

LiH₂

(LiH₂)

1987

94114y Wave mechanical absolute calculations on molecules and atomic systems by the S.C.F.-M.O.-L.C.(L.C.G.O.) [linear combination Gaussian orbitals] method. VII. The system (LiH₂). H. Preuss and G. Diercksen (Max-Planck-Inst. Phys. Astrophys., Munich, Ger.). *Int. J. Quantum Chem.* 1(5), 631-5(1967)(Ger); cf. preceding abstrs. (LiH₂)⁻ was investigated for several nuclear positions, taking all 6 electrons into account. A metastable mol. was found having a linear configuration ($R_{LiH} = 3.5 \pm 0.2$ at. units) and a total energy 0.12 at. units lower than that of the sepd. atoms. (LiH₂)⁻ can dissociate into Li⁻ + H₂; the total energy of which is 0.01 at. units smaller. The potential barrier for this process is 0.15 at. units. The energy hypersurface is given graphically and the formation (as well as the decompn.) of (LiH₂)⁻ is discussed.

RCMS

C.A. 1987. 57. 20

1968

LiH₂

V Б38. Приложения теории комплекса двух атомов в молекулах. I. Предсказание устойчивых молекул LiH₂ и Li₂H. Companion Audrey L. Applications of diatomic-molecules theory. I. Prediction of stable LiH₂ and Li₂H molecules. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 3, 1186—1191 (англ.)

(γ_1, γ_2)

Полуэмпирич. приближение комплекса двух атомов в молекулах, развитое Эллисоном, рассматривается в приложении к молекулам LiH₂ и Li₂H, ненаблюдавшимся экспериментально. Для LiH₂ найдено, что состояние равнобедренного треугольника ²A₁ является наиболее устойчивым с энергией 13,5 ккал/моль по отношению к распаду Li+H₂(¹Σ_g⁺). Для Li₂H устойчивым является линейное симметричное состояние ²Σ_u с энергией 19,6 ккал/моль по отношению к распаду Li+LiH(¹Σ⁺). Энергии ионизации, характеристики потенциальных поверхностей и главные колебательные частоты оцениваются для обеих молекул.

Резюме

№. 1969. 3

LA

1968

LiH₂

LiH

кв. - мех.
расчет

90062c Applications of diatomics-in-molecules theory. I. Prediction of stable LiH₂ and Li₂H molecules. Audrey L. Companion (Illinois Inst. of Technol., Chicago, Ill.). *J. Chem. Phys.* 48(3), 1186-91(1968)(Eng). The semiempirical diatomics-in-mols. approach developed by F. O. Ellison (1963) is applied to the mols. LiH₂ and Li₂H, both unobserved exptl. For LiH₂, an isosceles triangular ²A₁ state with the diat. component H₂ at its equil. internuclear distance is predicted most stable, bound by 13.5 kcal./mole with respect to Li + H₂(¹Σ_g⁺). A linear sym. ₂Σ_v⁺ state of Li₂H is stable by 19.6 kcal./mole with respect to Li + LiH(¹Σ⁺). Ionization energies, characteristics of potential surfaces, and fundamental vibrational frequencies are predicted for both mols.

RCJQ

C.A. 1968. 68. 20



1968

Li H₂

Изм. метр. расче

10 Д102. Применение теории «атомных пар в молекулах». I. Предсказание стабильности молекул LiH₂, Li₂H. Companion Audrey L. Applications of diatomic-in-molecules theory. I. Prediction of stable LiH₂ and Li₂H molecules. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 3, 1186—1191 (англ.)

Полуэмпирический метод «атомных пар в молекулах» применяется для расчета экспериментально ненаблюдаемых молекул LiH₂, Li₂H. Найдено, что LiH₂ в состоянии ²A₁ с треугольной конфигурацией ядер имеет энергию меньшую на 13,5 ккал/моль, чем Li+H₂(¹Σ_g⁺). Линейное симметричное ²Σ_u⁺-состояние Li₂H на 19,6 ккал/моль стабильнее Li+LiH(¹Σ⁺). Получены характеристики потенц. поверхностей, колебательные частоты и потенциалы ионизации. В. П. Булычев

03.1968. 10 Д



1968

V 5946

$\text{BeH}_2, \text{BeH}_3^-, \text{LiH}_2, \text{BH}_3, \text{BH}_2^+, \text{BH}_4^-$

(ζ_i, ϵ_i)
 $\text{CH}_4, \text{CH}_3^+, \text{CH}_3^-, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3, \text{NH}_2^-, \text{HF}, \text{OH}^- (\zeta_c)$

Frost A.A.,

J. Phys. Chem., 1968, 72, 1289-1293

10

PREX, 1968, 99104

$E_i(\text{paucet})$ ($H_2, LiH, \underline{LiH_2}, Be_2, HF$) ¹⁹⁶⁹ 10 9
Megyí M.G., Mezei M., Szondy T,
Theoret. chim. acta, 1969, 15, v 4, 233-
1087 292/auru)

Determination of molecular
properties by the method of moments

II.



12

Puekutu, 1970, 12526

10

paper by E, De (H_3^+ , H_5^+ , H_7^+ , LiH_2^+ , 1970
Pop1081-IX 109 LiH_4^+ , LiH_6^+ , BeH_2^+)
140)

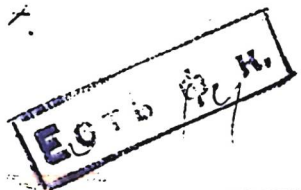
Easterfield J., Linnett J.W., 1081

Chem. Commun., 1970, 11, 64(a.u.).

The ions H_n^+ and the possibility
of LiH_n^+ and BeH_n^+ .

(em. H_n^+ ; 14)

Proc. Roy. Soc., 1970, 12, 534



LiH₂

ВФ-Т-5564

1971

ze

9 Д92. Исследование димеров гидридов щелочных металлов с помощью ионной модели Риттнера. Companion A., Tundall J. R., Studencki A. A Rittner ionic model study of alkali hydride dimers. «J. Phys. Chem.», 1971, 75, № 7, 984—985 (англ.)

