

ScH

Сакн, Сак, Сснн, Ссн, Тикн, Тин, Vнн, 1934
Vн, Сснн, Ссн, Микн, Мин, Кснн, Ксн,
Сокн, Сок, Никн, Нин, Сснн, Ссн (Do)
7 9 6 (в.мер. пары)

Засула В.А. Ров А.М., VII 5342

Террор. Желер. Умил, 1934, 7(1), 8-14

Равот Коммиссар Воротова с издана-
ми извора изредного извода рашн-
решеве изводом Юоккаа
10 28 СД 1944 5(4), 243884

Гидриды переходных металлов.

1982

ScH

19 Б26. О межатомных расстояниях в двухатомных гидридах. М а с т р ю к о в В. С. «Ж. структур. химии», 1972, 13, № 3, 379—383

Графическим способом оценены межатомные расстояния в 23 двухатомных молекулах гидридов элементов больших периодов. Наиболее надежны оценки для гидридов переходных элементов. Резюме

Уе

(См. ориг.)

X. 1982. 19

(+10)

✓

ScH

TiH

VH

FeH

SeH

AsH

YH

ZrH

NbH

MoH

TcH

ScH
ScD

ammuck 4641

1973

(u, h)

77638g Diatomic hydride and deuteride spectra of the second row transition metals. Smith, R. E. (Dep. Chem. Eng. Chem. Technol., Imperial Coll., London, Engl.). *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 1973, 332(1588), 113-27 (Eng). Diatomic hydride and deuteride spectra of all the 2nd row transition metals were studied in absorption between 290 and 700 nm behind reflected shock waves. The 1st known spectra of ScH, ScD, VH, and VD were identified, together with new spectra due to CoH, CoD, NiH, and NiD. Some new bands of CoD and NiD showed that an electronic isotope shift exists in NiD. The effect of such a shift on the detn. of vibrational consts. is discussed.

C. A. 1973.78. N12

(+3)

ScH
ScD

16 Б148. Спектры двухатомных гидридов и дейтеридов металлов первого переходного периода. Smith R. E. Diatomic hydride and deuteride spectra of the second row transition metals. «Proc. Roy. Soc. London», 1973, A332, № 1588, 113—127 (англ.)

Получены спектры поглощения двухатомных гидридов и дейтеридов Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni в области 290—700 нм. Исследуемые молекулы получали в отраженной ударной волне в смеси Ag с H_2 или D_2 , в присутствии соотв-щего окисла. Спектры ScH, ScD, VH и VD идентифицированы впервые. Однако они диффузные, причем наблюдались лишь полосы секвенции 0—0. Получены также новые полосы CoH, CoD, NiH, NiD и проведен анализ их колебательной и вращательной структуры. Сравниваются варианты отнесения комбинирующих состояний к случаям связи «а» и «с» по Гунду. В спектре NiD обнаружен электронный изотопный сдвиг. Обсуждается его влияние на вычисление колебательных постоянных.

Д. И. Катаев

(м.п.)

+8



X. 1973. № 16

ScH

7 Д435. Спектры двухатомных гидридов и дейтеридов переходных металлов второго ряда. Smith R. E. Diatomic hydride and deuteride spectra of the second row transition metals. «Proc. Roy. Soc. London», 1973, A332, № 1588, 113—127 (англ.)

Ранее известные спектры ScH, ScD, VH и VD сравниваются с вновь полученными спектрами CoH, CoD, NiH и NiD. Проанализированы некоторые новые полосы CoD и NiD и установлен электронный изотопный сдвиг у NiD. Оценивается его влияние на определение колебательных постоянных. Для получения спектров использовалась ударная труба, температурный интервал составлял 3000—4000° К. Различные металлич. порошки (напр., порошок ScO) нагревались ударной волной в среде водород—аргон или дейтерий—аргон. Спектры изучались в отраженной волне при дисперсии около 0,2 нм/мм в первом порядке. Приводятся предположительные мультиплетности для основных состояний ScH, TiH, VH, CrH, MnH, FeH, CoH, NiH. Библ. 22.
Б. Н. Чув

спектры

1973

оттиски 4641

Ф. 1973 № 7

(+8) ☒

ScH

5 Б30. О низколежащих электронных состояниях ScH. Scott P. R., Richards W. G. On the lowlying electronic states of ScH. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1974, 7, № 13, 1679—1682 (англ.)

1974

Методом Хартри—Фока для открытых оболочек проведен расчет основного и низших для разных типов симметрии состояний ScH. Базис включал двухэкспоненциальные функции Клемента для Sc с добавлением двух 4p- и одной 4f-орбиталей σ - и π -типа (всего 17 σ -, 18 π - и 4 δ -орбиталей) и 1s-, 2s-, 2p- и 3d-функции для H (5 σ - и 4 π -орбитали). В этом базисе энергия основного состояния Sc на 0,0134 ат. ед. выше хартри-фокковского предела. Рассчитано 8 состояний ($1^3\Delta$, $1^3\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $3\Sigma^-$ и 3Φ) при 5 межъядерных расстояниях, после чего методом Тодда для каждого из них получены значения r_e и ω_e . Основное состояние $^3\Delta$ ($r_e=1,94$ А и $\omega_e=1440$ см $^{-1}$), следующие за ним $^3\Pi$ и $^1\Delta$ ($T_e=2240$ и 2460 см $^{-1}$, соотв.). Приведены результаты анализа заселенностей валентных орбиталей основного состояния и орбитальные энергии. Добавление к T_e оцененных значений относит. корреляц. энергий приводит к тому, что основным становится $^1\Sigma^+$ -состояние, а следующими за ним состояния $^3\Delta$ и $^3\Pi$ ($T_e=480$ и 2820 см $^{-1}$, соотв.). Энергия диссоциации ScH предсказана равной 1,8 эв.

Н. Ф. Степанов

ϵ_i , м.и.,
расчет.

х. 1975
№ 5

1974

ScH

3 Д201. О низколежащих электронных состояниях ScH. Scott P. R., Richards W. G. On the lowlying electronic states of ScH. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1974, 7, № 13, 1679—1682 (англ.)

Ограниченным методом Хартри—Фока для систем с открытыми оболочками в слэтеровском базисе рассчитаны энергии и спектроскопич. постоянные восьми низколежащих состояний молекулы ScH. На основе результатов анализа заселенностей и данных по электронным корреляциям в атомах произведен полуэмпирич. учет энергий корреляции для всех изученных состояний. Два наинизших терма, $^3\Delta$ и $^1\Sigma^+$, имеют практически совпадающие энергии. Энергия диссоциации ScH составляет $\sim 1,8$ эв.

В. И. Барановский

 $E_i; M_n;$
Do

Ф. 1975 № 3

1974

ScH

129073c Low-lying electronic states of scandium-hydride. Scott, P. R.; Richards, W. G. (Phys. Chem. Lab., Univ. Oxford, Oxford, Engl.). *J. Phys. B* 1974, 7(13), 1679-82 (Eng). Approx. Hartree-Fock wave functions were obtained for the ground and low-lying states of ScH, whose internuclear sepns. and vibrational frequencies were predicted. Correlation energy differences were estd. from at. data, and 2 states are extremely low-lying, $^3\Delta$ and $^1\Sigma^+$. The dissoen. energy is ~ 1.8 eV.

