

LiCN
LiNC

LiCN

LiNC

кв. - спек.
расчет

X. 1970.5

ВФ-4359-X

1969

5 Б77. Расчет структуры, колебательного спектра и дипольного момента простых молекул. Bak Børge. Beregning af små molekylers struktur, vibrationsspektrum og dipolmoment. «Dansk kemi», 1969, 50, № 8, 121—124 (датск.)

Методом МОЛКАО рассчитаны энергии и дипольные моменты для двух структурных вариантов молекулы цианида лития: LiCN и LiNC. Результаты сопоставлены с опытом. Б. Локшин

LiCN

LiNC

Li

e

117274z Calculation of the structure, vibration spectra, and dipole moments of small molecules. Bak, Boerge (H. C. Oersted Inst., Den.). *Dan. Kemi* 1969, 50(8), 121-4 (Dan). Properties of linear LiCN and LiNC have been calcd. by the all-electron SCF-LCAO-MO method using the IBMOL program with a basis set of 35 contracted Gaussian orbitals. LiNC is computed to be 9-10 kcal. more stable than LiCN in the gas phase. The total energies of the 2 mols. were computed as functions of interat. distances with the lowest energies corresponding to Li-C = 1.9218 A. in LiCN; Li-N = 1.7650 and N-C = 1.1566 A. in LiNC. The computed dipole moments range from 9.4 to 9.9 D. in LiCN and from 8.6 to 9.1 D. in LiNC. Linear LiNC is more stable than LiNC having a bent geometry. Computed vibration frequencies are: LiCN, $\nu_1 = 2375 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 = 630 \text{ cm}^{-1}$ (^7Li); LiNC, $\nu_1 = 2365 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 = 740 \text{ cm}^{-1}$. With the exception of $\nu_1 \cong 2250 \text{ cm}^{-1}$, no exptl. data are available for comparison.

Leslie S. Forster

1969

4

4359

4

890

890

890

890

890

890

890

890

890

C.A. 1969. 71. 24

LiCN

ВФ-4836-X

1970

22 Б92. Определение структуры и колебательных частот цианида лития из расчетов энергии по Хартри — Фоку. Bak Borge. Structure and vibrational frequencies of lithium cyanide from calculations of Hartree — Fock energies. «Int. J. Quant. Chem.», 1970, Sympos. № 3, Part 2, 527—528 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО с базисом гауссовых функций вычислены полные энергии, структурные параметры и частоты колебаний молекул LiCN и LiNC. Показано, что линейная конфигурация является наиболее вероятной для LiNC в газовой фазе. М. Р. Алнев

Опред.
стр-ры и
колебат.
частот

Х. 1970. 22

Li CN

ВФ-4836-X

1970

10 Д171. Расчет структуры и частот колебаний цианида лития методом Хартри — Фока. Bak Borje.

Structure and vibrational frequencies of lithium cyanide from calculations of Hartree-Fock energies. «Int. J. Quant. Chem.», 1970, Sympos. № 3, Part 2, 527—528 (англ.)

Методом самосогласованных МО ЛКАО с базисом из гауссовых ф-ций вычислены длины связей и частоты полносимметричных колебаний молекул LiCN и LiNC.

Ср-ра;

частота
колебаний;

9. 1970. 102

LiCN

Bp-4836-X

1970

105545w Structure and vibrational frequencies of lithium cyanide from calculations of Hartree-Fock energies. Bak, Boerge (Univ. Copenhagen, Copenhagen, Den.). *Int. J. Quantum Chem., Symp.* 1969 (Pub. 1970), 3(Pt. 2), 527-8 (Eng). Exptl. data for gaseous LiCN has not been reported in the literature. Such data were precalcd. by using an all-electron SCF-LCAO-MO procedure involving a basis set of 84 uncontracted and 45 contracted Gaussians as suggested for other cases (E. Clementi, 1967). The close agreement between the calcd. data and the exptl. data for other cyanides and isocyanides indicates the fundamental soundness of the approach. The probable configuration of gaseous LiCN (if linear) is LiNC. A "bending mode" frequency of 250 cm^{-1} was calcd. The precalcd., rather extreme dipole moment of 3.5-4 at. units is in agreement with the fact that although LiCN melts at 160° it does not vaporize even at 450° .

Peter Coad

Vi
C. H. H. H. H.
u. u. x. p. u.
u. u. u.

C. A. 1970. 72.20

1970

LiCN

LiNC

структура

спектр

5 15 Б22. Структура, колебательные спектры, дипольные моменты и стабильность LiCN и LiNC, в газовой фазе. Bak B., Clementi E., Kortzeborn R. N. Structure, vibrational spectra, dipole moment, and stability of gaseous LiCN and LiNC. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 2, 764—772 (англ.)

Осуществлен расчет по методу Хартри — Фока LiCN и LiNC в газовой фазе, в базе из 45 гауссовых функций с фиксированными коэф., полученных из 84 исходных функций. Найдено, что LiNC на 0,0141 ат. ед. устойчивее, чем LiCN. Рассчитанные расстояния (в ат. ед.): Li—C 3,6317, C—N 2,1915 в LiCN, Li—N 3,3354, N—C 2,1857 в LiNC, вычисленные частоты валентных колебаний (в см^{-1}): ${}^6\text{Li}^{12}\text{C}^{14}\text{N} \sim 2375$ и 670, ${}^6\text{Li}^{14}\text{N}^{12}\text{C} \sim 2367$ и 785, и частота углового колебания 250 см^{-1} для LiNC.

А. П. Клягина

X. 1970. 15

1970

70817g Structure, vibrational spectra, dipole moment, and stability of gaseous LiCN and LiNC. Bak, Boerge; Clementi, Enrico; Kortzeborn, R. N. (Res. Lab., IBM, San Jose, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1970, 52(2), 764-72 (Eng). An ab initio Hartree-Fock calcn. of the structure of gaseous LiCN and LiNC has been performed by using a basis set of 84 uncontracted and 45 contracted Gaussian at. functions. The calcd. Li-C distance is 3.6317 at. units (au); the calcd. C-N distance is 2.1915 au for linear LiCN. For linear LiNC the calcd. Li-N distance is 3.3354 au; the calcd. N-C distance is 2.1857 au. No exptl. gas-phase data have been reported, but the calcd. C-N and N-C distances agree well with exptl. C:N bond lengths in other mols. The calcd. linear stretching mode frequencies are ν_1 about 2375, ν_2 about 670 ($^6\text{Li}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$), and ν_1 about 2367, ν_2 about 785 ($^6\text{Li}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$), agreeing with ν_1 about 2250 cm^{-1} for other mols. For linear $^6\text{Li}^{14}\text{N}^{12}\text{C}$, a bending mode frequency of about 250 cm^{-1} was calcd. The predicted dipole moment is very high (3-4 au). A marginal energy difference of 0.0141 au between LiCN and LiNC was found, LiNC being the more stable. RCJQ

LiCN
LiNC
~~water~~
not.
C.A. 1970. 72. 14

LiCN
LiNC

Всп-5741-X

1970

9 Б26. Результаты расчета со всеми электронами цианида лития и формамида. Вак Вогге. Ergebnisse von Allelektronen-Rechnungen an Lithiumcyanid und Formamid. «Angew. Chem.», 1970, 82, № 22, 939—940 (нем.)

Молекулы LiCN, LiNC и HCONH₂ рассчитаны неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе функций гауссовского типа. Приведены результаты расчета равновесной геометрии, дипольных моментов, ряда колебательных характеристик относит. стабильности нек-рых конформаций.

А. Багатурьянц

+2



X. 1971.9



LiNC

1972

150109y Infrared study of matrix-isolated lithium isocyanide. Ismail, Zakya K.; Hauge, Robert H.; Margrave, John L. (Chem. Dep., Rice Univ., Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1972, 57(12), 5137-42 (Eng). The ir spectrum of Li isocyanide trapped in solid matrixes of Ne, Ar, and N was examd. over the range 4000-33 cm^{-1} . The effect of temp. cycling, which resulted in migration of trapped mols. to generate polymeric species, was pursued. A careful study of the effect on the spectra of superheating the vapor species was carried out. By these means it has been possible to identify the bands in the spectrum due to monomeric and to polymeric species. This paper is only concerned with the monomeric species. Isotope frequency shifts were measured for ^{12}C , ^{15}N , and ^6Li enriched samples of Li isocyanide. From the measured isotopic shifts it was possible to det. the structure of the monomer of the Li compd. as being linear LiNC. Accurate force consts. were calcd. by using the measured frequency values of the 3 fundamental vibrational modes of the different isotopic mols. of LiNC.

C.A. 1973. 78. N 8

LiNC

1972

11 Б180. Инфракрасное исследование изоцианида лития, изолированного в матрице. Ismail Zaky K. Hauge Robert H., Margrave John L. Infrared study of matrixisolated lithium isocyanide. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 12, 5137—5142 (англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения ($4000-33\text{ см}^{-1}$) LiNC (I), изолированного в матрицах Ne, Ar и N₂. С целью идентификации спектра мономера проведено осаждение перегретых паров I, к-рое дало возможность отнести наблюдаемые полосы мономера и полимерных молекул I. Измерены ИК-спектры изотопич. модификаций I с C¹³, N¹⁵ и Li⁶. Используя данные по изотопич. сдвигам полос показано, что I имеет линейное строение. К основным колебаниям Li⁷NC отнесены полосы 2080,4;

ш.и

Х. 1973 N 11

④ Тгр.
☒

680,5 и 119 см⁻¹ (в матрице Ne). Проведен расчет основных колебаний I и его различных изотопич. пр-ных. Получено тр. набора силовых постоянных, удовлетворительно описывающих наблюдаемый ИК-спектр I. Рассчитаны термодинамич. функции I: $H^\circ - H_0^\circ$, C_p° , S° и $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ при 100—2000°. Г. Кузьянц

LiNC

1972

5 Д408. ИК-исследование изоцианида лития, изолированного в матрицах. Ismail Zaky K., Hauge Robert H., Margrave John L. Infrared study of matrixisolated lithium isocyanide. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 12, 5137—5142 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения изоцианида лития и его изотоппроизводных, изолированных в матрицах из Ne, Ar, N₂ при t-ре 4° K. Проведено отнесение частот мономеров и димеров. Рассчитаны силовые постоянные и некоторые термодинамич. характеристики исследуемых молекул. Линейная структура LiNC подтверждается сравнением рассчитанных силовых постоянных для HCN, HNC, LiCN и LiNC, а также сравнением наблюдаемых и рассчитанных изотопных сдвигов. Библ. 9.

Ю. М. Л.

с.н; v:

т.г.ф.

Ф. 1973 № 5

(+)

⊗

HNCO; FNCO; CeNCO; LiNCO; LiOCN (Ei, ΔE)¹⁹⁷²
LiNC (redm. comp. p.d.c.c.m.)

Rode B.M., Kosmus W., Nachba-
we E., 7459

Chem. Phys. Lett., 1972, 17, N2,

MD SCF calculations ^{186-188 (amu)} on
isocyanates.

Proc. Roy. Soc. 1973, 8537

10 10. (Φ)

140655c Electronic structure of molecules. XVIII. Interaction between a lithium atom and a cyano group as an example of polytopic bond. Clementi, E.; Kistenmacher, H. (Res. Lab., IBM, San Jose, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1973, 58(6), 2460-6 (Eng). The LiCN and LiNC mols. in the linear configurations were investigated. With approx. Hartree-Fock functions, the following equil. distances R were obtained: $R(\text{Li-C}) = 3.65 \pm 0.015$ at. units (a.u.), $R(\text{C-N}) = 2.14 \pm 0.015$ a.u. for LiCN; $R(\text{Li-N}) = 3.35 \pm 0.015$ a.u. and $R(\text{C-N}) = 2.18 \pm 0.015$ a.u. for LiNC. The Hartree-Fock energy (at equil.) are -99.8176 a.u. for LiCN and -99.8275 a.u. for LiNC. These data are corrected using a statistical model to compute the correlation energy. The resulting atomization energy (total binding relative to dissociation into ground state atoms) is 13.48 eV for LiCN and 13.78 eV for LiNC. With a const. value for the C-N distance,

LiCN
LiNC

LiH;

LiD.

kb. sec.
paer

C.A. 1973. 78/22

1973

the energy surface is mapped for a no. of geometries in nonlinear conformations, following the lowest energy path leading from LiCN to LiNC: no energy barrier was found between the LiCN and the LiNC linear configuration or between the linear and nonlinear configuration (if one remains in the vicinity of the bottom of the energy surface valley). Thus by thermal excitation (of about 0.3 eV or above), the Li orbits around the C $\equiv$ N radical, and no preferred structural formula can be drawn (in a traditional sense). This somewhat untraditional type of bond is somewhat common esp. for high temp. species, where thermal excitation is sufficient to compensate for low (if any) barriers between isomers. This bond is referred to as a "polytopic bond" to stress its equality in energy for substantially different position, relative to the remainder of the mol.