С помощью ионной модели Риттнера произведен расчет энергий димеризации и межатомных расстояний в димерах гидридов щелочных металлов. Для (LiH)₂ произведено сравнение с результатами расчета по методу «двухатомных молекул в молекуле». В. И. Барановский

Ф. 1971-92

Li H₂

1972

Kahn L.R., Goddard W.H.

rev. corr.

J. Chem. Phys., 1972, 56,

paper

N 6, 2685-2701.

see LiH; III

40522.73 16
Ch, Ph, TE

LiH₂ 40604 02 1973
кв. мех. яаерг. * 43-4960

К р. N 40522.7299

Karo Arnold, Krauss Morris, Wahl Arnold C.
Recent applications of the multiconfiguration self-consistent field method to polarizabilities, excited states, Van der Waals forces, and triatomic surfaces.

"Int. J. Quant. Chem. Symp.", 1973, N 17, 43-159
(англ.) 0.115

088 095

= 1 0 7

ВИНИТИ

1973

Li H₂

Do
kb. iere.
paerem

Koffenetti Richard C.
Ruedenberg Klaus
J Chem Phys 1973, 59(11)
5978-91 (Eng)

(all H₃⁺; III)

LiH_2

1973
13 Б86. Расчет поверхностей потенциальной энергии методом двухатомных фрагментов в молекуле. II. Неадиабатическое спин-орбитальное взаимодействие. Tully John C. Diatomics-in-molecules potential energy surfaces. II. Nonadiabatic and spin-orbit interactions. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, № 9, 5122—5134 (англ.)

Получены ур-ния для расчета поправок неадиабатич. и спин-орбитального взаимодействий в методе двухатомных фрагментов в молекуле (см. сообщ. I, РЖХим, 1973, 16Б16). В качестве приближения H_0 выбирается либо обычное приближение Борна — Оппенгеймера, либо «адиабатич. приближение», в к-ром H_0 записан как сумма электронного оператора H_{el} и оператора спин-орбитального взаимодействия H_{so} . Электронная волновая функция ψ_k записывается как линейная комбинация $\sum_{h,m} \Gamma_{hm} \Phi_m$ «многоатомных» базисных функций Φ_m , каждая из к-рых строится из произведений γ точных атомных волновых функций, так чтобы Φ_m были собственными для операторов S_z и S^2 . Оператор H_{so} представлен как сумма одноэлектронных операторов и сумма двухэлектронных операторов, включающая суммирование только по таким парам электронов, к-рые первоначально относились к какому-либо

расчет
поверхн.

методом Борна — Оппенгеймера

ⓧ

ⓧ

облиц

л. 1974. № 13

одному атому (центру). При выводе выражений для матричных элементов различных операторов функции ψ предполагаются слабо зависящими от геометрии молекулы. Поэтому при учете неадиабатич. поправок матричные элементы $\langle \Phi_m | \nabla_M | \Phi_n \rangle$ и $\langle \Phi_m | \nabla_M^2 | \Phi_n \rangle$ принимаются равными нулю и учитывается зависимость от ядерных координат только коэф. Γ_{km} , матричных элементов H_0 и интегралов перекрывания. В качестве примера рассмотрены 2 процесса: $\text{Li}(2^2P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}(2^2S) + \text{H}_2$ и $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$. Показано, что неадиабатич. поправки при расчете потенциальных поверхностей LiH_2 (состояния типа $2A'$) существенны лишь в весьма локализованных областях пространства вблизи пересечения потенциальных поверхностей. В этих областях поправки по величине достаточны для того, чтобы индуцировать с высокой вероятностью электронные переходы, ответственные за процессы релаксации возбужденных состояний. Полученные результаты для обоих процессов удовлетворительно согласуются с имеющимися эксперим. данными.

Н. Ф. Степанов

ХЮКР
отен'

Li_2H (parent n.n., E_i) 1975
England W.B., Saebelli N.H., Wahl
A.C.,
X-9630

J. Chem. Phys, 1975, 63, 111, 4596-4605
(cum)

A theoretical study of Li_2H . I Basis
set and computational survey of exci-
ted states and possible reactions paths.

PuChy, 1976, 59291

10

Ⓟ

Li-H₂

Kochanski E.

1975

(E, xv. mex.
расчет)

"Theor. chim acta"
1975, 39, N4, 329-337 (avis)

(see H₂-H₂; III)

HLi₂ (кв. мех. систем) 1975
X-9022

Siegbahn P., Schaefter H. F., III,
J. Chem. Phys., 1975, 62 (9),
3488-95

Potential energy surfaces for
atomic hydrogen + Li₂ + LiH + Li
ground state surface from large
scale configuration interaction.

C.A. 1975.83 N4. 33260h. NO



Li H2

1975

Рисунки Ю. В.

кб. мех.
рисунки

"Вопрос методики в науч. методологии
исследования фазар" 1975, 31-35
Уфа.

(с. 43; III)

LiHH

1975

84:22323u Nonempirical calculation of the LiHH linear system by the trial function method. Yusim, Yu. M.; Lyast, I. Ts. (Otd. Fiz. Mat.; Ufa, USSR). Zh. Strukt. Khim. 1975, 16(3), 493-5 (Russ). The potential surfaces were calcd. for the ground and 1st 2 excited states of the linear system LiHH. The energy barrier for the reaction $\text{LiH} + \text{H} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2$ is 0.01202 at. units and of $\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$ is 0.0708 at. units.