Do,
M.N.

C.A. 1974. 81 N20

1975

SCM

Hefferlin Ray

J. Quant. Spectrosc and

Reperox
Re (10-0)

Radiat Transfer, 1975,

15, N10, 925-927

X. 1976. N3

cu AlH⁺ ; III

1975

Sc M^+

Hefferlin Ray

J. Quant. Spectrosc. and

radiat

Transfer, 1975,

Re (0-0)

15, N10, 925-927

X. 1976 N3

Cu AM^+ , III

XU-10541

1975

ScH

3 Д109. Кривые потенциальной энергии для ScH. Kunz A. B., Guse M. P., Blint R. J. Potential energy curves for ScH. «J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.», 1975, 8, № 14, L358—L361 (англ.)

Кривые
потенц.
энергии.

Методом обобщенных валентных схем в гауссовом базисе с поляризующими ф-циями рассчитаны потенц. кривые состояния $1,^3\Sigma^+$, $1,^3\Pi$ и $1,^3\Delta$ молекулы ScH, имеющие общий диссоциативный предел $Sc(^2D) + H(^2S)$. Все перечисленные состояния являются связывающими. Абс. минимум энергии соответствует терму $^3\Delta$. Анализируется природа связи в ScH. Показано заметное участие 4s-орбитали Sc в образовании связи. На основе полученных результатов обсуждаются особенности каталитич. поведения ряда переходных и непереходных металлов.

В. И. Барановски

X 1976 N3

1976

ScH
TiH
ScF
FeH

Электр.
структ.

2 Д127. Электронное строение двухатомных молекул переходных металлов. Scott P. R., Richards W. G. The electronic structure of diatomic transition-metal molecules. «Mol. Spectrosc. Vol. 4». London, 1976, 70—95 (англ.)
Обзор. Суммированы экспериментальные (преимущественно спектроскопические) и расчетные квантовохимич. данные по двухатомным гидридам, фторидам и окислам переходных металлов. Обсуждена методология использования расчетов методом МО для исследования электронного строения соединений переходных металлов, в частности, гидридов и ScF. Отмечено, что для гидридов важны 3 типа конфигураций: s^2d^{n-2} , sd^{n-1} и d^n . Для ScH и TiH конфигурация s^2d^{n-2} является очень

(43) ☒

Р. 1979.2

низколежащей, но при продвижении по периоду она становится все менее важной. В ряду от TiH до FeH d -электроны являются несвязывающими и одностермическое приближение для этих молекул не является адекватным. Расчеты с частичным учетом конфигурационного взаимодействия показывают, что эти молекулы можно рассматривать как возмущенные атомы и что возмущение стабилизирует d -орбитали в порядке $\delta < \pi < \sigma$. Одноцентровые методы возмущений непригодны для описания гидридов переходных металлов. Ближе к концу периода наиболее стабильной становится конфигурация d^n и d -орбитали участвуют в связи. Во втором переходном периоде d -орбитали относительно более стабильны; в частности, связь в PdH можно рассматривать как простую ковалентную связь, осуществляемую $4d$ - и $1s$ -АО.

В. Л. Лебедев

60524.9040
Ch, Ph, TC

49587 SCH
SCH₂

1976
X 573175

[392 - 5290 - IX]
Talaty Erach R., Fearey Alan J.,
Simons Gary. FSGO calculations of geo-
metries and electronic structures of
"argon-core" third-row hydrides. "Theor.
chim. acta", 1976, 41, N 2, 133-139
(англ.)

(с.ч. КН: III) 0626 пик

595 596

618

ВИНИТИ

ScH

1977

ScD

81: 208978d New bands attributed to scandium hydride. Bernard, A.; Effantin, C.; Bacis, R. (Obs. Lyon, Saint-Genis Laval, Fr.). *Can. J. Phys.* 1977, 55(19), 1654-6 (Eng). New bands assigned to ScH were obsd. in emission in the green (5580 Å) and near IR (8603 Å) regions. The identity of the carrier as ScH is established on the basis of the obsd. deuteride spectrum.

Deuterf.
Chetf

C.A. 1977, L7, N°6

ScH

1977

Новые
полосы

3 Д287. Новые полосы, приписанные гидриду скандия. Bernard A., Effantin C., Bacis R. New bands attributed to scandium hydride. «Can. J. Phys.», 1977, 55, № 19, 1654—1656 (англ.; рез. франц.)

В спектре излучения (3800—9000 Å) разряда в по-
лом катоде с комбинированным покрытием, получен-
ным за счет реакции нагретого скандия с H_2 или D_2 ,
обнаружены новые полосы (5580 Å и 8603 Å), припи-
санные молекулам ScH. Отнесение основано на наблю-
даемом влиянии деутерирования. Ввиду того, что в
спектрах оказалось невозможным выделить регулярную
структуру, обнаруженные полосы подробно не анали-
зировались.

В. С. Иванов

Ф. 1978 № 3

ScH

1979

5 Д145. Расчеты по методу Фока—Дирака с использованием одноцентровых разложений. Ч. 8. Расчеты $^1\Sigma$ -состояний ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH, LrH. Dirac-Fock one-centre calculations. Part 8. The $^1\Sigma$ states of ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH and LrH. Pyykkö P. «Phys. scr.», 1979, 20, № 5—6, 647—651 (англ.)

расчет
связей

Методом Фока—Дирака выполнены расчеты электронной структуры некоторых гидридов элементов лантаноидного и актиноидного рядов. Рассчитанные длины связей и силовые постоянные находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. Вычислены величины изменений равновесных расстояний при переходе от LaH к LuH (лантаноидное сжатие) и при переходе от AcH к LrH (актиноидное сжатие). Отмечается, что учет релятив. эффектов приводит к очень незначительным изменениям в длинах и прочностях связей.

А. И. Панин

44

ф. 1980 N 5

Sch Lomnick 11753 1981.

Kant A, et al.

(Do)

High Temp. Sci.,
1981, 14, 23-31.

ScH

Ом. 16705

1982

17 Б37. Расчет методом КВ НИКД низлежащих электронных состояний гидроксида скандия и гидроксида титана. MRD-CI calculations for the low-lying electronic states of scandiumhydride and titaniumhydride. Anglada J., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. «J. Mol. Struct.», 1983, 93, Suppl.: «Theor. chem.», 10: Theor. Chem., 1982. Proc. 13 Congr. Theor. Chem. Lat. Expression, Alghero (Sassari), 5—8 Oct., 1982, 299—308 (англ.)

Низлежащие электронные состояния молекул ScH и TiH рассчитаны с помощью метода конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями и с учетом всех однократно и двукратно возбужденных конфигураций (КВ НИКД). Использован базис сгруппированных гауссовых орбиталей (на атоме переходного металла $[9s7p4d]$, на атоме H $[3s1p1d]$). Основным электронным состоянием молекулы ScH является состояние $X^1\Sigma^+$. Получены значения T_e для след. за ним состояний $^3\Delta$, $^3\Pi$, $^1\Delta$ и $^1\Pi$. Для мо-

расчет
М.П.;

(4)

X. 1983, 19, 217

лекулы TiH получен вертик. спектр при межъядерном расстоянии 3,45 ат. ед., равновесном для основного состояния $X^4\Phi$. Отмечено, что для рассмотренных молекул учет корреляции влияет на порядок следования электронных состояний. Подробные результаты расчета молекул ScH и TiH будут опубликованы.

