчитаны методом релятивистского эффективного потенциала (РЭП) в базе валентных орбиталей слэтеровского типа [2s2p2d]. Корреляционные эффекты учтены в рамках многоссылочного метода взаимодействия конфигураций (КВ), построенных из канонич. решений ур-ний ССП. Установлено, что основным является состояние O_u⁻, характеризующееся энергией диссоциации 0,16 эВ, длиной связи 3,54 Å и колебательной постоянной 39 см⁻¹. Еще более слабо связаны два нижних возбужденных состояния 1_u и O_g⁺. Непрочность связи объяснена тем, что интенсивное спин-орбитальное взаимодействие придает разрыхляющий характер всем молекулярным спи-

расчет М.П.,

ε_i, D₀, крив.

Потенц. энергии

ср. 1984, 18, 43

норам, формируемым из спиноров основных состояний /атомов. Из исследованных состояний только состояние O_u^+ , лежащее на 0,36 эВ выше основного, имеет значительную энергию связи (0,8 эВ) относительно своего диссоциационного предела $Tl(^2P_{1/2}) + Tl(^2P_{3/2})$. Результаты расчетов исключают возможность общепринятого отождествления экспериментально наблюдаемого состояния с колебательной постоянной 136 см^{-1} с основным состоянием. Отмечено, что увеличение межъядерного расстояния сопровождается переходом от $\Lambda-S$ к $\omega-\omega$ -схеме связи угловых моментов. А. В. Зайцевский



Pl₂

[Um. 17381]

1983

Раман.
спектр
в
лампе

Frober F. W.,
Schulze W., et al.,
Chem. Phys. Lett,
1983, 99, N5-6, 500-
-502.

TL_2

1983

Kneipp K., Hinzmann G.,
et al.

спектр
в

Chem. Phys. Lett.

лабиринте,
м.п., D₀;

1983, 99(5-6), 500-2



(ссыл. Газ; III)

Tl_2

1983

Pilzer K. S.

Tl_2^+

Relativistic Eff. Atoms, Mol.,

Pacrim

and Solids. Proc. NATO

ser. R.

Adv. Study Inst., Vancouver,
10-21 Aug., 1981. New

York; London, 1983, 403-

-420. (cm. F_2 ; III)

Tl_2

1983

) 4 Б1045. Потенциальные кривые для девяти низколежащих состояний Tl_2 , рассчитанные методом РЭП — КВ. Dissociation curves for nine low lying states of Tl_2 from REP CI calculations. Shristiansen P. A. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 6, 2928—2931 (англ.)

В приближении релятивистского эффективного потенциала (РЭП) с базисом валентных орбиталей слэтеровского типа $[2s2p2d]$ рассчитаны потенциальные кривые девяти низколежащих электронных состояний молекулы Tl_2 . Корреляц. эффекты учтены в рамках метода конфигурац. взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями в базисе канонич. орбиталей, рассчитанных методом ССП. Установлено, что основным состоянием Tl_2 является состояние O_u^- с энергией диссоциации $D_e=0,16$ эВ, $R_e=3,54$ А и $\omega_e=39$ см $^{-1}$. Два ниж-

м.п., Яо;

Х. 1984, 19, № 4

них возбужденных состояния 1_u и O_g^+ являются еще более слабо связанными. Такая слабая связь наиболее низколежащих состояний объяснена сильным спин-орбит. взаимодействием, обуславливающим разрыхляющий характер молек. спиноров, образованных из спиноров основного состояния атомов Tl. Из всех исследованных состояний только состояние O_u^+ , лежащее на 0,36 эВ выше основного, имеет значит. энергию диссоциации (0,8 эВ) на $Tl(^2P_{1/2}) + Tl(^2P_{3/2})$. Сделан вывод, что частота колебаний к основному состоянию молекулы, не может быть отнесена ни к одному из исследованных состояний.

И. А. Тополь

Tl_2^+

1984

Pitzer Kenneth S.

Int. J. Quantum Chem.,
1984, 25, n1: Proc. Symp.
Relativ. Eff. Quantum
Chem., A60, June 21-23,
1982, 131-148.

seemog
pacrema
v. 12.

($cr. Au_2$; III)

Tl₂

1984

Pitzer Kenneth S.

Int. J. Quantum Chem.,
1984, 25, n1: Proc. Symp.

memog Relativ. Eff. Quantum
pacerna Chem., A60, June 21-23,
et. n. 1982, 131-148.

(cor. Aug₂; III)

Tl₂

1985

22 Б4342. Оптогальваническая спектроскопия двухфотонной диссоциации Tl₂ при 532 нм с образованием большой инверсии заселенностей между состояниями Tl(7²S_{1/2}) и Tl(6²P_{3/2}). Optogalvanic spectroscopy of two-photon dissociation of Tl₂ at 532 nm producing large population inversion between Tl(7²S_{1/2}) and (6²P_{3/2}) states. Naqvi Athar S. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 5, 2217—2222 (англ.)