1973

18 Б26. Исследование электронного строения молекул. XVIII. Взаимодействие атома лития с цианогруппой как пример политопной связи. Clementi E., Vestenmacher H., Popkie H. Study of the electronic structure of molecules. XVIII. Interaction between a lithium atom and a cyano group as an example of a polytopic bond. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 6, 2460—2466 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в расширенном базисе АО слейтеровского типа исследовано электронное строение LiCN (I) и LiNC (II). Разновесные длины связей для линейных молекул найдены равными для I Li—C $3,65 \pm 0,015$ ат. ед., C—N $2,14 \pm 0,015$, для II Li—N $3,35 \pm 0,015$ и C—N $2,18 \pm 0,015$. Обнаружено, что II на 0,01 ат. ед. стабильнее I. Энергии атомизации с учетом корреляц. энергии, рассчитанной в рамках статистич. приближения, оценены в 13,48 и 13,78 эв для I и II соотв. При фиксированном расстоянии C—N в большом базисе сгруппированных гауссо-

X. 1973 N 18

Ссыл. на обороте

LiCN
LiNCЭлектр.
спр.

LiCN
LiNC

(Li, N; C) (англ.)

Р, 973
NД

1973

8 Д126. Изучение электронной структуры молекул. XVIII. Взаимодействие между атомом лития и циановой группой как пример политопической связи. Clementi E., Kistenmacher H., Popkie H. Study of the electronic structure of molecules. XVIII. Interaction between a lithium atom and a cyano group as an example of a polytopic bond. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 6, 2460—2466 (англ.)

В приближении метода ССП проведен расчет линейных конфигураций молекул LiCN (I) и LiNC (II). Использован слэтеровский базис на 39 орбиталей σ -типа и 21 орбитали π -типа. Получены равновесные расстояния: $R(\text{Li}-\text{C})=3,65$ ат. ед., $R(\text{C}-\text{N})=2,14$ ат. ед. для I и $R(\text{Li}-\text{N})=3,35$ ат. ед., $R(\text{N}-\text{C})=2,18$ ат. ед. для II. Получены также значения энергий диссоциации молекул

(41)

LiCN (x.)

III

с использованием эмпирич. поправок на корреляц. энергию: 13,48 эв (I), 13,78 эв (II). Нелинейные конфигурации молекул I и II рассчитывались в базисе ф-ций Гаусса. Варьировалось местоположение атома Li по отношению к CN-группе. Приведенные карты энергетич. поверхностей показывают, что не существует энергетич. барьера между конфигурациями I и II. Делается вывод, что при термич. возбуждении (около 0,3 эв) атом лития будет вращаться вокруг группы CN. Таким образом, для рассмотренных молекул нельзя рисовать общепринятые структурные ф-лы и авторы предлагают называть связи в подобных молекулах «политопическими связями». Ч. 17 см. РЖФиз, 1973, 5Д139. А. И. Дементьев.

30511.6038

Ch, Ph, TE

LINE

KCN; NaCN³⁸¹⁰⁶

1973

*

Ismail Zakya M. K., Hauge Robert H., Margrave John L. Infrared spectra of the alkali metal cyanides in the solid state.

"Appl. Spectrosc.", 1973, 27, N2, 93-94

(англ.)

0869 ББК

857 860 862

ВИНИТИ

1974

Ли СМ

Отчет по научно-исследовательской
работе за 1974 год.

Турбин Л. В., Рамбиди Н. Г.,
Угаров В. В., Ешов Ю. С. и др.

"Исследование строения молекул
с распределенными характеристиками
связи."

LiNC, NaCN, KCN (сречн. америц. 1975
Характерист.)

NaOH,
RbOH,
CsOH,
NaOD,
RbOD,
CsOD

(+5)

8

199845w Vibrational mean amplitudes, molecular polarizabilities, and absolute Raman intensities of Σ^+ mode in some isocyanides, cyanides, and hydroxides of alkali metals. Ahmad, Parvez; Sanyal, Nitish K. (Dep. Phys., Univ. Gorakhpur, Gorakhpur, India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1975, 13(10), 671-5 (Eng). Mean amplitudes of vibration for isotopic LiNC, NaCN, KCN, NaOH, RbOH, CsOH, NaOD, RbOD and CsOD mols. were evaluated at temps. 0, 298.16 and 500°K by using their vibrational and structural parameters and the accurate valence force consts. The $N \rightarrow C$, $C \equiv N$, O-H and O-D vibrations were discussed in the light of characteristic mean amplitudes of vibrations. Further, quantum mech. delta-function model was employed to calc. the bond and mol. polarizabilities for LiNC, NaCN, KCN, NaOH, RbOH, and CsOH mols. and hence the parallel component of bond polarizabilities were used to derive the abs. Raman intensities for Σ^+ stretching mode, which compare well with the available exptl. values.

X-1
139-5415-87

C. A. 1975. 83 N24

$(\text{LiNC})_2$ omмуек 3910/1975

Gmail Z.K; et al.

(cud.mci) y. Mol. Spectrosc.
1975, 54 405-11

LiCN

XU-10066

1975

NaCN

BP-X-9156

KCN

153551u Dissociation energies of alkali metal cyanides. Mulvihill, Juliet N.; Phillips, Leon F. (Chem. Dep., Univ. Canterbury, Christchurch, N. Z.). *Chem. Phys. Lett.* 1975, 33(3), 608-11 (Eng). Equil. consts. for the reaction $M + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{MCN} + \text{H}$, where M is an alkali metal atom were detd. by measuring the effect of added C_2N_2 on the intensity of emission of metallic resonance lines from a fuel-rich, pre-mixed $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ flame at 1500°K . The yield of HCN from the cyanogen was measured by withdrawing samples through a quartz micro-probe for mass spectrometric anal. The enthalpy change of the reaction was calcd. by the 3rd-law method. The dissocn. energy $D_{\text{M}^0-\text{CN}}$ is 497, 474, 497, 487, and 501 kJ mole^{-1} for $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, and Cs, resp., all } \pm 22 \text{ kJ mole}^{-1}$.

RbCN

CsCN

$(D_0)_{\text{M-CN}}$

(+1) Thermochem

C. A. 1975, 83 n 18

(+9) $D_{\text{M-CN}}$



LiCN

NaCN

KCN

RbCN

(Ф₀
M-CN)
Kr;

2 D151. Энергии диссоциации цианидов щелочных металлов. Mulvihill Juliet N., Phillips Leon F. Dissociation energies of alkali metal cyanides. «Chem. Phys. Lett.», 1975, 33, № 3, 608—611 (англ.)

При $t = 1500^\circ \text{K}$ определены константы равновесия для реакций $M + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{MCN} + \text{H}$, где $M = \text{Li, Na, K, Rb}$ или Cs . В эксперименте использовалось горение смеси $\text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 4,5 : 8 : 1$ с добавлением паров щелочных металлов и газа C_2N_2 . Константа равновесия находилась с помощью масс-спектроскопич. анализа и измерения интенсивности резонансных линий атомов металлов. Эти интенсивности менялись при добавлении в пламя газа C_2N_2 за счет образования при этом молекул HCN и вступления их в реакцию замещения с атомами металлов. Из термодинамич. анализа этих реакций определены также энергии $D_0^0 (M-\text{CN})$ разрыва связи для молекул MCN . В случае, когда $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, эти энергии соответственно равны (в кДж/моль): 497; 474; 497; 487; 501. Точность их определения ± 22 кДж/моль. Б. Ф. Горднец

1975

1006656

44-1-349

ор 1976 N2 (+1) и с; (+1) Рябовой (+3) [X]

LiNC

1975

М.П.; χ_e

) 9 Д312. Средние колебательные амплитуды, молекулярные поляризуемости и абсолютные сечения комбинационного рассеяния колебаний Σ^+ в некоторых изоцианидах, цианидах и гидроокисях щелочных металлов. Parvez Ahmad, Sanyal Nitish K. Vibrational mean amplitudes, molecular polarizabilities and absolute Raman intensities of Σ^+ mode in some isocyanides, cyanides and hydroxides of alkali metals. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1975, 13, № 10, 671—675 (англ.)

На основании имеющихся эксперим. данных по колебательным спектрам молекул LiNC, NaCN, KCN, NaOH, RbOH, CsOH, NaOD, RbOD и CsOD различного изотопного состава вычислены силовые постоянные, величины молекулярной поляризуемости и абс. сечения комб. рас. валентными колебаниями Σ^+ , а также равновесная длина связей в этих молекулах. Вычислены средние амплитуды колебаний при T -рах 0, 298,16 и 500° К. Проведено сопоставление вычисленных сечений комб. рас. с имеющимися эксперим. данными. Библ. 18. С. П.

18 (45)

ф 1976 № 9

LiNC

(2 Д161)

Высокотемпературные молекулярные формы неорганических соединений с политопическими связями.

1973

I. Описание с точки зрения поверхностей потенциальной энергии. Rambidi N. G. High-temperature inorganic molecular species with polytopic bonds. I. Description in terms of potential energy surfaces. «J. Mol. Struct.», 1975, 28, № 1, 77—88 (англ.)

Рассмотрены некоторые особенности структуры высокотемпературных форм неорганич. соединений, в которых можно достаточно четко выделить группы, связь между которыми является ионной (TiReO_4 , CsNO_3). В случае молекулы LiNC потенциальные поверхности, рассчитанные методом Рутана и в приближении взаимодействия электр. зарядов имеют качественно одинаковую форму. Электростатич. модель поэтому используется для расчета потенц. поверхности движения катиона (Ti^+ , Cs^+) в поле аниона (ReO_4^- , NO_3^-). Для молекул рассматриваемого типа установлено существование политопич. связей. Рассмотрено влияние распределения эффективных зарядов в сложном анионе на характер потенц. поверхности и положение катиона, соответствующее минимуму энергии. В. И. Барановский

3404
считается

потенц.
поверхн.

(41)
м.с.



Ф1976 N2

LiCN

CsNO_3

ф-т
политопич.
молекул.

1975
2 Д162. Высокотемпературные молекулярные формы неорганических соединений с политопическими связями. II. Предлагаемое определение политопичности. Ram b i d i N. G. High-temperature inorganic molecular species with polytopic bonds. II. A proposed definition of polytopicity. «J. Mol. Struct.», 1975, 28, № 1, 89—96 (англ.)

Обсуждены основные аспекты проблемы политопич. молекул, а также особенности анализа данных высокотемпературных экспериментов для таких молекул. Введено определение степени структурной политопичности, в одномерном случае представляющей собой отношение разности общей площади под кривой ф-ции распределения плотности ядер и площади максимального пика на этой кривой к общей площади (равной 1 при условии нормировки). Подробно рассмотрены два примера политопич. молекул: LiCN и CsNO_3 . Ч. 1 см. реф. 2Д161.
Н. Ф. Степанов

Ф 1946 Н2

(41) и.с.

(+1)



parent geom. conf. ($\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HF},$ 1975
 $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{CO}, \text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{CO},$
 $\text{HCOCN}_2, \text{CH}_3\text{F},$ LiCN, LiNC) $\bar{X}$ -8958
10, 11, 13, 14

Switalski J.D., Schwartz M.E.,
J. Chem. Phys., 1975, 62, N4, 1521-1525 (ann,

Valence electron studies with Gaussian
based model potentials and Gaussian-
basis functions. IV Application to mole-
cular systems containing first row
atoms.
Pu Pu, 1975, 16 637

1976

Yi NC

(Ei)

Годовой отчет
Лич. пр. слуг за 1976г.
Науч. рук. Матвеевский В.

60920.8881
Ch, Ph, TC

40892
LiCN, LiNC

1976
от. 4694

Jordan K.D.

Correlation between molecular electron
affinities and dipole moments.

"J. Chem. Phys.", 1976, 65, N 3, 1214-1215
(англ.)

(ан. LiCH_3) 0705 пнк

684 690

637

ВИНИТИ

cur. n., u. n., ze (LiNC, NaCN, KCN, NaOH, ¹⁹⁷⁶
RbOH, CsOH, NaOD, RbOD, CsOD)

Parvez A., Sanyal N.K., I-9862
Indian J. Pure and Appl. Phys, 1975,
B, 10, 671-675 (curr.)

Vibrational mean amplitudes, mo-
lecular polarizabilities and abso-
lute Raman intensities of $\bar{e}^+$ mode
Pu 905, 1976, 90312 10 (90)

LiCN

1976

Politzer P., et al.
J. Phys. Chem., 1976, 80,
N3, 283-287.

(анализ
электроном.
распред.)

(см НСЕМ) III

ВХ-1626

1976.

LiCN , ArH_2 , LiOH , ArHCl ,
 ArO_2 , ArN_2 , LiCN (кв. мех. раствор)

Милинский Б. И., Истомин В. А.,
Степанов Н. Ф.

Герман докл. - Сибир. отд. спектроск. инст.
Стержнев. разрешенные, 3 из 1976, 87-9.

Компьютерно-физическая обработка данных...
С. А. 1978, 88, N 4, 967-908

Ю



1977

Li NC

Li CN

Bats J. W. et al

Chem. Phys 1977, 26,
49-84 (ans.)

расчёт
карты
расчёт
дв. момента

coll. CN⁻ - III

LiNC

1977

Исследователь В.А.

(ур-ин
эксп.
раств.)

авиоперевозит грузами.

на советск. уз. сл. к.х.н.

докл. ун-т.

м. мгу, 1977

1977

 LiCN KCN Колеб.-
вращ.
уровни

④1

Ф. 1977, 15

5 Д189. Проблема колебательно-вращательных уровней для трехатомной молекулы, осуществляющей колебания с большой амплитудой по двум координатам. Сферическая модель. Istomin V. A., Stepanov N. F., Zhilinskii B. I. Vibration—Rotation problem for triatomic molecules with two large-amplitude coordinates. Spherical Model. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 67, № 1—3, 265—282 (англ.)