А. А. Сафонов



10M. 16705

1982

9 Д98. Расчеты для низколежащих электронных состояний гидридов скандия и титана в приближении МСФ—ИВ. MRD-CI calculations for the low-lying electronic states of scandiumhydride and titaniumhydride. Anglada J., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. «J. Mol. Struct.», 1983, 93, Suppl.: «Theochem.», 10; Theor. Chem., 1982. Proc. 13 Congr. Theor. Chem. Lat. Expression, Alghero (Sassari), 5—8 Oct., 1982, 299—308 (англ.)

расчет ScH , TiH

В расширенном гауссовом базисе методом КВ с учетом всех одно- и двухкратных возбуждений по отношению к набору базисных конфигураций (МСФ—ИВ) рассчитаны энергии ряда низколежащих электронных состояний молекул ScH и TiH , обсуждена природа корреляционных эффектов и выполнено отнесение электронных спектров поглощения. Оценены энергии диссоциации ScH (2,2 эВ) и ScH^+ (2,37 эВ).

В. И. Барановский

(42)

X

р. 1983, 18, 119

TiH , ScH^+

ScH

1982

22 Б23. Относительно d -связи в ScH. Bauschlicher Charles W., Jr., Watson Stephen P. On the d bond in ScH. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 9, 4560—4563 (англ.)

расчет
м.п., δ ;

Многоконфигурационным методом ССП (МКССП) с учетом всех электронных возбуждений в пространстве валентных АО ($3d$, $4s$, $4p$ для Sc и $1s$ для H) рассчитаны равновесные длины связей, зарядовые распределения и энергии возбуждения в молекуле ScH для состояний $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$, $^3\Delta$ и $^1\Delta$. После проведения расчетов на стадии МК ССП находились поправки к рассчитанным величинам, обусловленные учетом конфигурац. взаимодействия (КВ). Все рассмотренные состояния ScH коррелируют с ат. состоянием атома $\text{Sc}^2\text{D}(3d^14s^2)$. Установлено, что основным состоянием ScH является $^1\Sigma^+$ с равновесной длиной связи $R_e = 3,37$ ат. ед. Равновесные длины связей R_e и энергии возбуждения T_e составили $R_e = 3,65$; $3,61$ и $3,90$ и $T_e =$

X. 1982, 19, № 22.

$=2328, 4995$ и 6317 см^{-1} для состояний $^3\Delta$, $^3\Pi$ и $^3\Sigma^+$ соотв. Анализ контурных карт натуральных орбиталей в ScH показал, что в основном $^1\Sigma^+$ — состоянии реализуется d -связь между атомами Sc и H , что вызывает существенное уменьшение длины связи, в то время как связь в ближайших рассчитанных возбужденных состояниях имеет гибридный s, p -характер. Исследованы изменения рассчитанных величин при переходе от приближения ССП МО ЛКАО к МК ССП и далее к различным приближениям метода КВ. И. А. Тополь

ScH

1982

12 Д155. О d -связи в ScH. On the d bond in ScH. Bauschlicher Charles W., Jr., Walch Stephen P. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 9, 4530—4563 (англ.)

Многоконfigurационным методом ССП рассчитаны 6 нижних состояний молекулы ScH. Орбитали $3s$, $4s$, $4p$ на Sc и $1s$ на H считались валентными, а $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ на Sc считались орбиталями остова. Все 6 состояний коррелируют с атомной $^2D(4s^23d)$ -конфигурацией Sc. Основное состояние симметрии $^1\Sigma^+$ имеет небольшое значение равновесной длины связи, обязанное доминирующей роли связи d -типа. В образовании других рассмотренных состояний подавляющую роль играет sp -гибридизация.

А. А. Зембеков

Зи, М.П.

р. 1982, 18, № 12

SCH

Omouck 13656

1982

kl. mex.
paeren

Gropen O., Wahlgren U,
et al.,

Chem. Phys., 1982, 66,
N3, 459-464.

СССР

1982

) 12 Д144. Исследование базисных наборов и ошибки суперпозиции базисных наборов в переходных металлах с помощью замороженного ионного остова и методики замороженных орбиталей. An investigation of basis sets and basis set superposition error in transition metals using frozen core and frozen orbital techniques. Pettersson L., Wahlgren U. «Chem. Phys.», 1982, 69, № 1—2, 185—192 (англ.)

расчет E;

При упрощении расчетов молекул за счет введения приближения замороженного ионного остова (орбитали остова не изменяются в процессе самосогласования) и сокращения базисного набора валентных орбиталей до минимального возникают ошибки. Они исследуются на примере расчетов полных и орбитальных энергий

СР. 1982, 18, N 12

молекул ScD , NiO и иона $[\text{NiH}_4]^{2-}$. Получено, что приближение замороженного ионного остова вносит небольшую погрешность в случае достаточно полного набора валентных орбиталей, за исключением погрешности в полной энергии. При миним. наборе орбиталей имеет место значительная ошибка суперпозиции, но она может быть уменьшена замораживанием только глубоких ионных уровней.

Н. Куликов

ScH

Om. 16705

1983

98: 204671c MRD-CI calculations for the low-lying electronic states of scandium hydride and titanium hydride. Anglada, J.; Bruna, P. J.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). *THEOCHEM* 1983, 10, 299-308 (Eng). Multiref. double excitation (MRD-CI) calcns. were made of the low lying electronic energy levels of ScH and TiH. Some spectral data were tentatively assigned on the basis of these calcns. Calcd. dissociation energy of TiH is in agreement with the previous data.

meopem.
pacem

④ TiH

C. A. 1983, 98, N24

ScH⁺

1983

6 Д123. Сравнение изоэлектронных молекул гидридов переходных металлов. Результаты расчета методом МР—КВ для ScH⁺ и TiH⁺. Comparison between isoelectronic transition metal hydrides. MRD-CI results for ScH⁺ and TiH⁺. Anglada J., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. «J. Mol. Struct.», 1984, 107, Suppl.: «Theochem», 16: Theor. Chem. 1983. Proc. XIY Cong. Theor. Chem. Latin Expression, Louvain-la-Neuve, 30 May—2 June, 1983, 163—168 (англ.)

расчет ϵ_i ,
м.п.

В рамках многореферного метода конфигурац. взаимодействия (МР—КВ) рассчитаны энергии низших электронных состояний ионов ScH⁺, TiH⁺ и молекулы ScH. Для ScH⁺ низшие по энергии состояния $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ практически вырождены и являются связанными, квартетные состояния $^4(\Delta, \Pi \text{ и } \Sigma^+)$ расположены выше и являются несвязанными. В случае TiH⁺ низшими состояниями

(+2) $\otimes$

ср. 1984, 18, N 6

ScH, TiH⁺

являются триплетные состояния $^3(\Phi, \Delta, \Pi, \Sigma^-)$, которые энергетически очень близки. Изоэлектронная иону TiH^+ молекула ScH имеет основное состояние $X^2\Sigma^+$. Полученные результаты согласуются с качеств. выводом авторов о различном порядке следования низлежащих состояний изоэлектронных систем AH и BH^+ (A и B — атомы переходных металлов), основанном на анализе заполнения электронных оболочек нейтральных атомов (A) и однозарядных ионов (A^+) и правилах корреляции Вигнера—Витмера. А. И. Дементьев



ScH

10m. 17658

1983.