кб, мед.
факт

C.A. 1976. 84. N4

LiNH

кв. мех. раб

2 Б41. Неэмпирический расчет линейной системы LiNH методом триальной функции. ЮСИМ Ю. М., Ляст И. Ц. «Ж. структур. химии», 1975, 16, № 3, 493—495

1975

Рассчитана потенциальная Пв основного и двух первых возбужденных состояний линейной молекулы LiNH. Использован метод триальной функции, позволяющий сформулировать данную задачу как трехэлектронную проблему. Фиксированная геминь внутренней оболочки Li задана как произведение 1s-орбиталей лития, аппроксимированных двумя гауссовыми функциями (ГФ) каждая. 1s-Орбиталь водорода аппроксимирована тремя ГФ, валентная орбиталь лития — двумя ГФ, одна из к-рых закреплена на ядре, а вторая — плавающая. Параметры валентной орбитали подобраны в точке минимума энергии LiH и экстраполированы на другие конфигурации трехатомной системы аналитич. ф-лами. Для р-ции $\text{LiH} + \text{H} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2$ получено значение барьера 0,0102 ат. ед., для р-ции $\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$ 0,0708 ат. ед. Наименьшая разность энергий основного и первого возбужденного состояний LiNH равна 0,073 ат. ед.

А. В. Немухин

№ 1976 N2

LiNH

1975

1 Д145. Неэмпирический расчет линейной системы LiNH методом триальной функции. Юсим Ю. М., Ляст И. Ц. «Ж. структур. химии», 1975, 16, № 3, 493—495

потенц.
кривые

Произведен неэмпирич. расчет потенц. поверхности линейной системы LiNH методом пробной ф-ции. Волн. ф-ция LiNH представлена в виде антисимметризованного произведения геминиали, описывающей внутренние электроны атома Li, и трехэлектронной групповой ф-ции, описывающей валентный электрон Li и электроны атомов H. Вычисленные значения барьеров реакций $LiH + H \rightarrow Li + H_2$ и $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$ равны 0,0102 и

0,0708 ат. ед. соответственно. Построены потенц. поверхности двух первых возбужденных состояний.

О. В. Сизова

Ф 1976 №1

LiH_2

1975

10 Б84. Неэмпирический расчет потенциальной поверхности трехатомной системы LiH_2 . Юсим Ю. М. «Теор. и эксперим. химия», 1975, II, № 6, 815—819

В приближении трехэлектронных групповых функций рассчитаны потенциальные Пв системы LiH_2 для углов $\angle LiHH$ 180, 150 и 120°. Долина, отвечающая в предель-

ном случае состоянию с разделенными Li и H_2 , заходит ниже точки миним. барьера. Следовательно, при столкновении Li с H_2 велика вероятность протекания р-ции без образования LiH . Вычислены барьеры р-ций $LiH + H \rightarrow Li + H_2$ и $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$. Установлено, что отклонение атомов от линейного расположения в пределах 30° не влияет существенно на величину барьера р-ции $LiH + H \rightarrow Li + H_2$. При больших отклонениях величина барьера резко возрастает.

Автореферат

к 1976 N 10

LiH_2

1975

5 Д292. Неэмпирический расчет потенциальной поверхности трехатомной системы $LiHH$. Юсим Ю. М. «Теор. и эксперим. химия», 1975, 11, № 6, 815—819

В приближении трехэлектронных групповых функций рассчитаны потенц. поверхности системы $LiHH$ для углов $\angle LiHH$ 180° , 150° и 120° . Долина, отвечающая в предельном случае состоянию с разделенными Li и H_2 , заходит ниже точки миним. барьера. Следовательно, при столкновении Li с H_2 велика вероятность протекания реакции без образования LiH . Вычислены барьеры реакций $LiH+H \rightarrow Li+H_2$ и $Li+H_2 \rightarrow LiH+H$. Установлено, что отклонение атомов от линейного расположения в пределах 30° не влияет существенно на величину барьера реакции $LiH+H \rightarrow Li+H_2$. При больших отклонениях величина барьера резко возрастает.

Автореферат

расчет
потенц.
поверхн.

Ф. 1976, № 5

LiHH

1975

85: 130779b Nonempirical calculation of the potential surface of the lithium hydrogen hydride triatomic system. Yusim, Yu. M. (Inst. Khim. Bashk., Ufa, USSR). *Teor. Eksp. Khim.* 1975. 11(6), 815-19 (Russ). The potential surface of the LiHH system was calcd. for LiHH angle, ω , 180, 150, and 120° by using a wave function represented as an antisym. product of a geminal function, describing the inner electrons of the Li atom, and a 3-electron group function, describing the outer electron of Li and the electrons of H atoms. The calcns. reveal a high probability for Li not to react with H₂ on collision. With decreasing ω from 180 to 150°, the potential barrier for the reaction $\text{LiH} + \text{H} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2$ does not change significantly, with a further decrease of ω to 120°, the barrier increases appreciably.

nonempirical
ноб-эвб.

C.A. 1976 85 N18

1975

Li NH

кв. метод
расчет
потенциальной
поверхности.

24 Б39. Неэмпирический расчет потенциальной поверхности системы Li NH с использованием трехэлектронной групповой функции. Юсим Ю. М., Ляст И. Ц. В сб. «Квант. химия». Кишинев, «Штиинца», 1975, Ю—247

Предложен метод, в к-ром волновая функция представляется антисимметризованным произведением трехэлектронной групповой функции (триали) и групповой

№ 1975 N 24

функции, описывающей остальные электроны. Для примера проведен расчет молекулы LiNH . Волновая функция построена из терминали, описывающей внутренние электроны Li , и терминали, описывающей валентный электрон Li и атомы водорода. Терминаль задана жестко. Терминаль представлена в миним. базисе, состоящем из $(2s)_{\text{Li}}$ АО и двух $(1s)_{\text{H}}$ АО, аппроксимируемых соответственно 3 и 4 гауссовыми функциями. Учет гибридизации осуществляется введением плавающих гауссовых функций. Рассчитаны потенциальные поверхности для углов $\omega = \angle \text{LiNH}$ 180° и 120° и окрестность миним. барьера для $\omega = 150^\circ$. «Долина», соответствующая асимптотич. состоянию $\text{Li} + \text{H}_2$, не загибается к точке миним. барьера, а располагается вдоль координаты, отвечающей равновесному расстоянию H_2 . Отсюда следует вывод, что при сближении Li с молекулой H_2 практически не происходит разрыхление связи H_2 и велика вероятность, что атом Li , сталкивающийся с H_2 , отскочит, не образовав молекулу LiNH . В р-ции $\text{LiH} + \text{H} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2$ при отклонении атомов от линейного расположения барьер изменяется несущественно вплоть до 30° , после чего величина барьера резко возрастает.