спектр

Пары Tl₂ в кювете, нагретой до 700 К, подвергали диссоциации под действием импульсного света 532 нм 2-й гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом путем двухфотонного возбуждения Tl₂ из основного состояния 0_u^- в отталкиват. состояние, связанное с атомными состояниями Tl(7²S) + Tl(6²P_{1/2}). Относит. заселенности состояний атомных продуктов зондировали при помощи перестраиваемого лазера на красителе в области 4520—5020 А, к-рый при двухфотонном поглощении возбуждал их в известные атомные ридбергов-

Х. 1986, 19, N 22

ские состояния с послед. детектированием ионов, возникающих при столкновит. ионизации этих ридберговских состояний. Показано, что в перв. процессе фотодиссоциации атомы $Tl(6^2P_{3/2})$ не образуются вообще, т. е. в этом процессе достигается 100%-ная инверсия заселенностей состояний $Tl(7^2S_{1/2})$ и $Tl(6^2P_{3/2})$. Образование $Tl(6^2P_{3/2})$ возможно лишь в послед. втор. процессах. Показано, что фотодиссоциативный переход обусловлен преддиссоциацией верхнего связанного состояния, к-рое пересекается с отталкиват. состоянием, коррелирующим с $Tl(7^2S_{1/2})$ в области больших межъядерных расстояний.

В. Е. Скурат



[OM. 33584] 1990

Pl_2
 Pl_2^+

Balasubramanian K.,

Chem. Rev. 1990, 90, N1,
93-167.

номемц.
кривые,
и.н.

spectroscopic constants
and Potential Energy

Curves of ● Heavy p-Block

Dimers and Trimers.

Tl₂

DM 38281

1995

124: 70254p Electronic spectrum of Tl₂. Stangassinger, A.; Bondybey, V. E. (TU Muenchen, Institut fuer Physikalische und Theoretische Chemie, 85747 Garching, Germany). *J. Chem. Phys.* 1995, 103(24), 10804-05 (Eng). The first fairly unambiguous observations of the Tl₂ electronic spectrum are reported. The use of low current, self-igniting discharge sputtering resulted in the observation of at least two electronic transitions of Tl₂ and their possible assignment and origin are discussed.

(M. Creekmp)

C. A. 1996, 124, N 6

Tl₂

1997

126: 297865d All-electron X_α self-consistent-field calculations of relativistic effects in the molecular properties of Tl_2 , Pb_2 , and Bi_2 molecules. Bastug, T.; Rashid, K.; Sepp, W.-D.; Kolb, D.; Fricke, B. (Fachbereich Physik, Universitaet Kassel, D-34109 Kassel, Germany). *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 1997, 55(3), 1760-1764 (Eng), American Physical Society. Relativistic effects in the binding energy, the bond length, and vibrational frequencies of ground-state potential-energy curves are investigated for Tl_2 , Pb_2 , and Bi_2 by performing relativistic and nonrelativistic all-electron Dirac-Fock-Slater X_α calcns. Wave functions from numerical solns. of Dirac(Hartree)-Fock-Slater equations for atoms are taken as basis sets. A variationally consistent approxn. for the direct Coulomb potential has been used for efficiently obtaining accurate potential energy curves. Our calcns. confirm that the spin-orbit effect weakens the binding of the 6p-element mols. Tl_2 , Pb_2 , and Bi_2 .

моп. па ерм
 же нн
 иау, we,
 2e

(12) 



C. A. 1997, 126, N 22

Tl₂

1998

130: 86369q Low-lying states of Tl₂ calculated by the configuration interaction methods based upon relativistic effective core potentials and two-component spinors. Kim, Myeong Cheol; Lee, Hyo-Sug; Lee, Yoon Sup; Lee, Sang Yeon (Department of Chemistry and Center for Molecular Science, KAIST, Taejeon, 305-701 S. Korea). *J. Chem. Phys.* 1998, 109(21), 9384-9390 (Eng), American Institute of Physics. We have modified a Dirac-Fock program package, MOLFDIR [L. Visscher et al., *Comput. Phys. Commun.* 81, 120 (1994)], to perform two-component mol. spinor calcs. based upon the relativistic effective core potentials (REPs) incorporating effective spin-orbit operators. The modified MOLFDIR can be used to perform two-component REP calcs. instead of four-component all-electron calcs. at various levels of theory including the CI level. As a test case for the multireference CI methods, the low-lying states of Tl₂ are calcd. with the two-component CI method and the more conventional spin-orbit CI method. Results indicate that the two-component method has some advantages in describing the ground state of Tl₂ while excited states are similarly described by both methods.

Kim Myeong Cheol
Jae Kwon Park
CO Chemist.

C. A. 1999, 130, 27

F: Tl2

P: 3

2000

133:35464 On the ground-state spectroscopic constants of Tl2. Han, Young-Kyu; Hirao, Kimihiko

Graduate School of Engineerng, Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo Hongo, Tokyo 113-8656, Japan J. Chem. Phys., 112(21), 9353-9355 (English) 2000, 11

The ground-state R_e , ω_e , and D_e of Tl2 are evaluated using the multireference Kramers' restricted CI method with relativistic effective core potential and

C.A. 2000

spin-orbit operators. The best computed (estd.) values are 3.11 (3.05) Å, 75(79) cm⁻¹, and 0.34 (0.38) eV. These results are in accordance with the Raman exptl. data of 3.0 Å, 78 cm⁻¹, and 0.43 $\pm$ 0.04 eV(D0) for Re, ω_e , and De, resp. The relevant treatment for nondynamic correlations is necessary to obtain reliable spectroscopic consts., although the spin-orbit operators are introduced from the Hartree-Fock stage.

MH, M₂

10m 41433

Tr₂ d002

M = Tr, E113,
Bi, E115

Wenjian Li et al.,

спектроск
построит.
J. Chem. Phys., 2002,
116, N 9, 3626 - 3634.