Bruna P. J., Pejerimhoff S. D.

теор.
пачетн

Bull. Soc. Chim. Belg., 1983,
92, N 6-7, 525-546.

SCH

(Om. 20391)

1983

Sassenberg U.,

u.n;
00308

Inaugural dissertation,
Institute of Physics
University of Stockholm
S-113 ● 46 Stockholm,
1983.

ScH⁺

Om 18628 1984

13 Б1016. Сравнение изоэлектронных гидридов переходных металлов. Результаты расчетов ScH⁺ и TiH⁺ методом КВ с несколькими исходными конфигурациями. Comparison between isoelectronic transition metal hydrides. MRD-CI results for ScH⁺ and TiH⁺. Anglada J., Bruna P. J., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. «J. Mol. Struct.», 1984, 107, Suppl.: «Theor. Chem», 16: Theor. Chem. 1983. Proc. XIYth Congr. Theor. Chem. Latin Expression, Louvain-la-Neuve, 30 May—2 June, 1983, 163—168 (англ.)

расчет М.П.,
Э.;

Методом конфигурац. взаимодействия (КВ) с несколькими исходными конфигурациями в расширенном базисе АО рассчитаны потенциальные кривые низших электронных состояний гидридов ScH⁺ и TiH⁺. На основании эксперим. данных проведен сравнительный анализ электронных конфигураций ионов переходных металлов M⁺ и сделан ряд качеств. выводов о струк-

Х. 1984, 19, N 13

туре низколежащих состояний изоэлектронных систем MN и MN^+ . Для ScH^+ низколежащие состояния $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ и $^2\Delta$ расположены в узком энергетич. интервале ($-0,3$ эВ), а их относит. положение сильно зависит от числа электронов, для к-рых учитывается корреляция. В TiH^+ все низшие квинтетные состояния симметрии Φ , Δ , Π и Σ^- отталкивательные; триплетные состояния той же симметрии имеют очень близкие энергии, а последовательность в группе этих состояний определяется числом электронов, для к-рых учитывается корреляция. В изоэлектронных системах ScH и TiH^+ последовательность низших состояний имеет различные тенденции: по симметрии и по электронным конфигурациям относительно высоко лежащие состояния ScH соотносятся с низколежащими состояниями TiH^+ .

И. А. Тополь

ScH^+

(Om. 18628)

1984.

/100: 145291p Comparison between isoelectronic transition metal hydrides. MRD-CI results for hydroscandium(1+) (ScH^+) and hydrotitanium(1+) (TiH^+). Anglada, J.; Bruna, P. J.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). THEOCHEM 1984, 16, 163-8 (Eng). For the ScH^+ and TiH^+ mol. ions, the low-lying electronic energy levels were calcd. by using the multiref.-double-excitation-CI [MRD-CI] method (R.J.B. and P., 1983). Comparisons are made with previous calcns. of ScH and TiH (A., et al., 1983).

неопем.
пацием
незжух
Росгял.
состоян.

⊗(+) TiH^+

с.А.1984, 100, N 18

1984

 $D_0(\text{Sc}^+-\text{H})$

16 Б4041. Активация связей углерод—водород и углерод—углерод ионами переходных металлов в газовой фазе. Демонстрация особой реакционной способности ионов скандия. Activation of carbon—hydrogen and carbon—carbon bonds by transition-metal ions in the gas phase. Exhibition of unique reactivity by scandium ions. Tolbert M. A., Beauchamp J. L. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 26, 8117—8122 (англ.)

С помощью метода ионных пучков в сочетании с масс-спектрометрией изучен состав продуктов взаимодействия ионов Sc^+ с молекулами H_2 и простейших алифатич. углеводородов в газовой фазе. Показано, что в результате взаимодействия с молекулами углеводородов образуются алкил- и диалкилскандиевые ионы. Определены величины энергий связи $D_0(\text{Sc}^+-\text{H}) = (54 \pm 4)$ ккал/моль (в согласии с результатами теоретич. квантовомех. расчетов) и $D_0(\text{Sc}^+-\text{CH}_3) = (65 \pm 5)$ ккал/моль. На основании экспериментов с мечеными дейтерием молекулами углеводородов обсуждается вероятный механизм внедрения иона Sc^+ по связям $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$. Проведено сопоставление р-ционной способности иона Sc^+ и ионов переходных металлов 1-го ряда (легких). А. Б. Мазалецкий



x. 1985, 19, N 16

ScH⁺

1985

С4 Д112. Электронная и геометрическая структуры ScH⁺ и ScH₂⁺. Electronic and geometric structures of ScH⁺ and ScH₂⁺. Alvarado-Swaisgood Aileen E., Harrison James F. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 24, 5198—5202 (англ.)

Неэмпирическими методами МК ССП и КВ исследовано электронное строение и геометрич. структура катионов скандия ScH⁺ и ScH₂⁺. Найдено, что основное состояние ScH⁺ имеет симметрию ²Δ с $R_e = 1,822 \text{ \AA}$, $D_e = 54,8 \text{ ккал/моль}$; $D^0 = 52,7 \text{ ккал/моль}$ и $\omega_e = 1795 \text{ см}^{-1}$. Значение параметра D^0 согласуется с эксперим. значениями 54 ± 4 и $55 \pm 2 \text{ ккал/моль}$, полученными ранее. Связь ScH⁺ носит существенно ковалентный характер: МО Sc на 68% sp и на 32% 3d. Электронное строение ScH⁺ в основном и низлежащих возбужденных состояниях сопоставлено с таковым для различных низлежащих состояний ScH. Показа-

(М.П.)

(4) 18

фр. 1986, 18, № 4

но, что при ионизации длина связи уменьшается, тогда как значения D_e и ω_e возрастают. Найдено, что основное состояние 1A_1 катиона ScH_2^+ нелинейно ($\theta = 106,7^\circ$) с длиной связи 1,745 Å. Рассчитанное значение $D_e = 106,4$ ккал/моль ($D^0 = 103$ ккал/моль) для диссоциации на атомные фрагменты в различных основных состояниях.

Н. В. В.

ScH⁺

1985

9 Б1021. Электронная и геометрическая структура ScH⁺ и ScH₂⁺. Electronic and geometric structures of ScH⁺ and ScH₂⁺. Alvarado-Swaigood Aileen E., Harrison James F. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 24, 5198—5202 (англ.)

