

Liz Ha

1968

(Li H)₂

(74127j) Quantum chemistry of the lithium hydride dimer.
Tyndall, John R. (Illinois Inst. of Tech., Chicago, Ill.). 1968,
130 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich.,
Order No. 69-3869. From *Diss. Abstr. B* 1969, 29(11), 4067-8.
SNDC

th. xmuu

C.A. 1969. 71. 16

1970

Li₂ H₂

Li

cur. voc
ab. sex.
pocren

83145m Applications of diatomics-in-molecules theory. IV. Dimers of lithium hydride. Tyndall, John R.; Companion, Audrey L. (Dep. of Chem., Illinois Inst. of Technol., Chicago, Ill.). *J. Chem. Phys.* 1970, 52(4), 2036-9 (Eng). The Ellison semiempirical diats.-in-mols. method, applied to the study of dimeric LiH systems, yields predictions of 2 conformations stable with respect to isolated diat. systems. A metastable D_{2h} diamond structure (comparable to alkali-metal halide dimers studied by Berkowitz) with a Li-H sepn. of 3.36 Bohr units lies 13.8 kcal/mole lower in energy than the system $Li_2 + H_2$ and 28.4 kcal/mole lower than 2 LiH. A stable C_{2v} structure (analogous to previously predicted disphenoid Li_4 mols.) with perpendicular diats. Li_2 and H_2 sepd. by 2.66 Bohr units, lies 26.7 kcal/mole lower than $Li_2 + H_2$ and 41.3 kcal/mole lower than 2 LiH. Fundamental vibrational frequencies and certain characteristics of potential surfaces are presented for both stable species. The properties of 4 unstable linear dimers are examd. RCJQ

C.A. 1970. 72.16

1970

 $(\text{LiH})_2$

8 Д146. Приложения теории двухатомных фрагментов в молекулах. IV. Димеры LiH. Tyndall John R., Companion Audrey L. Applications of diatomic-in-molecules theory. IV. Dimers of LiH. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 4, 2036—2039 (англ.)

Структура,

м.и.

энергия
атомизации ΔH_f

ф. 1970.

Полуэмпирический метод двухатомных фрагментов в молекулах применен к изучению структуры димера LiH. Рассмотрены шесть возможных конформаций димера: две нелинейные с симметрией D_{2h} и C_{2v} и четыре линейные. Наиболее стабильным по отношению к изолированным системам $\text{Li}_2 + \text{H}_2$ и 2LiH оказался димер симметрии C_{2v} , состоящий из двух взаимно-перпендикулярных систем H_2 ($r_{\text{HH}} = 1,4$ ат. ед.) и Li_2 ($r_{\text{LiLi}} = 5,05$ ат. ед.) с расстоянием между их осями 2,66 ат. ед. и энергией

89

атомизации 153,5 ккал/моль при 0° К. Димер ромбич. структуры симметрии D_{2h} с $r_{HH}=4,0$, $r_{LiLi}=5,35$ и $\angle_{LiH}=3,35$ ат. ед. оказался метастабильным с энергией атомизации 140,6 ккал/моль при 0° К. Все линейные димеры оказались нестабильными по отношению к изолированным системам Li_2+H_2 и $2LiH$. Теплоты экзотермич. реакций $2LiH(^1\Sigma^+) \rightarrow (LiH)_2(^1B_{1g})$ и $Li_2(^1\Sigma_g^+) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Li_2H_2(^1A_1)$ оценены соответственно в 28,4 и 26,7 ккал/моль. Для обеих стабильных структур вычислены основные частоты колебаний. Ч. III, см. РЖФиз, 1969, 7Д122. А. Г. Туровец

BQP 5564-X

1971

(LiH)₂ (Двумеру.)

Companion A.L., Tyndall J.R.,

Studencki A.,

J. Phys. Chem., 1971, 75, N 7,

984-5

Li₂H₂

1972

(Vi.)
(смп. укаі.
хв. мех
паагет)

7985u Theoretical prediction of the existence and properties of the lithium hydride dimer. Kollman, Peter; Bender, Charles F.; Rothenberg, Stephen (Sch. Pharm., Univ. California, San Francisco, Calif.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1972, 94(23), 8016-20 (Eng). Accurate electronic structure calcns. are used to predict the existence and properties of the Li hydride dimer. The vibrational frequencies, quadrupole moment, and thermodynamic functions for the dimer were computed; the dimer is computed to be bound by 44 kcal/mole relative to 2 monomers at 1000°K. An anal. of geometry, charge redistribution, and Mo energy shifts in the linear and cyclic LiH dimer reveals interesting similarities to previous theoretical (H-bonded and Li-bonded complexes) and exptl. (structural studies of alkali halide dimers) work. The possibility of detecting other alkali hydride dimers and polymers is discussed.