Резюме

61028.1962

Ch, Ph, TC, MGU

Li + H₂

1976

96200

физ. хим. / # 4-14861

Borg G.D., Kendall G.M., Technion

J.P. Quasi-classical calculations of
elastic and rotationally and vibrationally
inelastic differential cross sections
for Li + H₂.

"Chem. Phys.", 1976, 16, № 3, 243-268

(англ.)

704 705

727

0735 лев

ВИНИТИ

60628.8322
Ch, Ph, TC

Li-кластеры
1976
№-13666

Companion A. L. (Крив. к.т. ЗИЛ 7,

Potential energy surfaces for the interaction of atomic and diatomic hydrogen with lithium metal clusters.
"Chem. Phys.", 1976, 14, N 1, 1-6 (англ.)

0651 5112

621 622

6 4 3

ВИНИТИ

$\text{Li} + \text{H}_2$

оттиски 5266

1977

2 Б942. Вращательные и колебательные переходы при столкновениях $\text{Li} + \text{H}_2$. Choi B. H., Poo R. T., Tang K. T. Rotational and vibrational transitions for $\text{Li} + \text{H}_2$ collisions. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 48, № 2, 237—240 (англ.)

Вращат.
и колебат.
переходы

Методом сильной связи, предложенным ранее («J. Chem. Phys.», 1975, 63, 1775), рассчитаны сечения вращательных и колебательных переходов при столкновениях $\text{Li} + \text{H}_2$. Использовалась неэмпирич. поверхность потенциальной энергии, представленная в виде разложения по полиномам Лежандра. Сечения рассчитаны при энергиях 0,4336; 0,7 и 0,8673 эв в системе ц. м. Найдено, что в дифференциальном сечении колебательного возбуждения имеется ярко выраженный пик для рассеяния «вперед», в то время как для системы $\text{Li}^+ +$

ж. 1978, № 2

+H₂, исследованной в работе Шефера («J. Chem. Phys.», 1975, 62, 1913), максимум в дифференциальном сечении колебательного возбуждения соответствует рассеянию «назад». Найдено также, что влияние вращательного движения на колебательные переходы незначительно и приближение жесткого ротатора при расчете сечений вращательного возбуждения в системе Li+H₂ является обоснованным. Эти результаты полностью противоположны полученным для системы Li⁺+H₂, для которой найдено сильное взаимное влияние вращательного и колебательного движений.

А. Зембеков

H_2O, LiH_2 (reced. comp., et. n.) 1977
Diab S., Simons G. BX-1034

Mol. Phys., 1977, 35, n 3, 842-847 (arxiv.)

Power series expansion of quantum-mechanical potential surfaces.

—

PNCPy., 1977, 11 p 169

10

(9)

LizH (J, un) BX-579 1977

England W. B., Sabelli N. H., Wahl
A. C., Koro A.

J. Phys. Chem, 1977, 81, N3, 772-778
(un)

A theoretical study of LizH.

2. Correlation diagram and collinear
reactions of H with Liz and Li
with LiH in ground and excited states.

See Qry, 1977, 92314

to

(92)

B̄X-1060

1977

H₂, Li₂, Na₂, K₂, LiNa, LiH, NaH,
KH, H₃, Li₃, Na₃, HLi₂ (ex. ex. pair)

Hueller G.,

Wiss. Z - Friedrich-Schiller-Universität
Jena, Math.-Naturwiss. Reihe
1974, 26 (4-5), 677-88

Quantum chem. model studies...
C.A. 1978, 88, N16, 110823 V 10 (9)

LiH_2

Оттиски 5104

1977

19 Б65. Оптимизация функций метода МК ССП с помощью обобщенной теоремы Бриллюэна. Потенциальная поверхность молекулы LiH_2 . Ruttingk Paul J. A., Lenthe Joop H. The optimization of MCSCF functions by application of the generalized Brillouin theorem: The LiH_2 potential energy surface. «Theor. chim. acta», 1977, 44, № 2, 97—107 (англ.)

На основе обобщенной теоремы Бриллюэна для многоконфигурац. волновых функций (ВФ) построена схема расчета многоконфигурац. методом ССП (МКССП). Метод состоит в следующем: из АО строится каким-либо образом набор МО, подразделяемых на занятые и незанятые. Из занятых МО строится набор конфигураций и методом конфигурац. взаимодействия (КВ) определяется исходная функция ψ_0 . Затем при фиксированном наборе МО решается задача метода КВ в базисе исходной и однократно возбужденных к ней ВФ. По определяемой таким способом ВФ ψ_1 методом наименьших квадратов определяются новые МО, так чтобы ψ_0' , имеющая ту же структуру, что и ψ_0 , но с заменой исходных МО на новые, минимально отлича-

методом,
поверхн.

я. 1977

№ 19

лась от ψ_1 , после чего оптимизация МО повторяется. При определении новых МО считается, что коэф. перед конфигурациями — те же, что и в исходной ВФ ψ_0 . Рассмотрены два критерия определения оптим. орбиталей: условие близости волновых функций и условие близости отвечающих им электронных плотностей. Отмечено, что для второго критерия возможны ситуации, при к-рых набор МО определяется неоднозначно. Предложенный метод использован для анализа потенциальной поверхности линейной молекулы LiH_2 . Особое внимание уделено влиянию начального набора МО и конфигураций на величину энергетич. барьера и геометрию переходного состояния р-ции $\text{LiH} + \text{H} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2$. Результаты расчета сопоставлены с результатами, полученными методами ССП, КВ и методом итераций по натуральным орбиталям. В. И. Пупышев

LiH₂

summary 5104

1977

кв. мек,
фракт

86:177705k The optimization of MCSCF functions by application of the generalized Brillouin theorem: the lithium hydride (LiH₂) potential energy surface. Ruttink, Paul J. A.; Van Lenthe, Joop H. (Theor. Chem. Group, State Univ. Utrecht, Utrecht, Neth.). *Theor. Chim. Acta* 1977, 44(2), 97-107 (Eng). The generalized Brillouin theorem is used to construct an optimization procedure for MC SCF functions by iterative contracted CI calcs. Special attention is paid to the MO transformation step in each iteration. In this method the MCSCF calcn. may easily be augmented by a restricted CI calcn. involving a configuration set which is uniquely detd. by the trial function. An application to the calcn. of the potential energy surface for linear LiH₂ in the reaction LiH + H ⇌ Li + H₂ leads to the conclusion that this restricted CI is necessary in order to obtain satisfactory results for the potential energy barrier in this reaction.