Рассчитаны потенциальные кривые состояний ²Δ, ²Π и ²Σ⁺ иона ScH⁺ и потенциальная Пв основного состояния иона ScH₂⁺. Базис сгруппированных гауссовых ф-ций включал наборы (14s11p6d1f)/[5s4p3d1f] на Sc и (4s2p)/[3s2p] на H. Расчет проведен методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех одно- и двукратных возбуждений в пространстве валентных орбиталей по отношению к нескольким исходным конфигурациям; МО получены многоконфигурац. методом ССП. Основным состоянием ScH⁺ является ²Δ с R_e = 1,822 Å, D_e = 54,8 ккал/моль, ω_e = 1595 см⁻¹. Энергии состояний ²Π и ²Σ⁺ при соотв. R_e выше на 4,8

д.п., химия,
структура,
до

(7) 17

Х. 1986, 19, № 9

и 5,9 ккал/моль, соотв. Отмечена близость полученной энергии диссоциации к эксперим. значению. Сопоставлены электронная структура и спектроскопич. постоянные ScH^+ и ScH ; показано, что при ионизации R_e уменьшается, D_e и ω_e увеличиваются. Для основного состояния 1A_1 ScH^{2+} получена нелинейная равновесная геометрич. конфигурация (симметрии C_{2v} с углом H—Sc—H $106,7^\circ$ и расстоянием Sc—H 1,745 Å.
А. А. Сафонов



ScH⁺

DM-22687

1985

103: 201051m Electronic and geometric structures of scandium hydride cations (ScH⁺ and ScH₂⁺). Alvarado-Swaisgood, Aileen E.; Harrison, James F. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824-1322 USA). *J. Phys. Chem.* 1985, 89(24), 5198-202 (Eng). The electronic and geometric structure were studied of ScH⁺ and ScH₂⁺ by ab initio MCSCF and CI techniques. The ground state of ScH⁺ has ²Δ symmetry with $R_e = 1.822$ Å, $D_e = 54.8$ kcal/mol ($D^0 = 52.7$ kcal/mol), and $\omega_e = 1595$ cm⁻¹. This D^0 is in good agreement with the exptl. D^0 's of 54 ± 4^2 and 55 ± 2^3 kcal/mol. The ScH⁺ bond is essentially covalent with the character of the Sc bonding orbital being 68% sp and 32% 3d; the electronic structure of ScH⁺ in the ground ²Δ and low-lying excited states is compared with the neutral ScH in its various low-lying states. In general, upon ionization the bond length decreases while the D_e and ω_e increase relative to the neutral parent. The ground ¹A₁ state of ScH₂⁺ is nonlinear ($\theta = 106.7^\circ$) with a bond length of 1.745 Å. D_e is 106.4 kcal/mol ($D^0 = 103$ kcal/mol) for dissocn. to the sepd. ground-state at. fragments.

ab initio
program,
2e, 2we, 2do

4

(H) A



ScH₂⁺

C.A. 1985, 103, N24

ScH

1985

Beckmann H.-O.,
Pacchioni G., et. al.

Ракет
емпук-
мусет

Chem. Phys. Lett., 1985,
116, N 5, 423-428.

(cur. Sc Li; III)

Sept (2) [Am. 22261 "a"] 1985

Squires R.R.,

Do

J. Amer. Chem. Soc.,
1985; 107, N15, 4385-
4390. ●

ScH

1986

106: 57840k Low-lying electronic states of scandium monohydride, titanium monohydride and vanadium monohydride according to MRD-CI calculations. Bruna, P. J.; Anglada, J. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). NATO ASI Ser., Ser. C 1986, 176(Quantum Chem.: Challenge Transition Met. Coord. Chem.), 67-78 (Eng). The electronic structure of the low-lying states of ScH, TiH, and VH and their corresponding pos. ions were studied using the multireference single and double excitation CI (MRD-CI) method. The influence of the correlation of the (3s3p) subshell on the relative position for both the mol. and at. states as well as the importance of *f*-type functions were analyzed. The special behavior of some low-multiplicity states is discussed on the basis of the present calcns. and for MnH and FeH using exptl. inferences. The dissocn. energies are presented and compared with exptl. data.

(ручные босс.
составлен.)

(44) ~~IX~~

C.A. 1987, 106, N 8

ScH⁺

1986

Bruna P. J., Anglada J.
Quantum Chem.: Challenge
Transit. Metals. and
Coord. Chem.: Proc. NATO
w.n. Adv. Res. Workshop and
40th Int. Meet. Soc. Chim.
Phys., Strasbourg, Sept.
16-20, 1985. Dordrecht e.a.,

1986, 67-78.

(cer. Sc H; III)

ScH

1986

➤ 18 Б1028. Низколежащие электронные состояния ScH, TiH и VH согласно расчетам методом КВ—НИК. Low-lying electronic states of ScH, TiH and VH according to MRD-CI calculations. Bruna P. J., Anglada J. «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, 67—78 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР.

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям (КВ—НИК) рассчитаны энергии ряда низколежащих электронных состояний молекул ScH, TiH, VH и их положит. ионов. Исследовано влияние учета корреляции для подболочки (3s3p) и включения в базис f-ф-ций на относит. энергии электронных состояний. Основными состояниями являются $1\Sigma^+$, 4Φ , 5Δ и 4Δ для ScH, TiH, VH и VH^+ соотв. Для ScH⁺ и TiH⁺ результаты расчета не позволяют однозначно определить основное состояние. Сопоставлены

М.Л.

⊗ (45)

Х. 1988, 19, N 18

х-ки низкоспиновых (конфигурация $6\sigma^2 d^{n-1} 7\sigma^2$) и высокоспиновых (конфигурация $6\sigma^2 d^n 7\sigma$) состояний. Показано, что низкоспиновые состояния имеют меньшие равновесные расстояния, чем высокоспиновые. . Рассчитаны и сопоставлены с эксперим. данными энергии диссоциации молекул и ионов; все они лежат в интервале 2,0—2,4 эВ, в связи с чем Пт ионизации молекул MeH мало отличаются от Пт ионизации соотв. тяжелых атомов.

А. А. Сафонов



SCH

от. 25 942

1986

2 Д276. Теоретические дипольные моменты для гидридов переходных металлов первого большого периода. Theoretical dipole moments for the first-row transition metal hydrides. Chong Delano P., Langhoff Stephen R., Bauschlicher Jr. Charles W., Walch Stephen P. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2850—2860 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Для гидридов переходных элементов первого большого периода проведены обширные неэмпирич. расчеты равновесной геометрии, структуры, энергии диссоциации и дипольного момента. Для расчетов использован расширенный двухэкспонентный базис с включением поляризац. ф-ций. Расчеты выполнены в рамках функционала связанных пар и метода ССП в полном пространстве активных орбиталей с последующим учетом конфигурационного взаимодействия. Отбор конфигураций проведен по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Показано, что достигнутый уровень

М. П.

(+7)
6

⊗

ф. 1987, 18, № 2 TiH, VH, CrH, MnH, FeH, CoH, NiH

расчетов позволяет получить достаточно точные результаты при разумных затратах машинного времени. Отмечено, что дипольный момент сильно зависит от заселенности атомных орбиталей переходного металла, и поэтому величина дипольного момента указывает на характер химич. связи.

Е. А. Ж.



ScH⁺

1986

19 Б1179. Энергии связи для гидридов переходных металлов. Первый и второй ряд. Transition-metal hydride bond energies: first and second row. Elkind J. I., Armentrout P. B. «Inorg. chem.», 1986, 25, № 8, 1078—1080 (англ.)