C.A. 1973. 78. N2.

(+1) T. g. q.

Li₂, LiH, LiF, (LiH)₂, 9 1972
Be, BeH₂, BeO (u.n.). 18 4605

Schwartz M.E.,
Faraday Discuss. Chem. Soc.,
1972 (54), 21-5 (Eng).

Valence and core electron binding
energies by a valence-electron mole-
cular orbital theory based on
model potentials 2, 9, 10 etc 7b 9 3

C.A. 1974.80.N12.64052c 10



$E_i(\text{procrs } H_2, C_2H_4, \underline{Li_2H_2}) B \bar{X}-49$ 1976

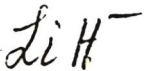
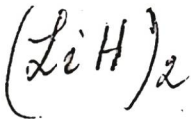
Jansen H.B., Lohman J.A.B., Pyrkko" J;
Chem. Phys., 1976, 12, N3, 273-280 (a.u.).

Spectral density analysis of nuclear
spin-spin coupling. II Karttree-Fock
LCAO studies for homonuclear coupling
constants.

Pr 9ms, 1976, 7D142

10

(93)



расчет
энергии
основн. сост;
структура

Л. 1976 N 23

* У-14152

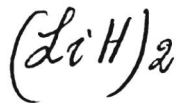
1976

23 Б35. О структуре димера LiH и его отрицательного иона. Jordan K. D. On the structure of the LiH dimer and its negative ion. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 40, № 3, 441—446 (англ.).

Методом Хартри-Фока проведены расчеты энергии основных состояний L:H , LiH^- и плоских димеров $(\text{LiH})_2$ и $(\text{LiH})_2^-$. Использован базис сгруппированных гауссовых функций с включением диффузных $2s$ - и $2p$ -орбиталей на атоме Li . При расчетах димеров геометрия менялась от плоской квадратной структуры с длиной стороны $1,8 \text{ \AA}$ (дипольный момент μ равен нулю) до линейной конфигурации LiHLiH ($\mu = 14,8 \text{ D}$). Наименьшей энергии ($1,95 \text{ эв}$ по отношению к двум изолированным молекулам LiH) отвечает ромбич. конфигурация $(\text{LiH})_2$ симметрия D_{2h} ; линейная конфигурация имеет энергию связи $1,06 \text{ эв}$. Найдено, что линей-

(+2) X

ная конфигурация аниона не менее чем на 0,2 эв ста-
 бильнее низшей по энергии конфигурации нейтр. моле-
 кулы. Предположено, что аналогичная ситуация будет
 иметь место и для галогенидов лития MX, обладающим
 еще большим дипольным моментом, чем LiH, так что
 именно линейная форма димера ответственна за обра-
 зование аниона MX^- в эксперим. исследованном ранее
 процессе $e + {}^1(\text{MX})_2 \rightarrow \text{MX}^- + \text{M} + \text{X}$. А. В. Немухин



(смеськыра)

XU-14152

1976



смеськыра.

A.P.

85: 83542g On the structure of the lithium hydride dimer and its negative ion. Jordan, K. D. (Dep. Eng. Appl. Sci., Yale Univ., New Haven, Conn.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 40(3), 441-6 (Eng). Ab initio calcns. are presented on the structure of the $(\text{LiH})_2$ and its neg. ion. The most interesting finding of this study is that the anion, resulting primarily from the binding of an electron in the large dipole field (≈ 14.8 debye) of linear LiHLiH , is stable with respect to the neutral dimer. Similar results are predicted for the alkali halide dimers $[(\text{MX})_2]^-$. The appearance potential for MX^- prodn. via the dissociative attachment process, $e^- + (\text{MX})_2 \rightarrow \text{MX}^- + \text{M} + \text{X}$, may be due to the linear form of the dimers. In earlier work by Ebinghaus, it was assumed that the appearance potential for MX^- prodn. from this reaction is due to the cyclic form of the dimers.