C.A. 1977. 86 N24

1977

LiH₂

У 9 Д72. Теоретическое исследование отрицательных молекулярных ионов. Simons Jack. Theoretical studies of negative molecular ions. «Annu. Rev. Phys. Chem. Vol. 28». Palo Alto, Calif., 1977, 15—45 (англ.)

Обзор данных неэмпирич. расчетов небольших анионов с 1968 г. Рассмотрены данные расчетов для 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^- и LiN^- . Отмечен значительный прогресс в результатах за последние годы. Квантовохимич. методы, адекватно передающие эффекты корреляции и релаксации орбиталей при ионизации являются надежными при исследовании указанных систем. При учете эффектов корреляции вплоть до третьего порядка точность расчета энергетич. характеристик составляет $\pm 0,2$ эв. При учете корреляционных эффектов до второго порядка точность недостаточна ($\pm 0,6$ эв.). Отмечена необходимость использования достаточно больших базисных наборов, содержащих диффузные ф-ции. В заключение сформулированы возможные направления дальнейших исследований. Библ. 94.

Обзор

☆

В. Л. Лебедев

сп. 1978, 119

B \bar{X} -1295

1978

Li₂M (KB. Mex. pacem)

England W., Sabelli N.H.,

J. Am. Chem. Soc. 1978, 100(16), 4953-61.

Theoretical study of lithium
hydride (Li₂M)...

C.A. 1978, 29, N12, 9522A 10

(φ)

BX - 1653

1978

LiH, LiNa, LiNa(D⁰)

The H.R., W.C.H.,

Adv. Mass Spectrom. 1978, 4A, 636-9

Mass spectrometric investigation
of the ⁶Li species in the lithium-
hydrogen system.

C.A. 1978, 23, 114, 121639f

NO ⑤

BX-1784

1978

LiH_2 ; BeH_2 , BH_2 , (наиболее важ. comp.)

CH_2 , NH_2 , H_2O , FH_2 , AlH_2 , SiH_2 , PH_2 , SH_2 , NeH_2

NaH_2 , MgH_2 , CaH_2 , Ar_2H_2

Takahata Y.

Chem. Phys. Lett., 1978, 59, N3, 472-477

The effects of the $1b_1$ molecular ^(a.u.)
orbital on the geometry of AH_2
systems.

РМХУУ., 1979, 852A

10

LiH_2

Оттиск 13591

1979

10 Д187. К расчету потенциальных поверхностей, основных частот и термодинамических функций молекул Li_2H и LiH_2 и их водородных изотопов. Асланян Г. С., Цирлина Е. А., Якимович К. А. «Теплофиз. высок. температур», 1979, 17, № 3, 495—500

Методом локализованных пар в молекуле определены энергии и равновесные межчастичные расстояния устойчивых молекул Li_2H и LiH_2 . В приближении поля валентных сил рассчитаны их силовые постоянные и основные частоты. Приведены значения функций свободной

М. П.



Ф. 1079, N 10

LiH_2

оттиск 8608

1979

3 Б18. Взаимодействие возбужденного атома лития с молекулярным водородом. Предварительные расчеты поверхностей потенциальной энергии методом МК ССП в приближении оптимизированной валентной конфигурации (ОВК). Mizutani K., Kuribara Y., Hayashi K., Matsumoto S. Interaction of excited lithium atom with molecular hydrogen. I. preliminary potential energy surfaces in an OVC MCSCF Approximation. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1979, 52, № 8, стр. 2184—2188 (англ.)

Методом МК ССП в приближении оптимизированной валентной конфигурации («J. Chem. Phys.», 1966, 44, 87) в базисе ОСТ-3ГФ проведен расчет поверхностей потенциальной энергии основного (2A_1) и первого возбужденного (2B_2) состояний системы $Li-H_2$ при сохранении симметрии C_{2v} . В состоянии 2A_1 система диссоциирует на атом Li (в основном состоянии) и H_2 , а в состоянии 2B_2 — на H_2 и Li (возбужденное состояние 2P). В состоянии 2B_2 найдено два минимума на потенциальной поверхности: 1) при $R_{LiH_2} = 3,5$ ат. ед.,

расчет
поверхности
энергии

2-1980.13

$R_{\text{ИИ}} = 1,5$ ат. ед. с энергией 9,5 ккал/моль (относительно $\text{Li}(^2P)$ и H_2); 2) при $R_{\text{ЛH}_2} = 2,5$ ат. ед., $R_{\text{ИИ}} = 4$ ат. ед. с энергией $-6,2$ ккал/моль. Поверхности двух состояний пересекаются, причем точка с миним. энергией на линии пересечения соответствует $R_{\text{ИИ}} = 3,0$ ат. ед. и $R_{\text{ЛH}_2} = 2,2$ ат. ед. Анализ заселенностей натур. орбиталей показал, что в состоянии 2A_1 фрагмент H_2 несет положит. заряд, а в состоянии 2B_2 — отрицательный.