Представлены величины энергий связи двухатомных катионов гидридов переходных металлов MH^+ , найденных по измерениям пороговой поступат. энергии для реакции $M^+ + H_2 \rightarrow MH^+ + H$. Результаты приведены для металлов первого (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) и второго (Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag) ряда. Показано, что энергия связи для гидридов 1-го ряда линейно коррелирует с энергией промотирования иона металла в низшее электронное состояние $4s3a''$. Для элементов 2-го ряда закономерности, по-видимому, сложнее. Для всех гидридов энергия связи не превышает 60 ккал/моль. А. В. Немухин

Do

(H₂)

X. 1986, 19, 119

ScH⁺

1986

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

meop.

уссуег.

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

( CaH⁺; III)

Sch⁺

(OM 28394)

1987

Schilling F.B., Goddard W.A., III,
Beaichamp F.L.,

meop.
pocrem

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

ScH⁺

(Om. 29 912) 1988

108: 210456c Electronic and geometric structures of the scandium cations: scandium monohydride(1+), methylscandium(1+), methylenescandium(1+), and methylidyne scandium(1+). Alvarado-Swaisgood, Aileen E.; Harrison, James F. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824-1322 USA). *J. Phys. Chem.* 1988, 92(10), 2757-62 (Eng). The electronic and geometric structures of ScH⁺, ScCH₃⁺, ScCH₂⁺, and ScCH⁺ were studied by ab initio MCSCF and CI techniques. Sc⁺ forms a single bond to CH₃ and double bonds to both CH₂ and CH. A detailed anal. of the electron distribution in the metal-ligand bond is presented. The results are compared with expt. and with previous theor. results on the corresponding Cr⁺ compds.

(meop. parent)

ⓧ (H) ~



C.A. 1988, 108, N24

ScH^+

am. 29912

и.л.

(XII)

ф. 1988, 18, N10

1988
10 Д172. Электронная и геометрическая структуры катионов скандия ScH^+ , ScCH_3^+ , ScCH_2^+ и ScCH^+ . Electronic and geometric structures of the scandium cations ScH^+ , ScCH_3^+ , ScCH_2^+ , and ScCH^+ . Alvarado-Swaigood Aileen E., Harrison James F. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 10, 2757—2762 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты методами МК ССП и КВ. Представлен детальный анализ распределений электронов связи металл—лиганд. Показано, что Sc^+ образует одинарную связь с CH_3 и двойные связи с CH_2 и CH . Длины связей 2,245 ($\text{Sc}-\text{CH}_3^+ (^2A'')$), 1,998 ($\text{Sc}-\text{CH}_2^+ (^1A_1)$) и 1,940 Å ($\text{Sc}-\text{CH}^+ (^2\Pi)$). Рассчитанная энергия связи $\text{Sc}-\text{CH}_3^+$ меньше, чем $\text{Sc}-\text{H}^+$. Это, возможно, связано с неадекватным представлением поляризуемости CH_3 . Расчетная энергия двойной связи в ScCH^+ (96 ккал/моль), что значительно превышает энергию формально аналогичной связи в ScCH_2^+ (68 ккал/моль). Обсуждаются возможные причины этого различия. В ряду ScH^+ , ScCH_3^+ , ScCH_2^+ и ScCH^+ расчетные энергии связей меньше экспериментальных. Приводится сравнение с предыдущими расчетами для соответствующих соединений с Cr^+ . Г. Р.

ScH⁺

CM-29912

1988

3 20 Б1040. Электронная и геометрическая структура скандий-содержащих катионов ScH⁺, ScCH₃⁺, ScCH₂⁺ и ScCH⁺. Electronic and geometric structures of the scandium cations ScH⁺, ScCH₃⁺, ScCH₂⁺ and ScCH⁺. Alvarado-Swaigood A. E., Harrison J. F. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 10, 2757—2762 (англ.)

Многоконфигурац. методом ССП и методом конфигурац. взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями изучено электронное строение и равновесная геометрия катионов ScH⁺, ScCH₃⁺, ScCH₂⁺ и ScCH⁺. Подробно обсуждены распределение электронной плотности в обл., отвечающей связи металл — лиганд. Найдено, что Sc⁺ образует одинарную связь с группой CH₃ и двойные связи с группами CH₂ и CH. Отмечено возрастание ионного характера σ-связи металл — лиганд в ряду CH₃ → CH₂ → CH. Полученные ре-

зультаты сопоставлены с эксперим. данными и результатами расчетов для аналогичных соединений хрома.

В. Б. Павлов-Вереvкин

(М.П.)

Х. 1988, 19, № 20

ScCH₃⁺, ScCH₂⁺, ScCH⁺

ScH

1988

110: 124004p Theoretical study of the scandium and yttrium halides [Erratum to document cited in CA109(10):82221d]. Langhoff, Stephen R.; Bauschlicher, Charles W., Jr.; Partridge, Harry (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(12), 7649 (Eng). An error in the calcs. has been cor. A cor. version of Table XI has been provided. The error was not reflected in the abstr. or the index entries.

поправка к
мол. спектру

④ YH
②

с. А. 1989, 110, N 14

ScH

(DM. 29613)

1988

109: 43694r Molecular bonding with scandium: diatomics scandium hydride, scandium oxide, scandium carbide, and scandium nitride (ScH, ScO, ScC, and ScN). Jeung, G. H.; Koutecky, J. (Inst. Phys. Chem., Frei Univ. Berlin, 1000 Berlin, 33 Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(6), 3747-60 (Eng). The spectroscopic and chem. properties of some typical diatomics of Sc are calcd. by using a nonempirical HF (Hartree-Fock) pseudopotential and multireference single-and-double CI. The potential energy curves of ScO, where the ground state ($^2\Sigma^+$) clearly sepd. from other low-lying states ($^2\Delta$, $^2\Pi$, and $^4\Pi$), are in good agreement with exptl. data, and the strong bonding is parallel with a significant ionic nature. All six lowest states ($^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Delta$, and $^3\Delta$) of ScH dissocg. into the ground state atoms have a common bonding orbital and they can only be distinguished from each other by the orbital(s) used by the two nonbonding Sc electrons and their relative spin dispositions. The ScC mol. has about the same stability as ScH with respect to dissocn. of the ground state, but the former shows a more

Do,
boryug. wcm
neop. panem

(+3) Δ

C.A. 1988, 109, N 6

complicated bonding nature in its lowest states ($2\Sigma^+$, 2Π , 2Δ , $4\Sigma^+$, 4Π , and 4Δ). Highly degenerate bound states 5Δ , 5Π , and $3\Sigma^-$ of ScN appear to be the least bonding among the heteronuclear diatomics studied here. The estd. binding energies obtained from these calcns. are about 2.0 eV for ScH and ScC, and 1.0 eV for ScN. The different characteristics of the lowest Sc at. states which are due to different $3d$ and $4s$ occupations are analyzed.

ScH

DM 29613

1988

20 Б1023. Молекулярная связь с участием скандия: двухатомные молекулы ScH, ScO, ScC и ScN. Molecular bonding with scandium: Diatomics ScH, ScO, ScC, and ScN. Jeung G. H., Koutecký J. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3747—3760 (англ.)