(+1) 

C.A. 1976 85 N 12

Li_2H_2

ВФ-5451-IX

1976

3 Д131. Применения простых молекулярных волновых функций. Ч. 13. Расчеты структур с мостиковыми атомами водорода в приближении открытых оболочек. Pakiari Ali H., Linnett John W. Applications of a simple molecular wavefunction. Part 13. Open-shell calculations for hydrogen-bridge structures. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1976, Part 2, 72, № 8, 1288—1297 (англ.)

м.к.

геометр

В многодетерминантном приближении метода плавающих сферич. гауссовых орбиталей (ПСГО) проведен расчет энергий и равновесных геометрич. конфигураций молекул Li_2H_2 , Be_2H_4 и B_2H_6 , а также соответствующих мономеров LiH , BeH_2 и BH_3 . Вычисленные энергии димеризации сопоставлены с величинами, полученными

ВФ-5451-IX

Ф-1977 №3

(+5) X

обычным вариантом метода ПСГО и другими методами. Многодетерминантный метод ПСГО использован также для расчета классических и неклассических (с одним атомом водорода в мостиковом положении) структур этилкатона $C_2H_5^+$. Найдено, что энергия классич. формы на 7 кдж/моль ниже энергии неклассич. формы, что согласуется с результатами других простых вариантов расчета в приближении МО, тогда как при учете электронной корреляции расчеты ряда авторов приводят к обратному выводу о большей стабильности неклассич. формы.

И. Ф. Степанов

(LiH)₂

оттиска 3779

1976

12 Б98. Образование водородной связи в линейной [системе] (LiH)₂. Rychlewski Jacek, Sabin John R. Hydrogen bonding in linear (LiH)₂. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 37, № 1, 180—183 (англ.)

В базисе гауссовых функций проведены расчеты линейной конфигурации Li₍₁₎—H₍₁₎—Li₍₂₎—H₍₂₎ димера (LiH)₂. Миним. значение энергии получено при межъядерных расстояниях $R(\text{Li—Li})$, $R(\text{Li}_{(1)}\text{—H}_{(1)})$ и $R(\text{Li}_{(2)}\text{—H}_{(2)})$, равных 6,5; 3,075 и 3,176 ат. ед., соотв. Энергия димеризации составляет величину 25,11 ккал/моль. Вычислены заселенности по Малликену. Сделано заключение, что по результатам энергетич. и спектроскопич. данных линейный димер (LiH)₂ может быть отнесен к системам с Н-связью, хотя и не является таковым с точки зрения представлений, базирующихся, напр., на концепции электроотрицательности.

А. В. Немухин

расчет
линейн.
конфиг.

X1976 N12

⊕ Embury! ☒

$(LiH)_2$

отт 3779

1976

6 Д179. Водородная связь в линейном $(LiH)_2$.
Rychlewski Jacek, Sabin John R. Hydrogen
bonding in linear $(LiH)_2$. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 37,
№ 1, 180—183 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе
гауссовских ф-ций $Li(10s2p)$ $H(8s1p)$ исследовано
электронное строение связанной водородной связью
(ВС) линейной системы $Li-H...Li-H$. Равновесные
длины связей найдены равными 1,627; 1,813 и 1,681 Å,
соответственно, дипольный момент 13,93 ед. Дебая,
энергия ВС 25,11 ккал/моль, т. е. ВС в этой системе —
одна из наиболее прочных из известных. Силовая по-
стоянная валентного колебания мостикового атома H

кв. мет.
расчет

от 1976

№6

оценена в $0,5161$ мдин/Å. Проведен анализ заселенностей по Малликену и приведены карты распределений электронной плотности. Отмечено, что электронная плотность убывает на концевом атоме Li и возрастает на всех остальных атомах, в том числе и на мостиковом атоме Н, заряд на котором отрицательный. Незначительная заселенность перекрывания группы Н...Li свидетельствует о преимущественно электростатич. характере ВС, а не ковалентном, как для обычной ВС. В то же время спектроскопич. характеристики системы должны быть такими же, как и в системах с обычной ВС.

В. Л. Лебедев

0885
J.C. ΔH° (Li_2 , LiBeH , LiBH_2 , LiCH_3 , LiNH_2 , LiOH ,
 LiF ,
 HBeLi , HBe_2H , HBeBH_2 , HBeCH_3 , HBeCH_3 ,
 HBeNH_2 , HBeOH , HBeF , Be_2 , BeBH , BeCH_2 , BeNH ,
 BeO)
also list (Li_2H_2 , LiHBeH , LiHBeH_2 , BeH_2LiH ,
 Be_2H_3 , BeHBeH_2 , HLiNH_3 , HBeHNH_3 , HLiCH_2 ,
 HBeOH_2 , HLiFH , HBeHFN) BX-1035
Dill J.D., Schleyer P.V.R., Binkley J.S.,
Pople J.A.,
J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 119, 6159-6173 (acc.)
molecular orbital theory of the electronic
structure of mole- — cules. 34. Structures
and energies of small
Mol. Phys., 1978, 3 2 112 10, 11 (4)

$(\text{LiH})_2$

расчет
энергии
межмо-
лекуляр.