Рассмотрена проблема нахождения колебательно-вращательных уровней в трехатомной молекуле, составленной из двухатомного жесткого ядра и почти свободно вращающегося вокруг него атома. Такого рода проблемы возникают при интерпретации колебательно-вращательных спектров ионных молекул типа LiCN ,

KCN и ван-дер-ваальсовых молекул. Для модельного потенциала взаимодействия в такой системе численно рассчитаны колебательно-вращательные спектры с параметрами, соответствующими неэмпирич. поверхности для LiCN и KCN .

А. И. Шушин

Li Me

1947

8 Б64. Колебательно-вращательная задача для трехатомных молекул с двумя координатами большой амплитуды. Сферическая модель. Istomin V. A., Stepanov N. F., Zhilinskii B. I. Vibration-Rotation Problem for Triatomic Molecules with Two Large-Amplitude Coordinates. Spherical Model. «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 67, № 1—3, 265—282 (англ.)

В рамках адиабатич. приближения рассмотрена колебательно-вращательная задача для трехатомной молекулы, состоящей из квазижесткого остова АВ и перемещающегося вокруг него атома С. Введены следующие координаты: $\vec{R}$ — вектор, соединяющий атомы А и В; $\vec{r}$ — вектор, начало которого находится в точке О на векторе $\vec{R}$ (в частности, точка О может совпадать с одним из атомов А, В или с их центром масс); Θ — угол между векторами $\vec{R}$ и $\vec{r}$. Вращающаяся система координат связана только с остовом АВ. Гамильтониан системы усреднен по высокочастотному колебанию остова, в результате чего получен удобный эффективный гамильтониан H , описывающий движение атома С около остова (заторможенное вращение или колебание с большой амплитудой) и вращение всей молекулы как

М. И.
Губинский
расчет

И. М. 8, 1948

целого. Обсуждаются методы нахождения собственных значений и собственных функций H . Потенциал для движения атома С вокруг АВ у рассматриваемого типа молекул качественно представлен в виде «желоба» с минимумом, близким по форме к окружности. Проведено приближенное разделение переменных, в результате к-рого получен оператор H_r , описывающий радиальные колебания атома С относительно остова, и оператор H_θ , описывающий деформационное движение (по углу θ) и вращение системы как целого. H_r диагонализирован в базисе функций гармонического осциллятора, а H_θ — в базисе из произведений D -функций Вигнера от внешних вращательных переменных, на присоединенные полиномы Лежандра от переменной $\cos\theta$. Для определения энергетич. спектра H предложено использовать вариационный метод, причем базисные функции сконструированы из произведений собственных функций операторов H_r и H_θ . Составлена программа, реализующая предложенный метод и позволяющая проводить расчеты колебательно-вращательных состояний, отвечающих полному моменту $I \leq 8$. В качестве примера рассмотрена молекула изоцианида лития, для которой неэмпирич. расчет приводит к линейной равновесной геометрии LiNC и сравнительно небольшому барьеру (2500 см^{-1}) внутреннего вращения катиона Li^+ относительно аниона CN^- . Приведены результаты расчетов колебательно-вращательных состояний этой молекулы, а также рассмотрены качественные закономерности в поведении энергетич. уровней, вращательных постоянных, средних значений угла θ и т. п. Отмечена возможность обобщения развитой модели на случай более сложных молекул, имеющих линейный или нелинейный квазижесткий остов.

В. А. Истомин

1977

LiCN

KCN

rb. cell.
factor

87: 159245b Vibration-rotation problem of triatomic molecules with two large-amplitude coordinates. Spherical model. Istomin, V. A.; Stepanov, N. F.; Zhilinskii, B. I. (Dep. Chem., Moscow State Univ., Moscow, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 67(3), 265-82 (Eng). The vibration-rotation problem of a triat. mol. composed of a rigid diat. core and an atom which possesses almost free motion around this core is discussed. Such mols. as LiCN and KCN are appropriate examples. A model with 2 large-amplitude coordinates is used for calcs. Numerical results are presented using model potentials corresponding to the ab initio potential surface for the LiCN mol.

(+1) 

C.A. 1977, 87, N20

LiNC

1977

87: 174920m Vibrational-rotational problem for the lithium cyanide molecule. Istomin, V. A.; Zhilinskii, B. I.; Stepanov, N. F. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* 1977, 18(3), 353-5 (Russ). The rotation-bending energy levels of the LiNC mol. were calcd. using a semirigid rotation-bending Hamiltonian and some model potential surfaces. Some anomalous correlations of the mol. consts. B_v and D_v with the bending vibration quantum no. were found which are in agreement with exptl. data on the related KCN mol.

LiNC.

C.A. 1977. 87. v22

LiNC

1977

3 Б249. Колебательно-вращательная задача для молекулы LiNC. Истомин В. А., Жилинский Б. И., Степанов Н. Ф. «Вестн. Моск. ун-та Химия», 1977, 18, № 3, 353—354 (рез. англ.)

При использовании «полужесткого» деформационно-вращательного гамильтониана выполнен расчет деформационно-вращательных уровней энергии молекулы LiNC для известных модельных потенциальных поверхностей. Полученные уровни энергии классифицированы по квантовому числу полного момента J , четности и квантовым числам v , ℓ двумерного гармонич. осциллятора.

В. А. Истомин

2, 1978, №3

Получена зависимость вращательной постоянной B_v от квантового числа v для различных значений параметров потенциальной поверхности. Наблюдается быстрый рост B_v с увеличением v и параболич. характер кривых. Вычислена зависимость постоянных B_v и D_v от квантового числа v , полученная из уровней с $J=0, 1$ и 2 при фиксированных значениях параметров потенциальной поверхности. Наблюдается очень быстрый рост постоянной D_v с увеличением v . Результаты расчетов подтверждают связь аномального поведения вращательных постоянных B и D с большой амплитудой движения катиона металла относительно к-тного остатка. С. Н. Мурзин

LiCN

Mem 5054/ 1977.

(Upot)

Jenkins M. D. B. et al.

Mol. Phys. 1977. 33,
- N 3, 663 - 69.

1977

LiNC

Лукичев В. М.,

Диссертация на

соиск. уч. ст. к.ф.и.н.

(структурно-
параметрич.
анализ ф-ции.)

Структурные
свойства
большинства

соединений
● молекул с
алл. ядер.

LiNC

1977

21 Б12. Решение модельной задачи о движении атома металла в молекулах типа LiNC методом ВКБ. Луничев В. Н., Рамбиди Н. Г. «Ж. структур. химии», 1977, 18, № 2, 375—377

В рамках метода ВКБ решена задача о движении ядра атома лития в молекулах с распределенным характером связи (типа LiNC) с использованием модельного потенциала, допускающего разделение переменных в сферонидальных координатах. Получено аналитич. выражение для уровней энергии движения атома лития относительно жестко закрепленного остова.

Б. И. Жилинский

Х. 1977 № 21

1977

11 Д168. Структурные параметры молекулы LiCN

в различных колебательных состояниях. Лупи-
чев В. Н., Рамбиди Н. Г. «Ж. структур. химии»,
1977, 18, № 2, 377—379

Для расчета изменения структуры молекулы LiCN при возбуждении колебательных состояний предложена модель, в которой мгновенная конфигурация молекулы описывается расстоянием R атома Li от центра тяжести группы CN и косинусом угла между R и линией, проходящей через ядро C и N. С использованием метода ВКБ выполнен расчет энергии и структурных параметров молекулы LiCN в состояниях с $v_1 \leq 3$ и $v_2 \leq 9$. Показано, что молекуле LiCN в газовой фазе отвечает набор молекулярных форм с различным средним расположением ядер, соответствующих различным колебательным состоянием. При увеличении колебательной энергии увеличивается среднее расстояние ядра Li от центра масс группы CN, а среднее расположение ядер LiCN изменяется от линейного до треугольного.

М. Р. Алиев

LiCN

структ.
молекулы

Ф. 1977 № 11

1977

LiNC

(смысл. неясн.)

87: 75847m Structural parameters of lithium isocyanide molecules in different vibrational states. Lunichev, V. N.; Rambidi, N. G. (Vses. Nauchno-Issled. Inst. Metrol. Sluzhby, USSR). Zh. Strukt. Khim. 1977. 18(2), 377-8 (Russ). Equations describing nuclei distribution of LiNC mols. for lower states of deformation vibrations were derived and structural parameters and energies of LiNC mol. in various vibrational states were calcd. and given. On increasing the vibrational energy the av. distance of the Li nucleus from the mass center of NC group increases and the av. arrangement of LiNC nuclei changes from a near linear to triangular one. J. Havel

C. A. 1977, 87 N10

LiNC

1974

21 Б63. Структурные параметры молекулы LiNC в различных колебательных состояниях. Луничев В. Н., Рамбиди Н. Г. «Ж. структур. химии», 1977, 18, № 2, 377—379

В приближении ВКБ для колебательных волновых функций различных колебательных состояний вычислены средние и среднеквадратичные значения расстояния r между ядром Li и центром масс группировки CN и косинуса угла θ между r и прямой, проходящей через ядра C и N. Результаты расчета позволяют сделать вывод, что молекуле LiNC в газовой фазе отвечает набор молек. форм с различным средним положением ядер, соотв-щих различным колебательным состояниям. При увеличении энергии колебаний увеличивается и среднее расстояние ядра Li от центра масс группировки NC, а среднее расположение ядер LiNC изменяется от почти линейного до треугольного. В. Спиридонов

спирит.
играм.

⊗
(+1)

Евдок

ж. 1974 № 1

LiNC

Bp-1183-X

1944

использ.
исследования.

89: 31121g Motion of nuclei in inorganic molecules with the distributed nature of bonding. Lunichev, V. N.; Rambidi, N. G. (Vses. Nauchno-Issled Inst. Metrol. Sluzhby, USSR). *Teor. Eksp. Khim.* 1977, 13(5), 606-13 (Russ). A model potential is proposed to study the motion of Li atom in LiNC. Anal. expressions for the upper vibrational levels which correspond to motion of Li atom around the rigid CN core, are obtained by the perturbation method. The wave functions and anal. expressions for the low vibrational levels and the levels corresponding to rotation of Li relative to CN were obtained within the Wentzel-Kramers-Brillouin approxn.

C.A. 1948, 29, N4

LiNC

[B X - 1183]

1977

4 Д158. Движение ядер в неорганических молекулах с распределенным характером связи. Луничев В. Н., Рамбиди Н. Г. «Теор. и эксперим. химия», 1977, 13, № 5, 606—613

Представлены результаты аналитич. решения задачи о движении атома металла в молекулах типа LiNC в приближениях теории возмущений и ВКБ. После отделения переменных центра масс и усреднению по колебаниям для жесткого остова CN, а также в предположении отсутствия вращения остова задача сведена к движению материальной точки с эффективной массой m в потенц. поле $V(r_1, r_2, R)$, где r_1 и r_2 — расстояния этой точки до двух точек пространства на прямой, соединяющей ядра C и N, которые находятся на расстоянии R друг от друга. Потенциал V аппроксимирован выражением $V = -A/r_1 - B/r_2 + C/r_1 r_2$, где A , B и

Фр. N4, 1978

□ (4.1) Eschig

С — параметры. При переходе к сфероидальным координатам полученное уравнение Шредингера допускает разделение переменных. Для решения одномерных уравнений использована теория возмущений (с потенциалом невозмущенной задачи, полученным из V переходом $R \rightarrow 0$) и метод ВКБ. Приведена схема расположения нижних колебательных уровней, соответствующих потенциалу для молекулы LiNC , аппроксимированному по известным данным неэмпирич. расчета, а также графики квадратов волн. функций нижних колебательных состояний. Полученные частоты колебаний качественно согласуются с известными данными по частотам колебаний LiNC в матрице.

Н. Степанов

1974

LiNC

6 B52. Движение ядер в неорганических молекулах с распределенным характером связи. Луничев В. Н., *Les Ketenes*, XI. Semiempirical Calculations of — Chemical Shifts of Allenes «Z. Naturforsch.», 1977, B32, № 11, 1296—1303 (англ.)

расчет
потенц.
поверхности

Отмечены особенности строения нежестких неорг. молекул с большими амплитудами колебаний ядер. В качестве простейшего примера подобных молекул рассмотрена молекула изоцианида лития. Подробно исследована модельная квантовомех. задача о движении атома Li в поле «жесткого» неподвижного остова CN. Потенциал записан в форме, обобщающей известный потенциал Кратцера. Параметры потенциала подобраны с использованием данных неэмпирич. расчета потенциальной поверхности молекулы LiNC. Показано, что при таком выборе потенциала уравнение Шредингера допускает разделение переменных в сфероидальных координатах. Выписана соотв-щая система уравнений, которая формально совпадает с системой уравнений для движения электрона

x, № 1978

в поле двух кулоновских центров в ВКБ приближении. Выполнен анализ решения задачи методом ВКБ, причем условия квантования записаны отдельно для случая, когда атом Li колеблется около остова CN, и для случая, когда Li заторможено вращается вокруг CN. Получены явные аналитич. ф-лы для энергетич. уровней. Представлены результаты расчетов по этим ф-лам. Полученные частоты колебаний качественно согласуются с известными частотами колебаний молекулы LiNC в матрице. Проведено также определение уровней энергии во 2-м порядке теории возмущений, причем в качестве нулевого приближения использована задача о движении частицы в потенциале Кратцера.

В. А. Истомин

electron

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
d. n.)

Simons J.

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

Theoretical studies of negative molecular ions.

PNC Phys., 1978, 9972

10.