Методом ССП в приближении неэмпирич. псевдопотенциала, а также методом конфигурац. взаимодействия с учетом нескольких исходных конфигураций и одно- и двухэлектронных возбуждений (1+2) рассчитаны электронное строение, потенциальные кривые и спектроскопич. постоянные молекул ScH, ScO, ScC и ScN в низколежащих электронных состояниях. Основное состояние ScC, $^2\Sigma^+$, заметно отделено от других низколежащих состояний ($^2\Delta$, $^2\Pi$ и $^4\Pi$). Все шесть нижних состояний ScH ($^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Delta$ и $^3\Delta$), диссоциирующих на атомы в основных состояниях, имеют общую связывающую МО и могут различаться только конфигурацией 2 несвязывающих электронов и относительной ориентацией их спинов. ScC является столь же стабильной молекулой, что и ScH. Оценки энергий диссоциации составили $\sim 2,0$ эВ для ScC и ScH и $\sim 1,0$ эВ для ScN. И. А. Тополь

(М.Л.)

(43)

X, 1988, 19, № 20

DM 29613

1988

ScH

10 Д136. Связь в молекулах скандия: двухатомные молекулы ScH, ScO, ScC и ScN. Molecular bonding with scandium: diatomics ScH, ScO, ScC, and ScN. Jeung G. H., Koutecký J. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3747—3760 (англ.)

DM-29613

М.П.

В приближении псевдопотенциала методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех однократных и двукратных возбуждений по отношению к исходному набору конфигураций рассчитаны потенц. кривые, спектроскопич. постоянные, а также построены карты распределения электронной плотности для низших электронных состояний молекул ScH, ScO, ScC и ScN. Найдено, что энергия диссоциации основных электронных состояний молекул ScH и ScC составляет около 2 эВ, а для ScN имеет значение около 1 эВ. Отмечается также, что описание основных свойств низлежащих состояний молекул ScH и ScO возможно в одноэлектронном приближении, в то время как для правильного описания электронной структуры и свойств ScN и ScC необходимо переходить к многоконфигурац. модели. Для всех рассмотренных состояний молекул характерен ионный тип связи.

А. И. Дементьев

⊠ (f3)

ф 1988, 18, N 10

ScH

1989

110: 221772v The electronic spectrum of scandium hydride (ScH). An MRD-CI study. Anglada, Josep; Bruna, Pablo J.; Peyerimhoff, Sigrid D. (Univ. Bonn, D-5300 Bonn, 1 Fed. Rep. Ger.). *Mol. Phys.* 1989, 66(3), 541-63 (Eng). The vertical electronic spectrum of ScH was studied up to transition energies of 4.00 eV by using highly correlated MRD-CI wave functions. The potential curves for the triplet and singlet states related to the 1st 2 disocn. channels are investigated. The sepr. $X^1\Sigma^+-1^3\Delta$ is 0.33 ± 0.01 eV. Relative to $1^3\Delta$, the triplet states of the 2nd disocn. channel are clustered in the 1.70 eV energy region. Several electronic states occupying the 4π (4p) MO are located from 2.0 to 3.0 eV above $1^3\Delta$. The 1st members of the Rydberg $5s$ series, i.e. $3^1\Delta(1\sigma^2 2s)$ and $3^3\Sigma^+(6\sigma^2 2s)$ are near 4.0 eV. The calcd. $5s$ term values compare well with the exptl. data of Sc atom. An exptl. absorption band at $18,000\text{ cm}^{-1}$ can be related to the transitions $X^1\Sigma^+-2^1\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+-2^1\Pi$. Two emission regions ($12,000$ and $18,000\text{ cm}^{-1}$) were assigned to several possible combinations between higher-lying upper states and all triplet and singlet states from the 1st disocn. channel. The calcd. transition moments are essential to select the most plausible transitions. The dipole moments of all 1st and 2nd channel states were computed. The corresponding values show a strong dependence with respect to the relative occupation of 6σ ($3d\sigma$) and 8σ . States without occupation of both MOs have large μ (e.g. 4.08 D, $1^3\Phi$) while their simultaneous (single) occupation leads to low μ (e.g. 0.80 D, $1^3\Sigma^+$). States occupying only one of both MOs have dipole moments in the range from 1.8 to 2.8 D.

M. Cremer

$X^1\Sigma^+-1^3\Delta$

prop. paper
M. A.

C.A. 1989, 110,
N 24

Sc⁺-H

1989

/23 Б4033. Тенденция реакционной способности при смещении по периодической системе: реакций Sc⁺, Y⁺, La⁺ и Lu⁺ с H₂, D₂ и HD. Periodic trends in chemical reactivity: reactions of Sc⁺, Y⁺, La⁺, and Lu⁺ with H₂, D₂, and HD / Elkind J. L., Sunderlin L. S., Armentrout P. B. // J. Phys. Chem.— 1989.— 93, № 8.— С. 3151—3158.— Англ.

Методом ионных пучков с масс-спектрометрич. анализом исследованы механизмы р-ций ионов Sc⁺, Y⁺, La⁺ и Lu⁺ с H₂, D₂ и HD при низких энергиях. Найдено, что первые три иона реагируют в основном посредством внедрения по связи H—H, а р-ция Lu⁺ носит импульсный характер в пороге и является прямой. Результаты качественно объясняются пересечением диабатич. Пв потенциальной энергии. Энергии связи фрагментов $D^{\circ}(\text{Sc}^{+}-\text{H}) = 2,44 \pm 0,09$ эВ, $D^{\circ}(\text{Y}^{+}-\text{H}) = 2,66 \pm 0,06$ эВ, $D^{\circ}(\text{La}^{+}-\text{H}) = 2,48 \pm 0,09$ эВ оценены в $D^{\circ}(\text{Lu}^{+}-\text{H}) = 2,11 \pm 0,16$ эВ ($48,6 \pm 3,7$ ккал/моль). По резюме

20

43

X. 1989, N 23

ScH.

1994

121: 238816n The discontinuities of state-average MCSCF potential surfaces. Zaitsevskii, Andrei; Malrieu, Jean-Paul (IRSAMC, Laboratoire de Physique Quantique, Universite Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1994, 228(4-5), 458-62 (Eng). The use of state-av. MCSCF energy functionals in mol. calcns. can give rise to specific bistabilities of solns. and therefore to discontinuities of computed potential surfaces. A model anal. of this phenomenon is presented and a numerical example concerning ab initio CASSCF calcns. on the two lowest $1\Sigma^+$ states of the ScH mol. is considered.

gla Kuznetsov
 $1\Sigma^+$ ccm.

ab initio
fraction

C.A. 1994, 121, N 20

SCH⁺

[Om. 38340]

1996

Djamiladdin B. Musaev
and Keiji Morokuma^{*},

J. Phys. Chem. 1996,
100, 11600-11609.

Molecular Orbital Study
of the Reaction Mechanism

of Sc^+ with Methane.
Comparison of the Reactivity
of Early and Late First-
Row Transition Metal Car-
bonyls and Their Carbene
Complexes.