номер 5242 1977

Ng K.-ch., et al.

Mol. Phys., 1977,
33 (3), 699-715.

● (см. $(\text{HF})_2$; III)

BX-1438

1977

OH^- , BeH^- , BO^- , CN^- , LiF^- , LiCl^- ,
 LiH^- , NaH^- , BeO^- , MgH^- , SH^- ,
 NH_2^- , NO_2^- , LiCN^- , LiNC^- , Li_2O^- ,
 $(\text{LiH})_2^-$, LiCH_3^- , LiOH^- , LiH^-

(Harriet
u. n.)

Simons J.

„Annu. Rev. Phys. Chem. Vol. 28 Palo Alto, Calif., 1977, 15-45 (annu.)

Theoretical studies of negative molecular ions.

PNE Phys., 1978, 9D72

10

1978

 Li_2H Li_2H_2 LiH_2 (D_0^0) $(+2)$ 

89: 121634f Mass spectrometric investigation of the gas species in the lithium-hydrogen system. Ihle, H. R.; Wu, C. H. (Inst. Chem., KFA Juelich G.m.b.H., Juelich, Ger.). *Adv. Mass Spectrom.* 1978, 7A, 636-9 (Eng). Three compds. were identified in the Li-H system; they are Li_2H , Li_2H_2 , and LiH_2 . The atomization energies of these compds. were detd.

B.H., 1978, 89, 114

Li₂H₂

Commun 8609

1979

Friedelmann F, et al.

allways
anys

Z. phys. Chem. (DDR)
1979, 260, N4, 693-700

coll. H₄ - III

1979

 $(LiH)_2$

93: 225975s Theoretical study of the lithium hydride dimers using the FSGO method. Tamassy-Lentei, I.; Szaniszló, J. (Elm. Fiz. Tansz., Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, Hung.). *Acta Phys. Chim. Debrecina* 1979, 21, 7-12 (Eng). The ground state energy and equil. geometry of the LiH dimer were calcd. by the FSGO method in agreement with other predicted theor. values. The LiH mol. has linear and the more stable cyclic planar rhombic structures. L. Somogyi

kb. szer.
párat

C.A. 1980. 23, N24

$(LiH)_2$

1979

7 Д167. Теоретическое исследование димеров LiH с использованием метода плавающих сферических гауссовских функций. Theoretical study of the LiH dimers using the fsgo method. Tamassy-Lentei L., Szaniszló J. «Acta Univ. Debrecen. Ser. phys. et chim.», 1979, 21, 7—12 (англ.; рез. венг., рус.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе плавающих сферических гауссовых ф-ций исследовано

геометр.
молекулы,

ΔE

Ф. 1980. №7

электронное строение линейного (I) и циклич. (II) димеров LiH. Для I из 4 возможных стабильной является только структура LiHLiH с длинами связей 3,103; 3,357 и 3,334 ат. ед. (в мономере 3,226) и энергией димеризации 0,0471 ат. ед. Для II стабильна ромбич. форма (более выгодная, чем I) симметрии D_{2h} с расстояниями Li—Li, H—H и Li—H 4,212; 5,500 и 3,463 ат. ед. и энергией димеризации 0,0952 ат. ед. Полученные результаты согласуются с данными более точных неэмпирич. расчетов.

В. Л. Лебедев

$(\text{LiM})_2$

1981

Kato M., et al.

молекуляр.
структура Inorg. Chem., 1981,
20, N 11, 3659-3663.

●
(с см LiM ; III)

$(\text{LiH})_2$

1981

Kurtz Henry A.,
et al.

Кб. уел.
пачуи.