О. Гриценко

LiH_2
 LiH_2^+

(90, 9)

91: 97014x Binding energies of lithium hydride (LiH_2) and LiH_2^+ and the ionization potential of lithium hydride (LiH_2). Wu, C. H. (Inst. Chem., KFA Juelich G.m.b.H., D-5170 Juelich, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(2), 783-7 (Eng). The existence of the stable mol. LiH_2 was proved exptl. for the first time by mass spectrometric measurements over dil. solns. of H in liq. Li. From the measurements of the gaseous equil. $\text{Li(g)} + \text{LiH}_2(\text{g}) = 2\text{LiH(g)}$, and $\text{LiH}_2(\text{g}) + \text{Li}_2(\text{g}) = \text{LiH(g)} + \text{Li}_2\text{H(g)}$, an atomization energy $D^0_0(\text{LiH}_2) = 127.0 \pm 7$ kcal/mol was obtained. The ionization potential of $\text{LiH}_2(\text{g})$ was detd. as $\text{I.P.}(\text{LiH}_2) = 6.14 \pm 0.2$ eV, from which the binding energy of the ion LiH_2^+ , $D^0_0(\text{LiH}_2^+) = 109.0 \pm 8$ kcal/mol was deduced. The heat of formation was detd. as $\Delta H^0_0(\text{LiH}_2) = 14.75 \pm 7.0$ kcal/mol. The results from this study were compared with those predicted using diat.-in-mols. and valence only electronic structure theories.

1979



C.A. 1979, 91, N12

1979

2 Б26. Энергии связи LiH_2 и LiH_2^+ и потенциал ионизации Li_2 . Wu C. H. Binding energies of LiH_2 and LiH_2^+ and the ionization potential of LiH_2 . «J. Chem. Phys.», 1977, 71, № 2, 783—787 (англ.).

Получено эксперим. подтверждение существования стабильной молекулы LiH_2 , предсказанного ранее на основании квантово-мех. расчетов. С помощью масс-спектрометра исследованы равновесия $\text{Li}(г) + \text{LiH}_2(г) = 2\text{LiH}(г)$ и $\text{LiH}_2(г) + \text{Li}_2(г) = \text{LiH}(г) + \text{Li}_2\text{H}(г)$. Энтальпии $\text{Li}(г)$, $\text{Li}_2(г)$ и $\text{LiH}(г)$ взяты из таблиц JANAF, а $\text{Li}_2\text{H}(г)$ — из результатов предшествующих измерений («J. Chem. Phys.», 1977, 66, 4356). Рассчитанные энер-

$$\begin{matrix} 1)2A \\ 1)2A' \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{LiH}_2 \\ \text{LiH}_2^+ \end{matrix}$$

исследованы
равновесия
до

21980, №2

гии атомизации $D_0^0(\text{LiH}_2)$ (средние по обеим исследованным р-циям) составляют 128,5 и 124,7 ккал/моль для симм. линейной и угловой (C_{2v}) геометрич. конфигураций. Рекомендовано усредненное значение $D_0^0(\text{LiH}_2) = 127,0 \pm 7,0$ ккал/моль. Расчет энергии атомизации LiH_2 в конфигурации C_{2v} методом двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ) дает 124,6 ккал/моль. Теплота образования LiH_2 оценена в $14,75 \pm 7,0$ ккал/моль. Определен также потенциал ионизации LiH_2 , равный $6,14 \pm 0,2$ эв. Комбинация эксперим. величин энергии атомизации и потенциала ионизации LiH_2 дает оценку энергии атомизации LiH_2 ($109,0 \pm 8,0$ ккал/моль); также хорошо согласующуюся с результатами расчета методом ДФМ (111,5 ккал/моль). Полученные эксперим. данные приводят к оценке энергетич. эффекта ΔE р-ции $\text{LiH}_2^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}_2$, равной 6,5 ккал/моль, тогда как квантово-мех. расчеты дают $\Delta E = 3,8$ ккал/моль (приближение модельного потенциала) и $\Delta E = 5,2$ ккал/моль (неэмпирич. подход). А. В. Немухин

1979

LiH₂
LiH₂⁺

Энергия
связи,
(у)

1 Д123. Энергии связи LiH₂ и LiH₂⁺ и потенциалы
ионизации LiH₂. Binding energies of LiH₂ and LiH₂⁺
and the ionization potential of LiH₂. Wu C. H. «J. Chem.
Phys.», 1979, 71, № 2, 783—787 (англ.)

Методом масс-спектрометрии исследованы равновесия
 $Li(g) + LiH_2(g) \rightleftharpoons 2LiH(g)$ и $LiH_2(g) + LiH_2(g) \rightleftharpoons$
 $LiH(g) + Li_2H(g)$. Определены энергии атомизации
 $D_0^0(LiH_2)$ и $D_0^0(LiH_2^+)$, составляющие соответственно
 $127,0 \pm 7,0$ ккал/моль и $109,0 \pm 8,0$ ккал/моль, и потен-
циал ионизации LiH₂(g), равный $6,14 \pm 0,2$ эв. Отмечено
хорошее согласие вычисленных и эксперим. величин.

О. В. Сизова

(7) ☒

Ф. 1980. № 1

LiH_2

1983

5 Д58. Поверхности потенциальной энергии молекул LiH_2 , NaH_2 . Вахтеров А. А., Гальцев В. Е., Илюхин А. А., Певгол В. Г. «Физ. ин-т АН СССР. Препр.», 1983, № 305, 45 с., ил.

поверхности
потенц.
энергии

(1)

ср. 1984, 18, N5.

Litz

1983

Wu C. H.

Ber. Kernforschungsan-

тепловым.

lage Jülich, 1983,

услов.,

N 1878, 113 pp., ill.

A.P.

(сер. LIT⁺; III)

LiH₂

[Om. 18886]

1984

' 100: 180381q On the nature of lithium dihydride (LiH₂). Hobza, Pavel; Schleyer, Paul v. R. (Inst. Hyg. Epidemiol., 100 42 Prague, 10 Czech.). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 105(6), 630-4 (Eng). Ab initio theory at the MP2/6-311G(2d,2p) level indicates the ground-state Li...H₂ complex to be only a very weakly bound (≈ 13 kcal/mol) van der Waals species. A much larger binding energy of 16.4 kcal/mol was found for the excited-state (²B₂)Li•H₂ complex. Whereas there was agreement with expt. for ionization potential IP(Li) (123.4 vs. 124.4 kcal/mol), for the Li²S-2P sep'n. (42.4 vs. 44.6 kcal/mol), and for the binding energy of Li⁺...H₂ (≈ 5.6 kcal/mol), theor. calcns. are unable to reproduce the exptl. IP(LiH₂) of 6.14 eV.

ab initio
pacem,
жестко
сложно, ?