ScH
ScD

Om. 38807 1996

125: 259897n Fourier transform emission spectroscopy of the B $^1\Pi-X^1\Sigma^+$, C $^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, and G $^1:-X^1\Sigma^+$ systems of ScH and ScD. Ram, R. S.; Bernath, P. F. (Dep. Chemistry, Univ. Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *J. Chem. Phys.* 1996, 105(7), 2668-2674 (Eng). The emission spectra of ScH and ScD were obsd. in the 380 nm-2.5 μ m spectra region using a Fourier transform spectrometer. The mols. were excited in a Sc hollow cathode lamp operated with Ne gas and a trace of H or D. Three transitions with a common lower state, assigned as the ground X $^1\Sigma^+$ state, were obsd. in the near IR and visible regions. The ScH bands with 0-0 band origins at 5404, 13,574, and 20,547 cm^{-1} were assigned as the B $^1\Pi-X^1\Sigma^+$, C $^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, and G $^1 - X^1\Sigma^+$ transitions resp. A rotational anal. of the 0-0, 1-1, 1-0, and 2-1 bands of the B $^1\Pi-X^1\Sigma^+$ system, the 0-0 and 1-1 bands of the C $^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ system and the 0-0 band of the G $^1:-X^1\Sigma^+$ system was obtained. The principal mol. consts. for the X $^1\Sigma^+$ state of ScH are $\Delta G(1/2) = 1546.9730(14)$ cm^{-1} , $B_e = 5.425,432(48)$ cm^{-1} , $\alpha_e = 0.124,802(84)$ cm^{-1} and $r_e = 1.775,427(8)$ Å. The corresponding band systems of ScD also were analyzed. A rotational anal. of the 0-0, 1-1, and 1-0 bands of the B

FT спектры
испускания,
м.н.

C. A. 1996, 125, N 20

${}^1\Pi-X{}^1\Sigma^+$ system, the 0-0, 1-1, 0-1, and 1-2 bands of the C ${}^1\Sigma^+ - X{}^1\Sigma^+$ system and the 0-0 band of the G ${}^1\Delta - X{}^1\Sigma^+$ system was obtained. The equil. mol. consts. detd. for the ground state of ScD are $O_e = 1141.2650(31) \text{ cm}^{-1}$, $O_e\chi_3 = 12.3799(15) \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 2.787,432(41) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.045,321(73) \text{ cm}^{-1}$, and $r_e = 1.771,219(13) \text{ \AA}$. The ScH assignments are supported by recent theor. predictions made by Anglada et al [Mol Phys. 66, 541(1989)] as well as the exptl. results available for ScF and the isovalent YH and LaH mols. Although some unassigned bands were attributed to ScH and ScD by previous workers, there were no previous analyses of ScH or ScD spectra.

ScH, ScD

Мерзляков 1997

127: 142022y Fourier transform emission spectroscopy of ScH and ScD: the new singlet electronic states $A^1\Delta$, $D^1\Pi$, $E^1\Delta$, and $F^1\Sigma^-$. Ram, R. S.; Bernath, P. F. (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 183(2), 263-272 (Eng), Academic. The emission spectra of ScH and ScD have been investigated in the near IR and visible using a Fourier transform spectrometer. The mols. were excited in a scandium hollow cathode lamp operated with neon gas and a trace of hydrogen or deuterium. Apart from the $X^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, and $G^1\Pi$ states reported previously [R. S. Ram and P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* 105, 2668-2674 (1996)], four addnl. new singlet electronic states $A^1\Delta$, $D^1\Pi$, $E^1\Delta$, and $F^1\Sigma^-$ have been identified below $21,000\text{ cm}^{-1}$. The rotational anal. of several vibrational bands of the $D^1\Pi-X^1\Sigma^+$, $D^1\Pi-A^1\Delta$, $E^1\Delta-B^1\Pi$, $E^1\Delta-A^1\Delta$, and $F^1\Sigma-B^1\Pi$ transitions has been carried out and spectroscopic consts. have been detd. The $E^1\Delta$ state of ScH was not located because of the very weak intensity of the $E^1\Delta-B^1\Pi$ and $E^1\Delta-A^1\Delta$ transitions.

Спектр испуск.
в флуореск. кр.
и кр. инф. обл.

М. А.

полн. лат.

С. А. 1997, 127, N 10

ScH²⁺

(Om 39806)

1999

металлоиды.
смаб и лав;
романов.
ф-ил,
теор-
расчет

130: 227907c Electronic structures of the dipositive transition metal hydrides ScH²⁺, TiH²⁺, VH²⁺, CrH²⁺, and MnH²⁺. Harrison, James F.; Christopher, Peter S. (Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research, Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1322 USA). *Mol. Phys.* 1999, 96(1), 31-42 (Eng), Taylor & Francis Ltd.. The electronic structures of the dipos. transition metal hydrides ScH²⁺, TiH²⁺, VH²⁺, CrH²⁺, and MnH²⁺ were studied, using MCSCF and internally contracted MRCI techniques. All electronic states that correlate with the lowest term of the dipos. transition metal and H(2S) have been studied as a function of internuclear sepn., and we find that ScH²⁺, TiH²⁺, VH²⁺, as well as several states of CrH²⁺, are thermodynamically stable. The potential energy curves of MnH²⁺ cross the relevant repulsive M⁺ + H⁺ curves at sufficiently large sepns. to ensure that the character of the mol. at equil. is well represented by



(74)

C.A., 1999, 130, N17

$\text{Mn}^{2+} - \text{H}$. The ordering of the electronic states, their bond lengths and dissociation energies are discussed. Most interesting is the nature of the bonding and its variation as one goes from ScH^{2+} to MnH^{2+} . All of these molecules have a large electrostatic component to the bonding that arises from the cation polarizing the H atom. Additionally, they have a conventional sigma bond between the 3d, orbital and the H 1s orbital, which decreases in importance as one goes from ScH^{2+} to MnH^{2+} and is essentially gone at CrH^{2+} . This reflects the contraction of the 3d, orbitals, the increasing ionization energy as well as the increasingly larger exchange energy in the high-spin 3d shell, as one goes from ScH^{2+} to MnH^{2+} . Rather than disrupt the high-spin coupling to bond to a 3d, orbital, the H atom essentially couples its spin antiferromagnetically to the intact spin state of the transition metal dication.

F: SCH+

P: 3

132:127917 A Valence Bond Study of the Bonding in
First Row Transition Metal Hydride Cations: What Energetic
Role Does Covalency Play?. Galbraith, John Morrison;
Shurki, Avital; Shaik, Sason Department of Organic
Chemistry at the Lise Meitner-Minerva Center for
Computational Quantum Chemistry, The University

Jerusalem 91904, Israel J. Phys. Chem. A,
104(6), 1262-1270 (English) 2000 The transition metal
hydride cations, TMH^+ (TM = first transition metal row,
Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn), have been
studied using valence bond (VB) theory to elucidate the
bonding in these systems through VB calculations. Although the
bonds appear extremely covalent by virtue of charge
distribution this appearance conceals key contributions to
bonding, such as covalent-interaction resonance energy (RECS) and
relaxation energy of the inactive electrons

C.A. 2000, 132

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

Sci

[Am. 41560]

2002

Xuefeng Wang, George
V. Chertihin et al.,

et al.

J. Phys. Chem. A 2002,
106, 9213 - 9225.