J. Chem. Phys., 1981,
75, N 4, 1876-1887.

●
(уел. LiH; III)

1981

Li_2H_2

23 Б88. Исследование геометрического строения и силового поля молекулы Li_2H_2 методом ССП МОЛКАО. Соломоник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С. «Тез. докл. 14-го Всес. Чугаевского совещ. по химии комплекс. соедин., 1981. Ч. 2». Иваново, 1981, 636

Li

Методом Хартри—Фока—Рутана в базисе Хузинга—Данинга с двухэкспонентной контракцией и поляризац. функциями p -типа на атомах водорода $(9s4p/4s2p)\text{Li}$, $(5s2p/3s1p)\text{H}$ найдена равновесная геометрич. конфигурация ядер. коэф. силового поля и частоты колебаний ромбич. (D_{2h}) молекулы Li_2H_2 :
 $\nu_1(A_g) = 1181 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(A_g) = 523 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(B_{3g}) = 861 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(B_{1u}) = 952 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5(B_{2u}) = 1061 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6(B_{3u}) = 620 \text{ см}^{-1}$. Исследование потенциальной поверхности вблизи линейной конфигурации $\text{Li—H—Li—H} (C_{\infty v})$ показало, что конфигурация $C_{\infty v}$ нестабильна к деформационным движениям ядер, приводящим к понижению симметрии, т. е. представляет собой седловую точку на многомерной потенциальной поверхности молекулы. Из резюме

X. 1981, 19, N 23.

Li_2H_2

1981

Сусанов Л. П. и др.

Мез. докл. 14²⁰ Всес. Учен.
евского совещ. по оптике
комплекс. веден., 1981, ч. 2
Иваново, 1981, 653 - 654.

пом.; V_i
сч. поет;
кв. мех.
расчет.

(сч. LiH ; III)

Li_2H_2

От. 16050

1982

11 Б27. Аб initio исследование геометрического строения силового поля молекулы, Li_2H_2 . Соломо-
ник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С. «Ж.
неорган. химии», 1982, 27, № 2, 275—279

Методом Хартри—Фока—Рутана в базисах $(7s1p/4s1p)_{\text{Li}}$, $(4s1p/2s1p)_{\text{H}}$ и $(9s4p/4s2p)_{\text{Li}}$, $(5s2p/3s1p)$ рассчитаны равновесная геометрич. конфигурация ядер, коэф. наиболее общего силового поля и частоты колебаний ромбич. (D_{2h}) молекулы Li_2H_2 . Исследована ангармоничность неплоского колебания типа B_{3u} . Рассмотрена устойчивость линейной формы димера Li—H—Li—H ($C_{\infty v}$) к асимм. деформациям. Из резюме

ab-initio
расчет

Х. 1982, 19, № 11.

Li_2H_2

Om. 16050

1982

суд. норм,
смысла,
неопредел.
распредел.

96: 110479c Ab initio study of the geometrical structure and field of force of the lithium hydride dimer (Li_2H_2) molecule. Solomonik, V. G.; Ozerova, V. M.; Krasnov, K. S. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). Zh. Neorg. Khim. 1982, 27(2), 275-9 (Russ). The equil. geometry, force consts., and mol. vibrations of Li_2H_2 rhombic (D_{2h}) mol. were calcd. by the Hartree-Fock-Roothaan method by using 2 GTO basis sets (7s1p/4s1p)Li, (4s1p/2s1p)H (I) and (9s4p/4s2p)Li, (5s2p/3s1p)H (II). The anharmonicity of nonplanar B_{3u} vibration was investigated. The stability of the linear dimer Li-H-Li-H ($C_{\infty v}$) to deformation, leading to decrease in symmetry, was analyzed. Calcns. within basis set II indicate instability of the linear dimer; basis set I leads to a stable configuration with a low barrier to $C_{\infty v} \rightarrow D_{2h}$ isomerization (~ 0.4 kcal/mol).

C. A. 1982, 96, N14.

Li₂H₂

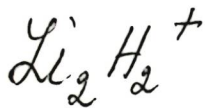
1983

Wu. C. H.

переводим.
исследов.,
A. P.

Ber. Kernforschungsan-
lage Jülich, 1983,
N 1878, 113 pp., ill.

(с.л. LiH⁺; III)



1986

Cardelino B. H.,
Eberhardt W. H., et al.

геометр., *J. Chem. Phys.*, 1986,
структ. 84, N 6, 3230-3242.