C.A. 1984, 100; N 22

LiH₂

От. 18886 1984

9 Д132. О природе LiH₂. On the nature of LiH₂.
Hobza Pavel, Von Ragué Schleyer Paul.
«Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 6, 630—634 (англ.)

Проводится неэмпирич. исследование природы химич. связи атома Li в основном и в первом возбужденном состоянии с молекулой H₂. Расчеты энергий связи при различных геометрич. конфигурациях комплекса Li...
...H₂ проведены в рамках пакета программ GAUSSIAN 82 с использованием стандартных базисных наборов G-31 ГФ** и G-311 ГФ (2d, 2p), которые включают поляризационные ф-ции d-типа на атоме Li и поляризационные ф-ции p-типа на атомах H. Электронная корреляция учитывалась в рамках теории возмущений второго порядка Мёллера—Плессета. Найдено, что комплекс Li...H₂ с атомом Li в основном состоянии может существовать только в линейной конфигурации. Энергия связи его равна 13 ккал/моль, а

расчет E,
Ze;

фр. 1984, 18, № 9

равновесное расстояние от середины H_2 до атома Li равно $6,03 \text{ \AA}$, причем характер связи является вандерваальсовским. Аналогичный комплекс с возбужденным $\text{Li}(^2p)$ атомом имеет максимальную энергию связи в $16,37$ ккал/моль в Т-образной геометрич. конфигурации. Отмечается, что хотя расчеты приводят к правильным значениям потенциала ионизации атома Li , разности энергий $2P$ - и $2S$ -состояний и энергии связи комплекса $\text{Li}^+ - \text{H}_2$, рассчитанный потенциал ионизации комплекса $\text{Li} - \text{H}_2$ оказался далеким от эксперим. значения.

А. А. Зембеков

плес.



LiH₂

ДМ. 18886

1984

16 Б1036. О соединении LiH₂. On the nature of LiH₂
Hobza Pavel, Schreyer Paul von Ragué.
«Chem. Phys. Lett.», 1984, 105, № 6, 630—634 (англ.)

Методами ССП и многочастичной теории возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка с использованием расширенных базисов на основе базиса 6-31 ГФ рассчитаны равновесные геометрич. параметры и энергии соединений Li(²S²P), а также Li(²S) с молекулой H₂. Для соединения Li(²S)+H₂ найдена линейная структура с расстоянием R_e от лития до центра масс H₂ 6,027 А и с энергией связи 13 ккал/моль; для Li(²P)+H₂ — структура симметрии C_{2v} (электронное состояние ²B₂) с расстоянием R_e=1,705 А и энергией связи 16,4 ккал/моль; для Li⁺+H₂ — та же структура типа C_{2v} с R_e=2,111 А и энергией 5,6 ккал/моль. В расчетах не удалось воспроизвести эксперим. значение потенциала ионизации LiH₂ (6,14 эВ): теория предсказы-

расчет геометр.,
структ., м.п.,
до

(H) D

X-1984, 19, N 16

LiH₂⁺

васт, что должно быть значение меньше 5 эВ. Предпо-
ложено, что экспериментально определенная энергия
связи LiH_2 (24 ± 7 ккал/моль) относится к взаимодей-
ствию атома лития в возбужденном состоянии 2P с
молекулой водорода.

А. В. Немухин

LiH₂

От. 20967

1984

17 Б4015. Взаимодействие возбужденного атома лития с молекулярным водородом. II. Свойства волновых функций в области пересечения потенциалов. Interactions of excited lithium atom with molecular hydrogen. II. Properties of wave functions in the potential crossing region. Mizutani Kimiko, Yano Takakazu, Sekiguchi Atsushi, Hayashi Kazuko, Matsumoto Shiro. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1984, 57, № 12, 3368—3377 (англ.)

Многоконфигурационным (МК) методом ССП в варианте полного конфигурац. пространства активных орбиталей с использованием минимального базиса ОСТ-3ГФ рассчитаны потенциальные Пв симметрии ²A' LiH₂, отвечающие взаимодействию атома Li в состояниях ~~2²S~~ или 2²P с молекулой H₂ (X¹Σ_g⁺). Рассмотрены геометр. конфигурации, промежуточные между коллинеарным (C_{∞v}) и треугольным (C_{2v}) расположением атомов. Найдено, что почти для всех геометрий возник-

М-Л.,
потенц.
Кривые

фр. 1985, 18, N 8

кает псевдопересечение потенциальных P_v основного и 1-го возбужденного состояний, где, по-видимому, и локализованы области неадиабатичности, ответственные за тушение возбужденных атомов Li молекулами H_2 . В области псевдопересечения отмечены случаи симм. нестабильности решений задачи МК ССП, проиллюстрированные поведением соотв. орбиталей. Показано, каким образом можно построить правильное по симметрии решение с помощью дополнит. расчета методом конфигурац. взаимодействия с неортогональными МО.

А. В. Немухин



Li-H₂

1985

10 A147. Применение ЭВМ визуализации при изучении динамических аспектов неадиабатических переходов в системе Li-H₂. An application of computer animation in the study of dynamical aspects of nonadiabatic transitions in the Li-H₂ system. Mizutani Kimiko, Toyama Masayuki, Taguchi Katsuhiko, Mastumoto Shiro. «Comput. and Chem.», 1985, 9, № 4, 259—267 (англ.)

Исследовано динамич. поведение электронных волновых функций системы Li-H₂ в области пересечения ²A₁ и ²B₂ потенциальных поверхностей. По результатам ab initio расчетов строились карты электронной плотности, соответствующие различным моментам времени при движении системы вдоль координаты р-ции. Описана программа, обеспечивающая визуализацию характера распределения электронной плотности с помощью графич. дисплея.