LiCN

1977

AgO₂

колеб.-
вращ.
системы

(71) 24

ж. 1978, № 13

13 Б66. Вариационный подход к решению колебательно-вращательной задачи для трехатомных молекул. Жилинский Б. И., Истомин В. А., Степа-

нов Н. Ф. «Физ. молекул. Респ. межвед. сб.», 1977, № 5, 53—57

Предложен вариационный метод решения колебательно-вращательной задачи для трехатомных молекул с двумя нежесткими степенями свободы. В отличие от предложенного ранее метода Бакнела — Хенди — Бойса развитый подход позволяет провести вычисление всех матричных элементов гамильтониана аналитическим образом. Метод применен к расчету колебательно-вращательных состояний молекул LiCN и AgO₂. — Автореферат

LiCN ommsu 6646 1978
LiNC Gazequez J. L; et al.

Aut.
noes. Theor. chim. acta,
1978, 49, 1-11

B̄-1120

1978

LiCO , LiCN , PtCO , PtCN
(сложные)

Nakanoto K., Tevault D., Tani S.,

J. Mol. Struct. 1978, 43(1), 75-86.

Vibrational isotope effect and molecular structure— of M-X:Y
type molecules.

C.A. 1978, 88, N18, 122362d

10



LiNC

ommuu 6495a) 1978

Кб. экз.
Рачев

89: 80515x Molecule with polytopical nature of bond. Spatial distribution and motion of the lithium atom in a lithium isocyanide molecule. Rambidi, N. G.; Lunichev, V. N. (USSR Res. Inst. Meteorol. Serv., Moscow, USSR). *J. Mol. Struct.* 1978, 48(2), 293-5 (Eng). Potential parameters were detd. of LiNC by WBKJ method using spherical coordinates. Energy levels and wave functions were calcd. for V_1 , V_{2a} , V_{2b} states, where V_1 and $V_{2(a,b)}$ are quantum nos. corresponding to the motion of the Li atoms across and along the bottom of the

potential curve ravine. The LiNC nuclear framework is highly nonrigid. Mol. species corresponding to different vibrational states exist together in the vapor state.

C.A. 1978, 89, N10

Li N^c

оттиски 6495а) 1948

22 Б89. Молекулы с политопическим характером связи. Пространственное распределение и движение атома лития в молекуле LiNC. Rambidi N. G., Lunichev V. N. Molecules with polytopical nature of bond. Spatial distribution and motion of the Li atom in an LiNC molecule. «J. Mol. Struct.», 1978, 48, № 2, 293—295 (англ.)

Рассмотрена модельная квантовомех. задача движения атома лития около неподвижного остова NC в молекуле LiNC. Потенциал взаимодействия Li с остовом выбран в форме, удобной для проведения расчетов методом ВКБ, а параметры потенциала подобраны из условия близости к результатам неэмпирич. расчета молекулы LiNC методом ССП («J. Chem. Phys.», 1973, 58, 2460). Выполнены расчеты уровней энергии, средних значений физ. величин, характеризующих геометрию молекулы, а также приведены данные о заселенности энергетич. уровней при t-ре 1000 К. Полученные результаты показывают, что уже при умеренно высоких t-рах возбужденные колебательные состояния сильно заселены, причем атом лития в таких состояниях колеб-

равно
привнес
Экзигит,
составляя

2-1948, 122

лется с большой амплитудой около остова. Утверждается, что в молекуле LiNC имеет место значит. взаимодействие между деф. и вал. кол. Отмечено, что использованный подход с небольшими модификациями применим для описания колебательных состояний нежестких молекул LiBO_2 , LiO_2 . В. А. Истомин

LiNC

оттиски 6495 а)

1978

12 Д235. Молекулы с политопной связью. Пространственное расположение и движение атома Li в молекуле LiNC. Rambidi N. S., Lunichev V. N. Molecules with polytopical nature of bond. Spatial distribution and motion of the Li atom in an LiNC molecule. «J. Mol. Struct.», 1978, 48, № 2, 293—295 (англ.)

прямая
расстояние

Нежесткая молекула LiNC (I) исследована в рамках простой модели, в которой движение атома Li вокруг группы NC описывается потенциалом вида $V = -Z_1/r_1 - Z_2/r_2 + A/r_1 r_2$, где r_1 и r_2 — расстояние Li от фокусов сфероида, расположенных на расстоянии R друг от друга на линии, проходящей через атомы N и C, Z , Z_2 , A — параметры. Показано, что значительная нежесткость I обнаруживается прежде всего в высокой заселенности возбужденных колебательных состояний. Несмотря на это процент состояний, в которых возможно псевдовращение Li, невелик даже при высоких T -рах. Разные пространственные распределения ядер отвечают разным возбужденным колебательным модам. Взаимодействие валентного Li—X и деформационного коле-

фр. 1978, N12

1978

 LiCN LiBH_4 TeNO_3 LiBO_2 ArN_2 K_2SO_4

89: 68008b Nonrigid molecules with several large-amplitude coordinates. Zhilinskii, B. I. (Dep. Chem., Moscow State Univ., Moscow, USSR). *J. Mol. Struct.* 1978, 46, 183-8 (Eng). The vibration-rotation problem of inorg. mols. composed of a rigid core and 1 or 2 atoms which display almost free motion around this core is discussed. Such mols. as LiCN , LiBH_4 , TeNO_3 , LiBO_2 , ArN_2 , K_2SO_4 are appropriate examples. The nonempirical method is proposed which uses the ab initio potential surface and treats 2 internal coordinates as corresponding to large-amplitude ones. The variational method is used to calc. the vibration-rotation energy levels and wave functions. Some features of the microwave spectrum of nonrigid inorg. mols. is equal. explained on the basis of simple semiempirical method, using the topolog. structure of the potential surface.

(новейш. нomenclature)
структура

с. 1948, 22, NP

(+5) ☒

LiCN

номер 6734 1978

NaCN

KCN

Коллектор.
Б. С. С. С.
Еврей

89: 137726y Vibration-rotation Hamiltonian for nonrigid triatomic molecules with diatomic rigid core. Zhilinskii, B. I.; Istomin, V. A.; Stepanov, N. F. (Lab. Spectrosc. Mol., Univ. Dijon, Dijon, Fr.). *Chem. Phys.* 1978, 31(3), 413-23 (Eng). Several semi-rigid model Hamiltonians are constructed for calcns. of the vibration-rotation spectra of nonrigid triat. mols. with diat. rigid core (such mols. as MCN ($M = \text{Li, Na, K}$) are appropriate examples). The proposed models are applicable to mols. with an elliptical nonrigid trajectory. This means that the potential energy surface corresponding to the interaction between the external atom and the rigid core possesses minima close to elliptical surface.

(+2) $\square$

C. A. 1978, 29, N16

1979

LiCN
LiNC

расчет
стабильн.

(13) 13 Б49. Природа структурной нежесткости LiNC и NaNC по данным расчетов ab initio. Болдырев А. И., Чаркин О. П., Боженко К. В., Клименко Н. М., Рамбиди Н. Г. «Ж. неорганич. химии», 1979, 24, № 3, 612—621

В рамках неэмпирич. метода Хартри—Фока—Рутана в двухэкспонентном базисе с включением поляризац. ф-ций проведены расчеты относит. стабильности изомеров LiCN, LiNC, NaCN и NaNC. Показано, что для Li и Na наиболее стабильными конфигурациями являются изоцианидные LiNC и NaNC. В терминах ло-

кализированных МО (ЛМО) проанализировано изменение электронной структуры в ходе перегруппировок $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ и $\text{LiCN} \rightarrow \text{LiNC}$. Особенности потенциальных поверхностей этих перегруппировок проанализированы на основе изменения электронной структуры ЛМО. Резюме

(+2)