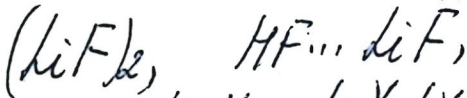
(см. LiH_3 ; III)



1986

104:174791q Ab-initio calculations on lithium-bonded dimers: a brief review. Sannigrahi, A. B.; Kar, Tapas; Niyogi, B. Guha Dep. Chem., Indian Inst. Technol., Kharagpur, 721 302 India). *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* 1986, 96(3-4), 253-62 (Eng). A review with 27 refs. is given on ab-initio calcns. of properties (mainly mol. structure and heat of assocn.) of lithium-bonded (i.e., a 1-center bond as in hydrogen-bonding) complexes, including $(\text{LiX})_2$ [$\text{X} = \text{H}, \text{F}$], $\text{HF} \cdots \text{LiF}$, $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{LiX}$ [$\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$], $\text{H}_2\text{O}(\text{MeOH}) \cdots \text{LiX}$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$], and $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{LiX}$ [$\text{X} = \text{H}, \text{F}$].

ab initio
papers



(+3) 

c.A.1986, 104, N20.

$(\text{LiH})_2$

[Dm. 24749]

1986

Schleyer P.R.,
Pople J.A.,

ab initio
pacem

Chem. Phys. Lett., 1986,
129, N5, 475-480.

Li_2H_2

1987

106: 126206x Binary association complexes of lithium mono-hydride, beryllium dihydride, and borane. Relative isomer stabilities and barrier heights for their interconversion: energy barriers in the dimerization reactions. DeFrees, D. J.; Raghavachari, Krishnan; Schlegel, H. B.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R. (Dep. Chem., Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, PA 15213 USA). *J. Phys. Chem.* 1987, 91(7), 1857-64 (Eng). Ab initio MO theory was used to study Li_2H_2 , LiBeH_3 , LiBH_4 , Be_2H_4 , BeBH_5 , and B_2H_6 . Geometry optimizations and vibrational anal. at the HF/6-31G* level indicate $\text{Li}-(\text{H})_2-\text{Li}$ (D_{2h}), $\text{Li}-(\text{H})_2-\text{BeH}$ (C_{2v}), $\text{Li}-(\text{H})_3-\text{BH}$ (C_{3v}), $\text{HBe}-(\text{H})_2-\text{BeH}$ (D_{2h}), $\text{HBe}-(\text{H})_3-\text{BH}$ (C_{3v}), and $\text{H}_2\text{B}-(\text{H})_2-\text{BH}_2$ (D_{2h}) to be the most stable forms. Inclusion of electron correlation corrections at the MP4/6-31G** level does not alter these conclusions. Other isomers were examd. The potential energy surfaces for the species are generally flat. Activation energies for isomer interconversion and H scrambling reactions are generally <10 kcal mol⁻¹. There is no activation energy for the dimerization of LiH or BeH₂. The same is true for the dimerization of BH₃ at the correlated MP2/6-31G* level, although a small barrier is found on the HF/6-31G* surface. Enthalpies of complexation at 298 K from sep. LiH, BeH₂, and BH₃ fragments, ΔH°_{298} , computed by using the HF/6-31G* harmonic frequencies and the MP4/6-31G** electronic energies are: Li_2H_2 , -45.9; LiBeH_3 , -43.6; LiBH_4 , -60.1; Be_2H_4 , -30.5; BeBH_5 , -45.7; B_2H_6 , -36.0 kcal mol⁻¹.

сложные,
дв., неорем.
фрагм

(5) 12

C.A. 1987, 106, N 16.

$\text{LiBeH}_3, \text{LiBH}_4,$

BeH_4 , BeBH_5 , BeH_6

LiH₂

1987

9 Д57. Бинарные ассоциативные комплексы LiH, BeH₂ и BH₃. Относительные стабильности изомеров и высоты барьеров для их взаимного превращения. Энергетические барьеры в реакциях димеризации. Binary association complexes of LiH, BeH₂, and BH₃. Relative isomer stabilities and barrier heights for their interconversion. Energy barriers in the dimerization reactions. DeFrees D. J., Raghavachari Krishnan, Schlegel H. B., Pople J. A., Schleyer P. v. R. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 7, 1837—1864 (англ.)