Л. А. Молякина

расчет
потенц.
поверхности

X. 1986, 19, N 10

LiH₂

OM-23 395

1986

15 Б1051. Исследование методом молекулярных орбиталей дигидридных комплексов металлов. Исследования систем Li-, Cu-, Pd-, Ag- и Pt-H₂ методом ССП с учетом конфигурационного взаимодействия. Molecular orbital study of metal dihydride complexes. SCF and CI studies of Li-, Cu-, Pd-, Ag- and Pt-H₂ systems. Novaro O., Garcia-Prieto J., Poulain E., Ruiz M. E. «J. Mol. Struct. Theochem.», 1986, 135, 79—91 (англ.)

Методом ССП МО с использованием приближения псевдопотенциала для учета внутр. электронов и учетом эффектов электронной корреляции в рамках комбинированного вариационно-пертурбац. подхода (алгоритм CIPSI) выполнены расчеты потенциальных кривых р-ции $M+H_2=MH_2$, $M=Li, Cu, Pd, Ag, Pt$. Проанализирован перенос заряда в ходе р-ции как ф-ция валентного угла НМН. Найдено, что главную роль в образовании дигидридов играют эффекты поляризации d-оболочки и переноса заряда: d-донирование от H₂ к М на ранних стадиях р-ции и дативный перенос от d_π-АО на σ*-МО H₂.

А. А. Багатурьянц

расчет
потенц.
кривых

74

X. 1986, 19, N 15.

LiH₂, PdH₂, AgH₂, PtH₂

Li^+ , H_2

1990

Мусаев Д. Т.,
Чаркин О. П.

м.п. ИС. Мисорган. жергелер.
1990. 35, №3. С. 689-698.


(ссылка на Сер⁺, СН₄; III)

LiH_2^-
 LiH_2^-

1993

120: 117256a Vertical and adiabatical ionization potentials of nonmetal or metal (M) hydride (MH_{k+1}) anions (MH_{k+1}^-). Ab initio study of the structure and stability of hypervalent MH_{k+1} molecules. Boldyrev, Alexander I.; Simons, Jack (Dep. Chem., Univ. Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(6), 4628-37 (Eng). Vertical and adiabatic ionization potentials of the free MH_{k+1}^- anions, where M is a nontransition atom and k is the maximal formal valence of the atom M, were studied by ab-initio methods. Thermodyn. stabilities and structures of the corresponding neutral hypervalent MH_{k+1} species were also studied. LiH_2^- , BeH_3^- , MgH_3^- , BH_4^- , AlH_4^- , and SiH_5^- are very stable to loss of the extra electron, and are stable geometrically at high symmetry structure, except for SiH_5^- which is not stable thermodynamically. LiH_2 , NaH_2 , BeH_3 , MgH_3 , and BH_4 have min. at C_2 ($^2\text{B}_2$) structures; however, only BH_4 is thermodynamically stable to all possible disocn. asymptotes. The NaH_2^- anion is not adiabatically electronically stable.

смысл
и структура
в аб иницио
расчет

(43) 



- 1) BeH_3^- , BeH_3^-
- 2) NaH_2^- , NaH_2^-
- 3) BH_4^- , BH_4^-

C.A. 1994, 120, N10

Li-H₂

1996

124: 15859q Structure and Stability of M-H₂ Complexes. Chaban, Galina; Gordon, Mark S. (Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011 USA). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(1), 95-9 (Eng). The potential stability of van der Waals complexes M-H₂ (M = Li, Be, B, C, Na, Mg, Al, Si) is assessed using quadratic CI and large basis sets. The alkali metals and alk. earths form very weak complexes in their ground states, but much stronger complexes in their (p) excited states. The elements B, Al, C, and Si form both linear (C_{∞v}) and perpendicular (C_{2v}) complexes, with greater thermodyn. stability in the latter arrangements. The complexes formed by C are likely to be kinetically unstable, and the same may be the case for Si. The complexes formed by B and Al are predicted to be quite stable.

структура и
стабильн.
моп. расч

(7) X

C.A. 1996, 124, N 2

Li-H₂

1996

185140. Структура и стабильность комплексов M-H₂.
Structure and stability of M-H₂ complexes / Chaban
Galina, Gordon Mark S. // J. Phys. Chem. — 1996. —
100, № 1. — С. 95—99. — Англ. Место хранения
ГПНТБ

М.А.
Неэмпирическим методом конфигурац. взаимодействия
с расширенными базисами Даннинга рассчитаны фраг-
менты потенциальных поверхностей основного и возбуж-
денных состояний комплексов M-H₂ (M=Li, Be, B, C,
Na, Mg, Al, Si). Получено, что в основном состоянии
подобные системы являются слабо связанными, но в
возбужденных состояниях энергии связи м. б. значитель-
ными. Библ. 32.

А. В. Немухин

(+7)

Be-H₂, B-H₂, C-H₂,
Na-H₂, Mg-H₂, Al-H₂,
Si-H₂

X. 1996, N 18

Li (2S) - H₂ ($X^1\Sigma_g^+$)
komplex

2001

DM 41019 d¹¹
" "

135: 216276y Ab initio study of the Li(2S)-H₂($X^1\Sigma_g^+$) van der Waals complex. Lukes, V.; Vrabel, I.; Laurinc, V.; Biskupic, S. (Department of Chemical Physics, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia SK-81 237). *Chem. Phys.* 2001; 271(1-2), 1-8 (Eng), Elsevier Science B.V. The adiabatic potential energy surface (PES) of the Li(2S)-H₂($X^1\Sigma_g^+$) van der Waals complex, described by Jacobi coordinates ($r = 0.741 \text{ \AA}$, R , Θ), was investigated using the supermol.

ab initio
racem

C.A. 2001, 135, N25

guo Kexue Jishu Daxue Xuebao 2001, 31(3), 310-314 (Ch), *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao* Bianjibu. The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and near-edge absorption spectra (XANES) were recorded at low temps. to study structures of selenium during ball-milling. Ball-milling induces middle-range disorders of intrachain coordinations, while the interchain structure of selenium remains almost the same due to the very strong covalent interaction.