⊠

~~~~~

2. 1979, N 13

LiNC LiCN

1979

NaNC

7 Д130. Природа структурной нежесткости LiNC и NaNC по данным расчетов ABINITIO. Болдырев А. И., Чаркин О. П., Боженко К. В., Клименко Н. М., Рамбиди Н. Г. «Ж. неорганической химии», 1979, 24, № 3, 612—621

NaCN

В рамках неэмпирич. метода Хартри — Фока — Рутана в базе double — zeta с учетом поляризац. ф-ций проведены расчеты относит. стабильности изомеров LiCN, LiNC, NaCN и NaNC. Показано, что для Li и Na наиболее стабильными конфигурациями являются изоцианидные LiNC и NaNC. В терминах локализованных МО проанализировано изменение электронной структуры в ходе перегруппировок  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$  и  $\text{LiCN} \rightarrow \text{LiNC}$ . Особенности потенц. поверхностей этих перегруппировок проанализированы на основе изменения электронной структуры ЛМО. Резюме

кв. эсск,  
расчет

(41) ☒

перечу., 1979, № 4

1979

90: 1927971 Nature of the structural stability of lithium isocyanide and sodium isocyanide from ab initio calculations. Boldyrev, A. I.; Charkin, O. P.; Bozhenko, K. V.; Klimenko, N. M.; Rambidi, N. G. (Inst. Nov. Khim. Probl., Chernogolovka, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1979, 24(3), 612-21 (Russ). The Hartree Fock-Roothaan method with double-zeta basis, taking into account polarization functions, was used to calc. relative stabilities of LiCN, LiNC, NaCN, and NaNC. The isocyanides are the stable isomers. Potential energy surfaces for the isomerization of HCN and LiCN are discussed.

LiCN

LiNC

NaCN

NaNC

Кб. экз.  
факт

(+1) ☒

C.A. 1049,90,N24

LiNC Лукисев В.Н.

1979

?

LiO<sub>2</sub>

7 Д131. Приближение Борна—Оппенгеймера для молекул типа LiNC и вибронное взаимодействие в молекуле LiO<sub>2</sub>. «Ж. структур химии», 1979, 20, № 1, 20—25

Рассматривается применимость приближения Борна — Оппенгеймера для молекул с распределенным характером связи типа LiNC в газовой фазе. Полученные оценки неадиабатических матричных элементов показывают справедливость адиабатич. приближения для таких необычных молекул. На основе простой модели рассмотрено вибронное взаимодействие в молекуле LiO<sub>2</sub> в двух нижних электронных состояниях <sup>2</sup>A'' и <sup>2</sup>A'.  
Резюме

вибронн.  
взаимод.

(+1) ⊗

Резюме, 1979, № 4

LiCN  
NaCN  
KCN  
RbCN  
CsCN

Summa 9406

1979

91: 199818e Determination of atomization energies of gaseous alkali metal monocyanoïdes by an atomic absorption spectrometry method. L'vov, B. V.; Pelieva, L. A. (USSR). Zh. Prikl. Spektrosk. 1979, 31(3), 395-9 (Russ). Expts. were made by a procedure of L. and P. (1979) for MCN, where M = Li, Na, K, Rb, and Cs, with the samples heated to 2300-2800 K. The resulting values of the enthalpies of dissoçn. are tabulated. For each compd. the value is quite close to that for the resp. fluoride cited by V. N. Kondratiev (1974).

(Damerazajau) (+4) 1X

C.A. 1979, 1/24

LiNC Lamruen 9122 | 1979

|                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| g-bus 1/4, 1/4,    | Karnasirayan R         |
| passer cul. no. 1. | etal,                  |
| Sp. 1/4, 1/4, 1/4. | Bull. Soc. Chim. Belg. |
| Womers. no. 1.     | 1979, 88 (10), 787-94  |

DM. 10804

1980

LiNC

AgHCl

KCN

NO<sub>2</sub>

HCN

HNC

E<sub>i</sub> (расст)

Ф. 1981. № 6

6 Д73. Количественная корреляция между энергетическими уровнями линейной, изогнутой и внутренне вращающейся трехатомной молекулы. Quantitative energy level correlations for linear, bent and internally rotating triatomic molecules. Bunker P. R., Howe D. J. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 2, 288—303 (англ.)

Теоретически и экспериментально корреляция между колебательно-вращательными уровнями (имеются в виду только деформационные колебания) нежесткой трехатомной молекулы в линейной и изогнутой (треугольной) конфигурациях и молекулы со свободным внутренним вращением. Введен параметр корреляции  $\gamma_v = 1 - 4(a_v + b_v)/c_v$ , где  $a_v = (E_{3v, J=1} - E_{v, J=0})$ ,  $b_v = (E_{3v+1, J=1} - E_{v, J=0})$ ,  $c_v = (E_{v+1} - E_v)_{J=0}$ ;  $\gamma_v = -3, -1$  и  $+1$  для свободного внутреннего вращения, линейной и треугольной конфигураций соответственно. Выполнены численные расчеты энергии низких изгибно-вращательных уровней молекул AgHCl, LiNC, KCN, NO<sub>2</sub>, HCN, HNC при различных значениях параметра  $\gamma_v$  и построены диаграммы корреляции уровней.

М. Р. Алиев

(+5)



LiCN

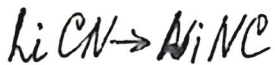
Всущи 10162 1980

Львов Б.В., Демидова Л.

М.П.

(20)

Progress in Atomic  
Absorption Spectroscopy,  
1980 (препринт)

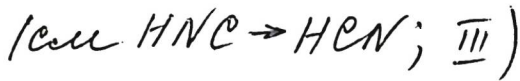


1980

Redmon L.T., et al

$U_0; T_0$  J. Chem Phys., 1980,  
42(2), 986-91.

энергия  
изомеризации



LiCN

[omnium 10359]

1980.

LiNC

Schmiedekamp et al.

fabriob.  
empyret;  
kb. uex.  
factet.  
cu. n. noet.

J. Mol. Struct., 1980,  
67, 107-119.

(LiNC)<sub>2</sub>

Ismail Zakya Ka-  
fafi, et al. 1981

ИК спектры  
в матрице

High. Temp. Sci. 1981,  
14 (3), 197 - 206.

●  
(см. LiNC; III)

LiNC

1981

UK chem  
b sample

' 96: 151717x Infrared study of matrix-isolated lithium isocyanide dimers. Ismail, Zakya Kafafi; Hauge, Robert H.; Margrave, John L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, TX 77001 USA). *High Temp. Sci.* 1981, 14(3), 197-206 (Eng). The IR spectrum of matrix-isolated LiNC in different inert gas matrixes was examd. at 33-4000  $\text{cm}^{-1}$ . A study of the effect of superheating the vapor species on the spectrum was carried out. Temp. cycling expts. were made in an attempt to differentiate between bands resulting from monomer, dimer, and higher polymers. Isotope frequency shifts were measured for  $^6\text{Li}$ ,  $^{15}\text{N}$ , and  $^{13}\text{C}$  enriched samples. Based on mixed isotope studies and normal coordinate anal., the structure proposed for the dimer is a planar rhombus of  $D_{2h}$  symmetry. The ring consists of Li and N with 2 terminal NC-groups collinear with one of the diagonals of the rhombus.



C.A. 1982, 96, N18

LiNC  
(LiNC)<sub>2</sub>

1981

геометрия  
структура

) 18 Б195. Изучение методом инфракрасной спектроскопии матричноизолированных димеров изоцианидов лития. Ismail Z. K., Hauge R. H., Margrave J. L. Infrared study of matrix-isolated lithium isocyanide dimers. «High Temp. Sci.», 1981, 14, № 3, 197—206 (англ.)

Исследованы ИК-спектры (33—4000 см<sup>-1</sup>) LiNC (I), изолированного в матрицах Ar, N<sub>2</sub> и Ne. Т-рные эксперименты позволили различить полосы мономера, димера, тримера и полимера I. Измерены изотопич. сдвиги полос при обогащении I изотопами <sup>6</sup>Li, <sup>5</sup>N и <sup>13</sup>C. На основе измерений спектров изотопич. смесей I и результатов расчетов норм. кол. для димера I предложена плоская структура с симметрией D<sub>2h</sub>. Две конечные связи N—C расположены параллельно одной из диагоналей ромба NLiNLi. Обсуждается также возможная структура тримера I. И. А. Гарбузова

(+2)

х. 1982, 19, № 18. (LiNC)<sub>2</sub>, (LiNC)<sub>3</sub>

Li NC

1981

10 Д358. Изучение матрично-изолированных димеров изоцианида лития по данным ИК-спектров. Infrared study of matrix-isolated lithium isocyanide dimers. Ismail Zakya Kafafi, Hauge Robert H., Margrave John L. «High Temp. Sci.», 1981, 14, № 3, 197—206 (англ.).

Исследованы ИК-спектры ( $4000-33\text{ см}^{-1}$ ) димеров изоцианида лития (I), изолированных в твердых матрицах неона, аргона и азота. Проведен анализ нормальных колебаний матрично-изолированных форм I с учетом изменения частот колебаний при изотопическом ( $^6\text{Li}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) замещении. Обсуждены изменения относит. интенсивности и числа ИК-полос в спектре I для молекул I, нагретых до  $t$ -ры  $800\text{ K}$  перед осаждением в матрицу. Предположено, что наблюдаемые ИК-полосы соответствуют колебаниям мономеров, димеров и высших полимерных форм матрично-изолированного I.

структура,  
Di;

ср. 1982, 18, 1110

Показано, что матрично-изолированные димеры I обладают плоской ромбич. структурой типа симметрии  $D_{2h}$ . Сделан вывод; что кольца димеров I в матрице образованы атомами Li и N с коллинеарным расположением концевых групп NC относительно диагонали NN ромбич. структуры. Библ. 22. И. В. А.



LiCN

1981

Winnewisser M.

спектр Faraday Discuss.

розроблений Chem. Soc., 1981,

● NH, 31-55.

(сер. KCN; III)

LiCN

Ommuck 14600 1982

97: 115607y An SCF potential energy surface for lithium cyanide. Essers, R.; Tennyson, J.; Wormer, P. E. S. (Inst. Theor. Chem., Univ. Nijmegen, 6525 ED Nijmegen, Neth.). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 89(3), 223-7 (Eng). Ab-initio SCF calcns. were done for LiCN by using a large polarized GTO basis. An analytic fit was made to the 2-dimensional surface (the CN bond length was frozen at  $2.186 a_0$ ).

(ab initio)

C.A. 1982, 97, N14

LiCN

Оттиск 14600

1982

21 Б32. Поверхность потенциальной энергии цианида лития, рассчитанная методом ССП. Essers R., Tennyson J., Wormer P. E. S. An SCF potential energy surface for lithium cyanide. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 89, № 3, 223—227. (англ.)

Методом ССП рассчитана поверхность потенциальной энергии молекулы LiCN. Использован гауссов базис (11s, 6p, 2d/6s, 3p, 2d) на атомах С и N и (11s, 4p/6s, 3p) на атоме Li. Получено 43 точки на двумерной потенциальной поверхности при фиксированном расстоянии С—N, равном 2,186 ат. ед. Потенциальная Пв представлена в аналитич. форме, содержащей 32 подгоночных параметра. Два минимума отвечают линейным конфигурациям; энергия изомеризации  $\text{LiCN} \rightarrow \text{LiNC}$  6,49 ккал/моль; высота барьера 3,42 ккал/моль относительно менее стабильной конфигурации LiCN. Обсуждено различие геометрий цианидов щел. металлов.

А. Сафонов

Е, м. л., Но,  
геометрия,  
структура

Х. 1982, 19, № 21

LiCN

Оттиск 14600 1982

11 Д68. Поверхность потенциальной энергии цианида лития в приближении ССП. An SCF potential energy surface for lithium cyanide. Essers R., Tennyson J., Wormer P. E. S. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 89, № 3, 223—227 (англ.)

Поверхность потенц. энергии (ППЭ) основного электронного состояния молекулы LiCN рассчитана методом ССП с использованием обширного базиса сгруппированных гауссовых ф-ций (11s6p2d/6s3p2d для C и N и 11s4p/6s3p для Li). Расстояние C—N было зафиксировано при равновесном хартри-фоковском значении длины связи в CN<sup>-</sup>. Полученная двумерная ППЭ аппроксимирована аналитич. ф-лой, вид которой соответствовал разбиению энергии на классическую электростатическую и индукционную и остаточную короткодействующую составляющие. Средняя погрешность аппрок-

расчет  
м.п., потенци-  
альных,  
в.п., геом-  
струк.

фр. 1982, 18, № 11

симации составила 0,22%. Установлено что глобальный минимум ППЭ соответствует линейной изоцианидной конфигурации молекулы, а лежащий на 6,49 ккал/моль выше локальный минимум относится к линейной цианидной конфигурации. Отмечено, что классич. составляющая энергии минимальна для линейной цианидной структуры, а короткодействующая — для изогнутой. Барьер изомеризации  $\text{LiCN}$  составляет 3,42 ккал/моль. Рассчитаны мультипольные моменты и градиенты электр. поля на ядрах для обоих изомеров.

А. В. Зайцевский

LiCN

Ommuck 13295

1982

Kb. uex.  
paerem

Gopinathan M.S., Ravimo-  
han C.,

Chem. Phys. Lett., 1982,  
85, N3, 307 - 312.

LiCN

1982

Lavery Richard, et al.

u.n., Chem. Phys. Lett., 1982,

E 85 N3, 266-270.



(cu. H<sub>2</sub>O ; III)

LiCN

[Ommuck 15630]

1982

смукмукт.  
сб-ба,  
ab initio  
мислел.

LeSar R., Gordon R. G.

J. Chem. Phys., 1982,  
77, N7, 3682-3692.



LiCN

Om. 17170

1982

98: 114122v Molecular constants of some linear XYZ-type molecules. Sengodan, V.; Ranganathan, K. (Dep. Phys., PSG Coll. Arts Sci., Coimbatore, 641 014 India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1982, 20(11), 907-8 (Eng). The general quadratic valence force field was applied to some linear XYZ-type mols. by using mol. kinetic consts. and Wilson's FG matrix method. The ionicity of the alkali cyanides is (1952) discussed briefly. The other mol. consts. such as mean amplitudes of vibration, shrinkage effects, Coriolis coupling consts., rotational distortion consts. and thermodyn. functions, are reported for LiCN and LiNC.

Li-N, C-Li.  
NOCM.

LiNC

C.A. 1983, 98, N14

LiNC

[Om. 17170]

1982

Sengodan V., Ranganathan K.,

u.n;

Indian J. Pure and  
Appl. Phys., 1982, 20,  
N11, 907-908.

LiNC

ОМ 17442

1983

1 Л194. Неэмпирический колебательно-вращательный спектр LiNC и LiCN. Ab initio rovibrational spectrum of LiNC and LiCN. Brocks Geert, Tennyson Jonathan. «J. Mol. Spectrosc.», 1983. 99, № 2, 263—278. (англ.)

М.П., Vi;

ср. 1984, 18,  
N1