теор. расчет

Неэмпирическая теория МО применена для изучения шести комплексов: Li₂H₂, LiBeH₃, LiBH₄, BeH₄, BeBH₅ и B₂H₆. При оптимизации геометрии и колебательном анализе в рамках ХФ/6—31 ГФ* определены наиболее стабильные формы комплексов: Li—(H)₂—Li (*D*_{2h}), Li—(H)₂—BeH (*C*_{2v}), Li—(H)₃—BH (*C*_{3h}), HBe—(H)₂—BeH (*D*_{2h}), HBe—(H)₃—BH (*C*_{3v}) и H₂B—(H)₂—BH₂ *D*_{2h}. Включение электрон-

(45)

X

ф. 1987, 18, № 9

ной корреляции в рамках приближения МП4/6—31 ГФ** дает те же результаты. Подробно исследованы также др. изомеры и найдено, что поверхности потенц. энергии этих комплексов в основном плоские. Получены энергии активации для взаимного превращения изомеров, значения которых в основном < 10 ккал/моль. Исследование потенц. поверхностей для ХФ/3—21 ГФ показывает, что они не имеют энергий активации для димеризации LiH или BeH_2 . Аналогичный результат получен для димеризации BH_3 в рамках коррелированного метода МП2/6—31 ГФ**, однако небольшой барьер найден для поверхности ХФ/6—31 ГФ**. Энтальпия комплексообразования при 298 К из отдельных фрагментов LiH , BeH_2 и BH_3 рассчитана с использованием гармонич. частот ХФ/6—31 ГФ* и электронных энергий МП4/6—31 ГФ**.

Н. В. В.

Li_2H_2

1987

электрон.
структура,
расчет

⊕ Δ

16 Б1105. Бинарные комплексы, образованные из LiH , BeH_2 и BH_3 . Относительные стабильности изомеров и высоты барьеров для процессов внутренней конверсии. Энергетические барьеры реакций димеризации. Binary association complexes of LiH , BeH_2 , and BH_3 . Relative isomer stabilities and barrier heights for their interconversion: Energy barriers in the dimerization reactions. DeFrees D. J., Raghavachari K., Schlegel H. B., Pople J. A., Schleyer P. R. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 7, 1857—1864 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП с оптимизацией геометрии в базисе 6—31* ГФ, а также по теории возмущений Меллера—Плессета 4-го порядка (МП4) в базисе 6—31** ГФ проведены расчеты электронного строения комплексов Li_2H_2 (I), LiBeH_3 (II), LiBH_4 (III), Be_2H_4 (IV), BeBH_5 (V) и B_2H_6 (VI), дополненные анализом нормальных колебаний. Наибольшей энергии стабилизации комплексов отвечают структуры $\text{Li} \dots (\text{H}_2) \dots \text{Li}(\text{D}_{2h})$, $\text{Li} \dots (\text{H})_2 \dots \text{BeH}(\text{C}_{2v})$, $\text{Li} \dots$

x. 1987, 19, n16

$\dots (\text{H})_3 \dots \text{BH}(\text{C}_{3v})$, $\text{HBe} \dots (\text{H})_2 \dots \text{BeH}(\text{D}_{2h})$, $\text{HBe} \dots$
 $\dots (\text{H})_3 \dots \text{BH}(\text{C}_{3x})$ и $\text{H}_2\text{B} \dots (\text{H})_2 \dots \text{BH}_2(\text{D}_{2h})$. До-
 бавление поляризац. p -ф-ции на атоме Н слабо влия-
 ет на полные энергии комплексов. Учет корреляции
 электронов приводит к увеличению энергий ассоциа-
 ции. Этот эффект мал для I, но заметно возрастает
 с увеличением числа электронов комплекса и числа
 мостиковых атомов Н. Исследованы структуры других
 изомеров I—V с более высокой энергией. Энергии ак-
 тивации p -ций изомеризации не превышают 10 ккал/
 /моль. Вычисленные в базисе МП4/6—31*ГФ с уче-
 том нулевых колебаний энтальпии образования ком-
 плексов равны (в ккал/моль) —45,9 для I, —43,6 для
 II, —60,1 для III; —30,5 для IV, —45,7 для V и
 —36,0 для VI. Э. Д. Герман

Li2H2

(Om. 26553)

1987

De Frees D.J., Raghava-
chari K., et al.,

copy m.,
Li, Δ₂H,
meopem-
pacem

J. Phys. Chem., 1987,
91, N7, 1857-1864.

(LiH)₂

1988

110: 121763z Ab initio investigation of the nature of bonding in lithium compound (LiX) dimers with first row substituents. Sannigrahi, A. B.; Kar, Tapas (Dep. Chem., Indian Inst. Technol., Kharagpur, 721302 India). *THEOCHEM* 1988, 49, 149-60 (Eng). Localized MOs (LMO), at. charges, bond overlap populations, bond orders and valencies of LiX (X = H, BeH, BH₂, CH₃, NH₂, OH and F) and their dimers have been calcd. using 4-31G, 6-31G* and a mixed (4-31G/6-31uG*/6-31G**) basis set. The quantities related to charge distribution have been calcd. using Mulliken and Loewdin schemes of population anal. Three-center LiAli bonding is found in (LiH)₂8 (LiBeH)₂, (LiBH₂)₂ and (LiCH₃)₂. A completely charge-sepd. electrostatic model appears to be more satisfactory for the description of bonding in the remaining dimers. The LMO picture of bonding is supported by changes in bond orders and valencies occurring upon dimerization. The Loewdin scheme of population anal. appears to be inadequate for the description of charge distribution and related properties in predominantly ionic mols.