С использованием неэмпирич. потенц. поверхности описывающей основные состояния молекул LiNC (I) и LiCN (II), найдены волн. ф-ции и энергии колебательно-вращательных состояний указанных молекул. Для этого уравнение Шрёдингера ядерной подсистемы решено вариационным методом в линейном базисе, ф-ции которого задавались в аналитич. виде по угловым координатам и в численном виде по радиальной координате. Использовалось двухатомное приближение. Устойчивые колебат. состояния обнаружены в обеих потенц. ямах, соответствующих I и II. Частоты фундаментальных колебаний имеют значения: I — 126,6 см<sup>-1</sup> (деформационное), 754,3 см<sup>-1</sup> (валентное) и II — 165,8 см<sup>-1</sup> (деформационное), 688,8 см<sup>-1</sup> (валентное). Расчеты показывают существование колебат. состояний с достаточно высокими квантовыми числами, делокализованных на обе потенц. ямы. Библ. 35. Е. П. Смирнов

LiNC

OM 17442

1983

4 B1238. Неэмпирический расчет вращательно-колебательного спектра LiNC и LiCN. Ab initio rovibrational spectrum of LiNC and LiCN. Brooks G., Tennyson J. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 99, № 2, 263—278 (англ.)

Неэмпирическим методом МО, аналогичным ранее использованному для расчета спектра KCN (Tennyson J., Sutcliffe B. T., «J. Chem. Phys.», 1982, 77, 4061), рассчитан вращательно-колебательный спектр LiNC (I) и LiCN (II). Для динамич. расчетов использована форма поверхности потенциальной энергии, полученная Эссерсом и др. (Essers R. et al., «Chem. Phys. Lett.», 1982, 89, 223). Определено 70 наименьших  $J=0$  и  $J=1$  колебательных состояний. 30 наименьших состояний локализовано около линейной структуры I и, несмотря на большую амплитуду изгибной координаты,

м.п;

(4) X

х. 1984, 19, N 4

являются гармоническими. Основные деформационные и валентные моды I расположены вблизи  $126,6$  и  $754,3$   $\text{см}^{-1}$ , соотв., в согласии с эксперим. данными. 31-е состояние локализовано около линейной структуры II. Всего в этой области поверхности локализовано около пяти  $J=0$  состояний. Основные деформационные и валентные моды II равны  $\sim 165,8$  и  $688,8$   $\text{см}^{-1}$ , соотв. На этой поверхности II расположен на  $228$   $\text{см}^{-1}$  выше, чем I. Т. обр. II может быть образован только при высокой т-ре. Между 31-м состоянием (основным состоянием II) и барьером изомеризации при  $3377$   $\text{см}^{-1}$  найдено 37 состояний. Плотность состояний в этой области весьма высока. Нек-рые из высоко расположенных состояний сильно делокализованы и относятся к свободному внутреннему волчку или к «политопным» состояниям. С. Н. Мурзин

LiCN  
LiNC

[Om. 17442]

1983

99: 45507f Ab initio rovibrational spectrum of lithium isocyanide and lithium cyanide. Brocks, Geert; Tennyson, Jonathan (Inst. Theor. Chem., Katholieke Univ. Nijmegen, 6525 ED Nijmegen, Neth.). *J. Mol. Spectrosc.* 1983, 99(2), 263-78 (Eng). Rovibrational calcs. were performed on an ab initio potential energy surface for LiCN. Vibrational states localized about both the isocyanide structure and the metastable cyanide structure were found. Calcd. fundamental frequencies are LiNC 120.6  $\text{cm}^{-1}$  (bend) and 754.3  $\text{cm}^{-1}$  (stretch); LiCN 165.8  $\text{cm}^{-1}$  (bend) and 688.8  $\text{cm}^{-1}$  (stretch). Many states are found in the region of the barrier to isomerization, some of which are delocalized (polytopic).

пометы. пометы,  
Vi,  
помет. помет.

c. A. 1983, 99, N 6

Chafli

[Om. 18155]

1983

Luke B., Pople J.A.,  
et al.,

неопрем.  
па крем  
смыккы

Chem. Phys. Lett.,  
1983, 102, N2-3, 148-  
154. ●

LiNC

от 18173

1983

7 Б1229. Вращательный спектр, сверхтонкий спектр и структура изоцианида лития. Rotational spectrum, hyperfine spectrum and structure of lithium isocyanide. Vaals J. J. van, Meerts Leo, Dumanus A. «Chem. Phys.», 1983, 82, № 3, 385—395 (англ.)

Методом электрич. резонанса в молек. пучках с высоким разрешением измерен вращательный спектр изоцианида лития в сверхзвуковом молекулярном пучке (1% LiNC в Ar т-ра сопла 1240 K). Разработана и приведена конструкция спец. двухкамерной танталовой печи. Описаны два метода синтеза, используемые для получения изоцианида лития. Попытки получить LiNC непосредственно в печи путем нагревания эквимол. кол-в Li с NaCN; LiCl с NaCN и Li с AgCN оказались неудачными. В спектре наблюдались два вращательных перехода ( $J=1 \rightarrow 0$  и  $J=2 \rightarrow 1$ )  $^7\text{LiNC}$  и один ( $J=1 \rightarrow 0$ )  $^6\text{LiNC}$ . Частоты чисто вращательных переходов, исправ-

м.п., геометр.,  
стр. ДН цитир.

Х. 1984, 19, № 7



ленные с учетом ядерных СТ сдвигов равны, соотв., 26586, 4532, 52172, 1271 и 29182, 8796 МГц. Методом двойного МВ-резонанса измерена СТС переходов. Значения эффективных структурных параметров, вращат. постоянных и постоянных СТ взаимодействия (квадрупольного и спин-вращат.) LiNC в основном колебательном состоянии:  $r(\text{LiN})=1,760$  А,  $r(\text{CN})=1,168$  А;  $^7\text{LiNC}$   $B_0=13293,292$  МГц,  $D_0=32,5$  кГц,  $eQq(\text{L})=-0,364$  МГц,  $eQq(\text{N})=-2,941$  МГц,  $c(\text{L})=1,0$  кГц,  $d(\text{Li-N})=0,61864$  кГц;  $^6\text{LiNC}$   $B_0=14591,505$  МГц. Вращат. переходы в колебательно-возбужденных состояниях LiNC не наблюдались. Оценен нижний предел энергии изомеризации  $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$   $\Delta E \geq 120$  см<sup>-1</sup>. Полученные значения геометрич. параметров LiNC хорошо согласуются с результатами неэмпирич. расчетов.

В. М. Ковба

LiNC

[Om. 18173]

1983

100: 58972t Rotational spectrum, hyperfine spectrum and structure of lithium isocyanide. Van Vaals, J. J.; Meerts, W. Leo; Dymanus, A. (Fys. Lab., Kathol. Univ., 6525 ED Nijmegen, Neth.). *Chem. Phys.* 1983, 82(3), 385-93 (Eng). The rotational spectrum of LiNC was measured for the 1st time. A supersonic mol. beam ( $\approx 1\%$  LiNC in Ar) was produced. The mol.-beam elec.-resonance technique was used to obtain high-resoln. microwave spectra. Two rotational transitions ( $J = 1 \rightarrow 0$  and  $J = 2 \rightarrow 1$ ) of  $^7\text{LiNC}$  in the ground vibrational state were obsd. The hyperfine structure was resolved and identified with the help of microwave-microwave double resonance. The rotational consts.  $B_0$  and  $D_0$  and the hyperfine coupling consts.  $eQq(\text{Li})$ ,  $eQq(\text{N})$ , and  $c(\text{Li})$  were deduced. The  $J = 1 \rightarrow 0$  rotational transition of  $^6\text{LiNC}$  was obsd. in natural abundance. LiNC has a linear isocyanide structure. The results of the effective structural parameters are:  $r_{\text{LiN}} = 1.760 \text{ \AA}$ , and  $r_{\text{NC}} = 1.168 \text{ \AA}$ . The agreement between the exptl. results and recent ab initio calcs. is good.

frauzam-  
do chm. H.

@.A. 1984, 100, N8

LiNC

от 18173

1983

5 Л190. Вращательный спектр и сверхтонкая структура изоцианида лития. Rotational spectrum, hyperfine spectrum and structure of lithium isocyanide. Van Vals J. J., Meerts W. Leo, Dumanus A. «Chem. Phys.», 1983, 82, № 3, 385—393 (англ.)

С помощью спектрометра электр. резонанса на молекулярных пучках получены микроволн. спектры в области вращательных переходов LiNC природного изотопного состава. Описаны методы синтеза изоцианида лития. Измерены частоты компонент сверхтонкой структуры вращательных линий 1—0 и 2—1 молекулы  ${}^7\text{LiNC}$  и линии 1—0  ${}^6\text{LiNC}$ . Отнесение компонент выполнено с помощью опытов по двойному микровол.—микроволн. резонансу. Рассчитаны частоты чисто вращательных переходов и определены вращательные постоянные  $B_0$  и  $D_0$ . Спектр указывает на линейную структуру молекулы. Найдены межатомные расстояния. Определены константы сверхтонкого расщепления по ядрам лития и азота. Библ. 30. М. В. Т.

М. П., Гелм,  
структура

сб. 1984, 18, № 5

LiNC

1983

Wu C. H.

термодинам.  
исследов., Ber. Kernforschung-  
sanlage Jülich, 1983,  
N 1878, 113 pp., ill.

A. P.

(см.  $\text{LiH}^+$ ; III)

LiCN (геог. раоче) -

1984

Барановский В. И., Сизова О. В., Иванова Н. В.

Квантовохимическое исследование водных растворов электролитов гидролиз LiCN.

Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, вып. 4, с. 839—845.

Библиогр.: 13 назв.

— — 1. Литий, цианиды — Гидролиз — Квантовохимические исследования.

№ 54301

14 № 4238

ВКП 24.05.84

УДК 539.196

18.5

LiCN

[Am. 19499]

1984

Brooks G., Tennyson F.,  
et al.,

ab initio  
pccm

J. Chem. Phys., 1984,  
80, N7, 3223-3233.

$(\text{LiCN})_2$

Im. 19674

1984

101:177834e The shapes and energetics of dimeric lithium and sodium cyanides. Ab initio molecular-orbital calculations. Marsden, Colin J. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Melbourne, Parkville, 3052 Australia). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, (7), 1279-82 (Eng). The geometries and energies of different isomers of  $(\text{LiCN})_2$  and  $(\text{NaCN})_2$  were studied by ab initio MO calcns. For both dimers there are 3 different isomers of very similar stability. The energy difference between the lowest energy structure, a 4-membered planar ring of alternating M (M = Li or Na) and N atoms of  $D_{2h}$  and  $C_{2v}$  symmetries, is  $\sim 20$  kJ/mol for  $(\text{LiCN})_2$  but only 5 kJ/mol for  $(\text{NaCN})_2$ . Linear structures are substantially less stable and nonplanar isomers were local energy min.

структура,

энергии

энергии

(теор. расчет) (4)  $\otimes$

$\bullet$   $(\text{NaCN})_2$

C.A. 1984, 101, N 20

LiCN

М. 19674

1984

24 Б1084. Форма и энергетика димерных цианидов лития и натрия. Неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей. The shapes and energetics of dimeric lithium and sodium cyanides. Ab initio molecular-orbital calculations. Marsden Colin J. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1984, № 7, 1279—1282 (англ.)

Методом Хартри—Фока рассчитаны энергии ряда возможных геометрич. конфигураций димеров цианидов лития и натрия. На 1-м этапе градиентной техникой с использованием базиса 4—31 ГФ выделены структуры, отвечающие минимумам на потенциальных поверхностях, а затем энергии наиболее низкоэнергетич. структур рассчитаны с базисом 6—31 ГФ, дополненным поляризац.  $d$ -функциями и диффузными  $p$ -функциями на углероде и азоте. Погрешности, связанные с пренебрежением эффектами корреляции и с недостаточно полными базисами, оценены в 25 кДж/моль. Найдено, что и для лития, и для натрия наиболее устойчивая структура отвечает симметрии  $D_{2h}$  с вклю-

расчет струк

$\Delta H, \Delta E$

(H)

Х. 1984, 19, № 24

NaCN



чением атомов  $\text{Li}(\text{Na})$  и N в кольцо. Структуры симметрии  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$  расположены выше по энергии на 4—19 кДж/моль. Таким образом, однозначно установить структуру димеров по результатам данного расчета невозможно. Тем не менее, полностью исключаются линейные структуры, имеющие энергию свыше 90 кДж/моль по отношению к  $D_{2h}$ . Также исключаются неплоские конфигурации димеров. Энергии димеризации оценены в 205 кДж/моль для  $\text{LiCN}$  и 198 кДж/моль для  $\text{NaCN}$ . Отмечено, что дипольные моменты наиболее устойчивых структур димеров должны быть существенно меньше, чем у мономеров, затрудняя тем самым их возможное эксперим. исследование методами микроволновой спектроскопии.

А. В. Немухин

LiNC

1984

/ 101:218688f The effect of the substituent in the cyanide series chlorine cyanide (ClCN), bromine cyanide (BrCN), sodium cyanide, and potassium cyanide: a Green's-function approach to the valence ionization spectra. Von Niessen, W.; Cambi, R. (Inst. Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Fed. Rep. Ger.). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1984, 34(3), 291-304 (Eng). The valence ionization spectra of ClCN, BrCN, NaCN, and KCN were computed by Green's-function methods in the exptl. geometric arrangement and compared with exptl. spectra. The effect of substituents of differing electronegativity was studied by extending the computations to the linear arrangements for NaCN and KCN. The theor. spectra of the isocyanides LiNC and NaNC were also computed.

meop.  
chemp.

⊗ NaNC



c.A. 1984, 101, 424

LiCN

1985

103: 42949s Nonempirical study of isomerism in molecules of LCN cyanides and  $L^+CO$  carbonyls ( $L = Li, Na, K, \text{ and } Cu$ ). Charkin, O. P.; Musaev, D. G.; Klimenko, N. M. (Inst. Nov. Khim. Probl., Moscow, USSR). *Koord. Khim.* 1985, 11(4), 445-56 (Russ). The potential surfaces for  $Cu^+CO \rightarrow CO.Cu^+$  and  $CuCN \rightarrow CNCu$  isomerization were calcd. by Hartree-Fock-Roothaan SCF method by using 2 double-zeta basis sets. The geometrical parameters and relative energies of the isomers as well as potential barriers for isomerization were detd. Based on present results and literature data, the effect of cation  $M^+$  on the potential surface for isomerization of  $M^+CO$  and  $MCN$  for  $M$  changing in the series  $Li-Na-K-Cu$  is analyzed. The analogies of potential surfaces for  $MCN$  and  $M^+CO$  for same  $M$  are also examd.

изомеризация,  
интер. потенциал

(+7) ~~10~~

C.A. 1985, 103, N6

$\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{LiCN}$ ,  
 $\text{Li}^+\text{CO}$ ,  $\text{Na}^+\text{CO}$ ,  $\text{K}^+\text{CO}$ ,  $\text{Li}^+\text{CO}$

LiCN

[От 20986]

1985

Чаркин О.П., Мусаев Д.Р.,  
Келлерско Н.М.,

комит. и  
журет.  
параметр  
различия  
составляющ.

Координат. Хелленя,  
1985, 11, N 4, 445-456.

LiCN

Langhoff S. R.,

1985

Bauschlicher Ch. W., et al.

Comp. At Initio Quant