момент. заряд
структуры
и связи

(43) X

C.A. 1989, 110, N 14

Li_2H_2

1989

6 Д225. Неэмпирические расчеты статической поляризуемости и колебательного спектра комбинационного рассеяния молекулы Li_2H_2 / Коновалов С. П., Горский О. В., Бобкова В. А. // Ж. физ. химии.— 1989—63, № 2.— С. 556—558

Методом конечного поля в приближении Хартри—Фока—Рутана найден тензор статич. поляризуемости молекулы Li_2H_2 . Качество используемого базиса проверено на примере мономерной молекулы LiH . Получены также значения сечений рассеяния излучения на колебательных уровнях молекулы Li_2H_2 , которые пропорциональны интенсивностям линий в спектре КР. Резюме

М.А.

ср. 1989, № 6

Li_2H_2

1989

12 Б1092. Неэмпирические расчеты статической поляризуемости и колебательного спектра комбинационного рассеяния молекулы Li_2H_2 / Коновалов С. П., Горский О. В., Бобкова В. А. // Ж. физ. химии.— 1989.— 63, № 2.— С. 556.— Рус.

Методом конечного поля в приближении Хартри—Фока—Рутана найден тензор статич. поляризуемости молекулы Li_2H_2 . Кач-во используемого базиса проверено на примере мономерной молекулы гидрида лития. Получены также значения сечений рассеяния излучения на колебат. уровнях молекулы Li_2H_2 , к-рые пропорциональны интенсивностям линий в спектре комбинац. рассеяния. Резюме

М.П.

Х. 1989, № 12

Li_2H_2

1989

/ 110: 239361v Nonempirical calculation of the static polarizability and vibrational Raman spectra of dimeric lithium hydride (Li_2H_2) molecules. Konovalov, S. P.; Gorskii, O. V.; Bobkova, V. A. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1989, 63(2), 556-8 (Russ). The finite-field method in the Hartree-Fock-Roothan approxn. was used to find the tensor of static polarizability of the Li_2H_2 mol. The qual. usable basis was verified on the example of a monomeric mol. of LiH . A value was also obtained for the cross section of radiation scattering in vibrational levels of the Li_2H_2 mol., which is proportional to the line intensities in the Raman spectra.

(incop. panem)



C.A. 1989, 110, N 26

Li_2H_2^+

1990

pacem

/ 114: 49775t Fragment-localized analysis of the multiconfigu-
rational wavefunctions. Buchachenko, A. A.; Nemukhin, A. V.;
Stepanov, N. F. (Dep. Chem., Moscow State Univ., 119899 Moscow,
USSR). *Chem. Phys.* 1990, 148(2-3), 309-14 (Eng). A technique is
described which provides useful interpretation of results obtained
with ab initio approaches. This technique is applied to analyze a
charge distribution upon the dissocn. of the Li_2H_2^+ system, and the
diat. fragment localized orbitals are used. Another example includes
the anal. of the $^2\Pi$ states of CHH^+ and a new picture of pseudocrossings
is introduced.

12(4) CHH^+

C.A. 1991, 114, N 6

LiH_2

(DM-35309)

1990

Michels H.H., Wadchra
J.M.,

структура,
стабильн.

Int. J. Quantum.

Chem.

Quantum.

Chem. Sym.

1990,

N

24,

521 - 529

Li_2H_2^+

Pan Zhifang,

1994

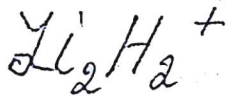
Borkman R.F. et al.

ab initio
расчет

Vi, спектр.,
свойств.

J. Chem. Phys. 1994,
101 (9), 7782-7.

(ср.  H_4^+ ; III)



1995

Tamassy-Lentzi I.,
Szatizlo J.

теор.
расчет,
До, сепарат. Debrecen 1995,

30(1) ●, 27-33.

(ссыл. Li_nH_m^+ ; III)