Chem. Exp. Small Mol. Sta-

n. n.

te Art. Proc. Symp., Phila-

delphia, Pa, 27-29 Aug.,  
1984. Dordrecht e. a., 1985,  
357-407.

(see: LiF; III)

LiNC  
LiCN

[Om. 20989]

1985

Tennyson F., Farantos S.C.,

к. мек  
пачен

Chemical Physics 1985,  
93, N 2, 237-244.

1985

LiNC  
LiCN

7 Д56. Переход к колебательному хаосу в трехатомных молекулах. Routes to vibrational chaos in triatomic molecules. Tennyson Jonathan, Fargantos Stavros C. «Chem. Phys.», 1985, 93, № 2, 237—244 (англ.)

С использованием результатов расчета поверхности потенц. энергии неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО выполнен расчет классич. траекторий и энергии квантовых уровней для колебаний молекул LiNC и LiCN. Показано, что в LiCN вал. кол. связи CN характеризуется регулярными или квазипериодич. траекториями, если не возбуждено деф. кол. атома лития относительно CN. Однако все уровни деф. кол. выше  $1600\text{ см}^{-1}$  и составные уровни валентных и деф. кол. с запасом энергии деф. кол. выше  $1600\text{ см}^{-1}$  характеризуются нерегулярными или хаотич. траекториями. Аналогичные результаты получены для изомера LiNC с энергией на  $3377\text{ см}^{-1}$  выше энергии LiCN. Возбуждение вал. кол. Li—(CN) существенно не влияет на характер траекторий.

М. Р. Алиев

$\nu_i, \delta_i$

①

ф. 1985, 18, № 7



LiCN

[от 24-195]

1986

Чаркеев О.П. Знобиска  
Т.С.

координаты.

железы,

1986, 12, №, 1011-

- 1037

насел

Европ. и  
барьер  
промер.

LiCN

1986

№ 11 Д66 ДЕП. Численное решение задачи об определении колебательных уровней энергии трехатомной молекулы LiCN. Малясов С. Ю. «Тр. 11 Конф. мол. ученых Моск. физ.-техн. ин-та, Москва, 24 марта — 5 апр., 1986. Ч. 3». Моск. физ.-техн. ин-т. М., 1986, 5—9. Библиогр. 6 назв. Рус. (Рукопись деп. в ВИНТИ 08.08.86, № 5698—В)

Работа посвящена определению первых колебательных энерг. уровней молекулы LiCN. При незначительных физич. ограничениях проблема сводится к решению диффер. задачи на собств. значения с эллиптич. оператором 2-го порядка. Дискретизация задачи осуществляется проекционносеточным методом с базисом из кусочно-линейных элементов на сетке, равномерной по радиусу и углу. Полученная обобщенная проблема собств. значений  $Ax = \lambda Bx$  решается методом Ланцоша. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с имеющимися эксперим. данными. Автореферат

М.П.

о/я 1986, 18, № 11

LiNC  
LiCN

1986

105: 232674n The remarkable structure of lithium cyanide/= isocyanide. Schleyer, Paul v R.; Sawaryn, Andrzej; Reed, Alan E.; Hobza, Pavel (Inst. Org. Chem., Friedrich-Alexander-Univ. Erlangen, D-8520 Erlangen, Fed. Rep. Ger.). *J. Comput. Chem.* 1986, 7(5), 666-72 (Eng). For LiNC (I), LiCN (II), the bridged isomer C(Li)N (III) [C, symmetry], NaNC (IV), NaCN (V), and the bridged isomer C(Na)N (VI), the bond lengths, total energies (including the correlation energies), and the relative energies of the isomeric forms were obtained in Moeller-Plesset (2nd-, 3rd-, and 4th-order) calcns. with the frozen-core approxn. and with full electron correlation, by using multiply-split valence and polarized basis sets. With full electron correlation, II is ~2 kcal/mol less stable than I and III (which have nearly the same energy) and VI is 2-3 kcal/mol more stable than IV and V (which have nearly the same energy). In III, rotation of Li<sup>+</sup> around CN<sup>-</sup> should be practically free. For LiCN(g), the heat of formation (32.8 kcal/mol) was estd. from the calcd. Li<sup>+</sup> affinity of CN<sup>-</sup> (151.2 kcal/mol). Comparison with existing Hartree-Fock calcns. demonstrated the significant effects of electron correlation energies on the relative stabilities of the isomers.

meopemereck  
p acrim

C.A. 1986, 105, N26

LiCN

1986

№11 Б1025. Теоретическое исследование изомерии в молекулах солей и ион-молекулярных комплексах лития типа  $\text{Li}^+ \cdot \text{AB} \rightarrow \text{AB} \cdot \text{Li}^+$  ( $\text{AB} = \text{CN}^-$ ,  $\text{BO}^-$ ,  $\text{BeF}^-$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{BF}$ ) с помощью неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции. Якобсон В. В., Мусав Д. Г., Чаркин О. П. «Ж. структур. химии», 1986, 27, № 6, 18—30

Неэмпирическим методом ССП с несколькими наборами расширенных двухэкспонентных базисов рассчитаны потенциальные поверхности вдоль миним. энергетич. пути перегруппировок  $\text{Li}^+ \cdot \text{AB} \rightarrow \text{AB} \cdot \text{Li}^+$ , в ходе к-рых катион  $\text{Li}^+$  мигрирует вокруг двухатомного остова  $\text{AB}$  с 10 валентными электронами ( $\text{AB} = \text{BF}$  и  $\text{BeF}^-$ ). Дан анализ закономерностей изменения равновесных геометрич. параметров изомеров  $\text{Li}^+ \cdot \text{AB}$ ,  $\text{AB} \cdot \text{Li}^+$  и переходных состояний, а также энергий и потенциальных барьеров изомеризации в этих системах. Резюме

М.П.

45

12

X. 1987, 19, N 11



$\text{LiBO}$ ,  $\text{LiBeF}$ ,  $\text{LiN}_2$ ,  
 $\text{LiCO}$ ,  $\text{LiBF}$

$\text{Li}^+ \text{CN}^-$

1986

4 Д57. Теоретическое исследование изомерии в молекулах солей и ион-молекулярных комплексах лития типа  $\text{Li}^+ \cdot \text{AB} \rightarrow \text{AB} \cdot \text{Li}^+$  ( $\text{AB} = \text{CN}^-$ ,  $\text{BO}^-$ ,  $\text{BeF}^-$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{BF}$ ) с помощью неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции. Якобсон В. В., Мусатов Д. Г., Чаркин О. П. «Ж. структур. химии», 1986, 27, № 6, 18—80

В рамках неэмпирич. метода ССП с несколькими наборами расширенных двухэкспонентных базисов рассчитаны потенц. поверхности (ПП) вдоль минимального энергетич. пути перегруппировок  $\text{Li}^+ \cdot \text{AB} \rightarrow \text{AB} \cdot \text{Li}^+$ , в ходе которых катион  $\text{Li}^+$  мигрирует вокруг двухатомного остова  $\text{AB}$  с 10 валентными электронами ( $\text{AB} = \text{BF}$  и  $\text{BeF}^-$ ). Особые точки уточнялись с учетом

(м.п.)

(15)  $\boxtimes$

ср. 1987, 18, N 4  $\text{Li}^+ \text{N}_2$ ,  $\text{Li}^+ \text{CO}$ ,  $\text{Li}^+ \text{BF}$   
 $\text{Li}^+ \text{BO}^-$ ,  $\text{Li}^+ \text{BeF}^-$

электронной корреляции в рамках приближения самосогласованных электронных пар с базисом ДЭХД+ПП. В том же приближении ССЭП/ДЭХД+ПП пересчитаны особые точки ПП аналогичных перегруппировок с изоэлектронными остовами  $AB=N_2$ ,  $CO$ ,  $CN^-$  и  $BO^-$ . Анализируются закономерности изменения равновесных геометрич. параметров изомеров  $Li^+ \cdot AB$ ,  $AB \cdot Li^+$  и переходных состояний, а также энергий и потенц. барьеров изомеризации в этих системах. Резюме

LiCN

(от. 25401)

1986

Яковлев В.В., Лукаев Д.Г.,  
Таркин О.П.,

изомери-  
зация,  
теор.  
расчет

Ж. Структур. Химии,  
1986, 27, № 6, 18-30.

LiCN

1987

Farantos Stavros C.,  
Tennyson Jonathan.

Stochasticity and Intra-  
mol. Redistribut. Energy!

cf. n. Proc. NATA Adv. Res. Works-  
hop, Orsay, June 23-July 4,  
1986. Dordrecht e.a., 1987,  
15-30. (cf. KCN; III)



LiCN

1987

4 Д64. Адиабатическое приближение и неадиабатические поправки в представлении дискретной переменной. Высоковозбужденные колебательные состояния трехатомных молекул. Adiabatic approximation and non-adiabatic corrections in the discrete variable representation: Highly excited vibrational states of triatomic molecules. Light J. C., Bačić Z. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 7, 4008—4019 (англ.)

В рамках развитого ранее авторами («J. Chem. Phys.» 1986, 85, 4594) метода расчета возбужденных колебательных состояний трехатомных молекул, основанного на переходе к представлению дискретной переменной, исследовано адиабатич. приближение, позволяющее рассматривать деформационные колебания большой амплитуды как адиабатически медленную степень свободы. Предложена процедура учета неадиабатич. поправок с точностью до 2-го порядка теории воз-

М-П.

① HCN

Ф. 1988, 18, № 4

мущений. Метод проиллюстрирован на примере расчета колебательных состояний для модельной двумерной задачи типа  $\text{LiCN/LiNC}$  при фиксированном расстоянии CN и на примере решения трехмерной колебательной задачи для системы  $\text{HCN/HNC}$ . Е. А. Ж.



LiNC

30353

1988

Краснов К.С., Филиппенко М.В.,

м.п.

ОМЦИ ТЭХИМ.

Дел. N 378 - X17 - 86,

(обзор)

Черкасск, 1988.

LiNC

М.А.

ф. 1989, № 11

1989

11 Д100. Определение электронного строения многоатомных систем с помощью корреляционных орбиталей первого порядка. Расчет цианида лития методом связанных кластеров. Electronic structure of polyatomic systems determined with first-order correlation orbitals. Coupled cluster calculations on lithium cyanide / Adamowicz Ludwik, Frum C. I. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 157, № 6.— С. 496—500.— Англ.

С помощью корреляционных орбиталей 1-го порядка и метода связанных кластеров с использованием многочастичной теории возмущений на основе волн. ф-ций, полученных неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-3 11 ГФ\*, исследовано электронное строение изомеров LiNC (I), LiCN (II) и Т-образной структуры (III). Обнаружено, что минимуму энергии отвечает I, а II и III расположены на 0,75 и 2,34 ккал/моль выше по энергии. Также приведены гармонич. колебат. частоты и интенсивности для I—III. Подчеркнуто, что использованная расчетная схема дает хорошие результаты при расчетах небольших разностей энергий.

В. Л. Лебедев

LiNC

1989

19 Б1040. Определение электронной структуры многоатомных молекул с корреляционными орбиталями первого порядка. Расчеты цианида лития методом связанных кластеров. Electronic structure of polyatomic systems determined with first-order correlation orbitals. Coupled cluster calculations on lithium cyanide / Adamowicz L., Frum C. I. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 157, № 6.— С. 496—500.— Англ.

Методом связанных кластеров с использованием корреляц. орбиталей первого порядка, полученных минимизацией функционала Хиллерааса второго порядка и представляющих собой линейные комбинации виртуальных хартри-фоковских МО, рассчитаны энергии систем  $\text{LiNC}$ ,  $\text{LiCN}$  и нелинейной треугольной формы  $\text{LiCN (T)}$ . Использованы базисы на основе 6—311 ГФ, дополненные поляризац. и диффузными ф-циями. С наиболее высоким уровнем приближения энергия  $\text{LiCN (T)}$  получена выше энергии  $\text{LiNC}$  на 0,75 ккал/моль. а энергия линейного изомера  $\text{LiCN}$  — на 2,34 ккал/моль. Дана оценка частот и интенсивностей линий ИК-спектра.

А. В. Немухин

М. П.

□

④

Х. 1989, № 19

LiCN  
LiNC

1989

111: 121178h Electronic structure of polyatomic systems determined with first-order correlation orbitals. Coupled cluster calculations on lithium cyanide. Adamowicz, Ludwik; Frum, C. I. (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tuscon, AZ 85721 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157(6), 496-500 (Eng). First-order correlation orbitals and the coupled cluster method were employed together with an extended Gaussian basis set to evaluate the relative energies of three isomers of LiCN. The most stable linear LiNC structure has an energy 0.75 kcal/mol lower than the T-shape structure and 2.34 kcal/mol lower than the linear LiCN structure. The first result remains in accord with the recently established lower limit of 0.34 kcal/mol.

мел. расчёт  
смаб. услож.

C.A. 1989, 111, n 14

LiCN-LiNC (OM-34164) 1989

meopem.  
pracem Tamdassy - Lentei and  
Szaniszló J.,

rec. Acta Phys. et Chim. Deb-  
1987 (1989), 26, 113-122.

Theoretical De ● scription

of the  $\text{HCN} - \text{HNC}$  and  
 $\text{LiCN} - \text{LiNC}$  isomerization  
using the ESFO-method.



LiCN

М.П.

Х. 1991, № 17

111 37344

1990

17 Б1148. Расчет очень сильно возбужденных колебательных состояний LiCN с помощью представления дискретной переменной. Very highly excited vibrational states of LiCN using a discrete variable representation / Henderson James R., Tennyson Jonathan // Mol. Phys.— 1990.— 69, № 4.— С. 639—648.— Англ.

Методом дискретной переменной рассчитано 900 нижних колебат. состояний с  $I=0$  двумерной модели молекулы LiCN с фиксир. при 2,186 ат. ед. расстоянием C—N. Изучение узловых поверхностей волновых ф-ций показало, что в рассмотренной области энергий (до  $13\,086\text{ см}^{-1}$ ) существуют как регулярные, так и хаотич. состояния. Найдены и приведены энергии всех регулярных состояний, отвечающих н. кол. молекул LiCN и LiNC, а также свободному вращению атома лития вокруг CN. Изучены статистич. св-ва спектра. Выше барьера изомеризации наблюдается резкий переход от регулярного спектра к хаотич., что выражается в резком увеличении параметра Броди. С ростом энергии доля нерегулярных состояний быстро растет и при энергиях больших  $8350\text{ см}^{-1}$  превышает 90%.

В. Б. Павлов-Веревкин

LiCN

Am 34344

1990

112: 225849q Very highly excited vibrational states of lithium cyanide using a discrete variable representation. Henderson, James R.; Tennyson, Jonathan (Dép. Phys. Astron., Univ. Coll., London, UK WC1E 6BT). *Mol. Phys.* 1990, 69(4), 639-48 (Eng). Calcns. are presented for the lowest 900 vibrational ( $J = 0$ ) states of the LiCN floppy system for a 2 dimensional potential energy surface ( $r_{CN}$  frozen). Most of these states lie well above the barrier sepg. the 2 linear isomers of the mol. and the point where the classical dynamics of the system becomes chaotic. Anal. of the wavefunctions of individual states in the high energy region shows that while most have an irregular nodal structure, a no. of states appear regular-corresponding to solns. of std., mode localized Hamiltonians. Motions corresponding in zero-order to Li-CN and Li-NC normal modes and free rotor states are identified. The distribution of level spacings is studied and yields results in agreement with those obtained by analyzing nodal structures.

расчет  
конформ-урав-  
нений

C.A. 1990, 112, N 24

LiCN

1990

2 Д113. Описание вращательно-колебательных состояний с большой амплитудой в обобщенной системе координат с дискретными переменными. Discrete variable representations of large-amplitude ro-vibrational states in a generalised coordinate system / Henderson James R., Miller Steven, Tennyson Jonathan // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1990.— 86, № 11.— С. 1963—1968.— Англ.

С использованием дискретных переменных в обобщенной системе координат дано описание вращательно-колебательных движений ядер в высоковозбужденных состояниях трехатомных молекул. В качестве примеров применения предложенного метода рассмотрены движения ядер в молекулах  $\text{LiCN}$ ,  $\text{Na}_3$  и  $\text{H}_3^+$ . Для молекулы  $\text{LiCN}$  рассмотрено 900 колебательных состояний. Отмечается хорошее согласие найденных значений частот колебаний молекулы  $\text{Na}_3$  с экспериментальными. В. А. Морозов

(+2)

ф. 1991, N 215

LicN

1990

Miller Steven, Hender-  
son James R. et al.

Philos. Trans. R. Soc.

London, Ser. A 1990,

332 (1625), 329-41.

(см.  $H_3^+$ ; III)

высоко-  
возб.  
колеб.-  
вращат.  
уровни,  
расчёт

LiCN

(Om 33978)

1990

113: 198443q Force constants vibrational frequencies, and intramolecular rearrangement barriers in lithium cyanide, lithium borate ( $\text{LiBO}_2$ ), and lithium nitrite based on nonempirical calculations taking into account electron correlations. Solomonik, V. G.; Bugaenko, V. L. (Ivanov. Khim. Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1990, 31(3), 17-23 (Russ). The title quantities are calcd. by using the CI and Moeiler-Plesset (MP2 and MP3) methods and two-component basis sets with polarization and diffusion wave functions. The correlation effects are less important than the basis-set effects for calcg. the deformation force consts. The barriers are predicted for the rearrangements  $\text{LiOBO} \rightarrow \text{OBOLi}$  and  $\text{LiO}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NLi}$  as well as the deformation frequency of  $\text{LiBO}_2$  ( $80 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Calc. room.,  
Pi

(t2) ~~AD~~

$\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiNO}_2$

C.A. 1990, 113, N 22

LiNC

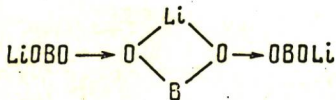
От 33978

1990

№ 21 Б1045. Силовые постоянные, частоты колебаний и барьеры внутримолекулярных перегруппировок в  $\text{LiNC}$ ,  $\text{LiBO}_2$  и  $\text{LiNO}_2$  по данным неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции / Соломо-ник В. Г., Бугаенко В. Л. // Ж. структур. химии.— 1990.— 31, № 3.— С. 17—23.— Рус.

Методом configuraц. взаимодействия с включением двухкратных возбуждений и с поправкой на высшие возбуждения, а также по теории возмущений (ТВ) Мел-лера—Плессета второго и третьего порядков вычисле-ны относит. энергии изомеров, барьеры перегруппиро-вок в молекулах  $\text{LiNC}$ ,  $\text{LiBO}_2$  и  $\text{LiNO}_2$ , деформац. си-ловые постоянные  $f_\beta$  и частоты колебаний молекул

М.П.



X.1990, N 21

$\text{LiNC}$  и  $\text{LiBO}_2$ . Использованы двухэкспонентные базисы с поляризац. и диффузными ф-циями. Найдено, что при определении величин  $f_\beta$  корреляц. эффекты играют значительно меньшую роль (понижают  $f_\beta$  на 5—12%), чем эффекты базиса. Для колич. оценки относит. энергии и барьеров необходимо использовать по крайней мере третий порядок ТВ. Предсказаны барьеры перегруппировок (см. рис.) ( $11 \pm 2$  ккал/моль) и  $\text{LiO}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NLi} \rightarrow \text{LiO}_2\text{N}$  ( $31 \pm 5$  ккал/моль), а также частота деформационных колебаний молекулы  $\text{LiBO}_2$  ( $80 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ ).  
Резюме



LiNC

Le Sueur C.R., Miller S., 1992  
et al.,

Mol. Phys. 1992, 76, N5,

C. 1147-1156.

M.N.

(cell. H<sub>2</sub>S; ● III)



LiNC

1994

15 Б160. Структура LiNC, NaNC и KNC. Поверхность потенциальной энергии для орбитального движения катиона металла относительно группы CN. The structures of LiNC, NaNC, and KNC: Potential energy surface for the orbiting motion of the metal cation around the CN group / Dorigo A., Schleyer P. V. R., Hobza P. // J. Comput. Chem. .— 1994 .— 15 , № 3 .— С. 322—332 .— Англ.

Стр-ра,  
поверхн.  
потенц-  
энергии

(72) ☒

X. N15, 1996.

LiNC

1994

120: 280722h The structures of LiNC, NaNC, and KNC: potential energy surface for the orbiting motion of the metal cation around the CN group. Dorigo, Andrea; von Rague Schleyer, Paul; Hobza, Pavel (Inst. Org. Chem., Univ. Erlangen-Nuernberg, 91054 Erlangen, Germany). *J. Comput. Chem.* 1994, 15(3), 322-32 (Eng). Sets of XNC (X = Li, Na, and K) structures were studied by using a variety of theor. methods and basis sets. Two linear and a bridged structure correspond to an energy min. for LiCN; for NaCN and KCN, the linear isocyanide is a min. at most levels of theory, but becomes a second-order stationary point when correlated levels and large basis sets are used. Two transition structures are involved in the interconversion of the bridged form and each linear isomer. The isomerization of the bridged min. to the linear XCN involves a substantial barrier in each case, so that the satellite motion of the metal is facile at one end but not at the other. Calcns. with large basis sets and with electron correlation, fourth-order Moeller-Plesset theory for KNC, and quadratic CI [QCISD(T)] for LiNC and NaNC give qual. and quant. agreement with this expt. The sodium and potassium cyanide prefer bridged forms, in contrast to the linear isocyanide LiNC.

номенк. по-  
русскому,  
теор. расчет

42

C.A. 1994, 120, ~22

NaNC, KNC

Li-CN

1994

22 Б1031. Что скрыто за периодической таблицей? Неожиданные эффекты заместителей. What is hidden behind periodic table? Unsuspected substituent effects /Herreros M., Bruk P., Notario R., Abboud J.-L. M. //1st. Eur. Conf. Comput. Chem., Nancy 1, 23—27 May, 1994: Abstr. — London, 1994. — С. P044. — Англ.

Рассчитано сродство к протону серии соед. состава  $X-CH_2-CN$  и  $X-CN$ , где  $X$  — атомы от Li до Cl. Проанализировано резонансное и индуктивное влияние заместителя в рядах исследованных соед. Проанализированы сходства и различия между заместителями, содержащими атомы одной и той же группы или периода Периодич. таблицы.

И. Н. Сенченя

лн.

(H4) ☒

X. 1994, N 22

Be-CN, B-CN, C-CN, N-CN,  
O-CN, F-CN, Ne-CN,  
Na-CN, Mg-CN, Al-CN,  
Si-CN, P-CN, S-CN, Cl-CN

CN<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>

1994

121: 213533e Stability and vibrational spectra of ion pairs formed by [CN<sup>-</sup>] and [NO<sup>-</sup>] with [Li<sup>+</sup>] and [Na<sup>+</sup>]. Spoliti, M.; Ramondo, F.; Diomedi-Camassei, F.; Bencivenni, L. (Dipartimento di Chimica, Universita degli Studi di Roma, P. le Aldo Moro 5, 00185, Rome, Italy). *THEOCHEM* 1994, 118, 41-55 (Eng). MP2, MP4 and CID calcns. are reported for the linear and bent structures found throughout the potential energy surface scanning of the ion pairs formed by [CN<sup>-</sup>] and [NO<sup>-</sup>] with [Li<sup>+</sup>] and [Na<sup>+</sup>]. The stability of each stationary point, corresponding to the isomers [M<sup>+</sup>][NC<sup>-</sup>] and [M<sup>+</sup>][CN<sup>-</sup>] and [M<sup>+</sup>][NO<sup>-</sup>] and [M<sup>+</sup>][ON<sup>-</sup>] ( [M<sup>+</sup>] = [Li<sup>+</sup>] and [Na<sup>+</sup>] ), is discussed and the theor. vibrational spectra are compared with the exptl. results. The study includes a reinvestigation of the energy surface of the [Li<sup>+</sup>][NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] ion pair.

Li, CMA-  
FLUOR,  
MEOPM-  
TRACEM

(+3) 



CN<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>,  
NO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

C. H. 1994, 121, N 18

1996

F: LiCN

P: 3

16B1111. Сравнительное изучение энергетических, структурных характеристик и механизмов изомеризаций HCN HNC и LiCN LiNC. [Неэмпирическое исследование с использованием приближений ХФ, МП2 и квадратичного метода КВ]. A comparative study of the energetics, structures, and mechanisms of the HCN HNC and LiCN LiNC isomerizations / Rao V. Sreedhara, Vijay Amrendra, Chandra A. K. [Canadian Journal of Chemistry] // Can. J. Chem. - 1996. - 74, N 6. - С. 1072-1077. - Англ.; рез. фр.

РЖХ 1997

LiNC

1996

**23Б144. Структура и поверхности потенциальной энергии изоцианида лития и его изомеров.** Structures and potential energy surfaces of lithium isocyanide and its isomers / Wang Yubin, Hong Xingji, Liu Jun, Wen Zhenyi // J. Mol. Struct. Theochem.— 1996.— 369.— С. 173–182.— Англ.

Неэмпирическими методами конфигурационного взаимодействия с одной и несколькими исходными конфигурациями, и учетом в обоих случаях одно- и двукратных возбуждений исследованы структура и поверхности потенциальной энергии изоцианида лития и его изомеров. Установлен следующий порядок в изменении устойчивости рассмотренных систем:  $\text{LiNC} > \text{LiCN}$  (линейная формула)  $> \text{LiCN}$  (треугольная форма).

Н. С.



X. 1997, № 22

F: (LiCN)<sub>2</sub>

P: 3

131:233791 Ab initio study of isomerism of nonrigid dimeric (LiAB)<sub>2</sub> salt molecules with 20 valence electrons (AB- = BO-, AlO-, BS-, AlS-, CN-, CP- SiP-). Charkin, O. P.; Klimenko, N. M.; McKee, M. L.; Schleyer, P. v. R.

Inst. Novykh Khim. Probl., RAN  
Chernogolovka, Russia Zh. Neorg. Khim., 44(5),  
802-814 (Russian) 1999 The authors studied the  
title dimers in the framework of the MP2/6-31\*//HF/6-  
31-G\* + ZPE(HF/6-31G\*) and MP4SDTQ/6-31G\*//MP2/6-31-G\* +  
ZPE(MP 31G\*). Data are presented on: potential energy  
surfaces, geometries, rel energies, and decompn.  
energies of low-energy isomers, their interconverts with  
corresponding potential barriers, IR frequencies and  
intensities.

1999

F: Li<sub>2</sub>CN

P: 3

1999

131:9853 Hypervalent bonding in alkali metal cyanides detected by high-temperature mass spectrometry. Kudo, Hiroshi; Hashimoto, Masashi; Tanaka, Hiromasa; Yokoyama, Keiichi (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan). J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 47(1), 2-9 (English) 1999 We present a combined exptl. and theor. study on the nature of hypervalent bonding in such mols. as Li<sub>2</sub>CN, Na<sub>2</sub>CN, K<sub>2</sub>CN, and Li<sub>2</sub>OH. The mols. M<sub>2</sub>CN (M = Li, Na, K) were obsd. in the vapor over a mixt. of alkali metals and sodium cyanide by high-temp. Knudsen effusion mass spectrometry and Li<sub>2</sub>OH was detected by time-of-flight mass spectrometry for a mol. beam generated by laser ablation of slightly oxidized lithium metal. Despite their unusual stoichiometries, these mols. were confirmed to be



thermodynamically more stable than the corresponding octet mols. (MCN, LiOH). Computational geometry optimization gives four possible structural isomers to each M2CN mol.; i.e., two planar structures with Cs symmetry and two linear structures with C<sub>2v</sub> symmetry. The planar M2CN mols. are favored and best described as a complex of the CN<sup>-</sup> anion with the M2<sup>+</sup> cation. The extra valence electron in SOMO contributes to M-M bonding to form the M2<sup>+</sup> unit. The linear M2CN mols. are "electronomers" described as M<sup>+</sup>(CN)-M<sup>-</sup> and M<sup>-</sup>(CN)-M<sup>+</sup>. The Li2OH mol. with C<sub>2v</sub> symmetry comprises the Li2<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> units, and the electrostatic attraction afford the stable mol., similar to the planar M2CN.

F: LiCN

P: 3

132:157

2000

133 Transition from order to chaos in a floppy molecule: LiNC/LiCN Arranz, F. J.; Borondo, F.; Benito, R. M. Departamento de Quimica, C-IX, Universidad Autonoma de Madrid Cantoblanco, Madrid 28049, Spain Chem. Phys. Lett., 317(3,4,5), 451-457 (English) 2000 The transition from order to chaos in mol. systems of low dimensionality is best understood with the aid of the rigorous Kolmogorov-Arnold-Moser t However, in the late 1970s, some authors proposed a less abstr. criterion is based on extreme sensitivity to initial conditions exhibited by chaotic trajectories and that has a straightforward connection to features of the potential energy surface. An extension of this criterion is proposed and applied to the study of the floppy system LiNC/LiCN. The correspondence the quantum results is also discussed.

---

C. A. 2000, 132