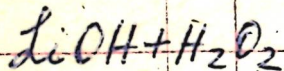


Li-H-O



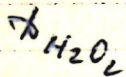
1950

Simon A, et al.

"Z. Anorg. Chem"

1950, 262, 192-211.

BQP-5303-1



Li-OH

Bp-4175-X

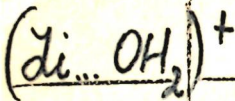
1969

Cotton D.H; et al.

(Do)

Trans. Faraday Soc;

1969, 65 N6, 1537.



расчет
энерг. гидр.

6 Б44. Исследования строения молекул методом МО ЛКАО. VII. Неэмпирические расчеты гидратации одноатомных катионов. Schuster P., Preuss H. - W. Ab initio calculations on the hydration of monatomic cations. (LCAO MO Studies on molecular structure. VII.). «Chem. Phys. Lett.», 1971, 11, № 1, 35—37 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП в гауссовом базисе рассчитаны системы $(\text{Li} \dots \text{OH}_2)^+$ (I) и $(\text{Be} \dots \text{OH}_2)^{2+}$ (II). Для I проведены 3 варианта расчета с базисными наборами: а) H $3s^1$, O $9s^2 10p^1$ (или $30p^3$), Li $9s^2 2p^1$ (или $6p^3$); б) H s^3 , O $9s^4 10p^2$ (или $30p^6$), Li $9s^4 2p^1$ (или $6p^3$); в) H $4s^4$, O $9s^6 10p^4$ (или $30p^{12}$), Li $9s^7 2p^1$ (или $6p^3$), для II — только вариант (в) с набором для Be $9s^7 2p^1$ (или $6p^3$). Для Li^+ и Be^{2+} эти наборы дают энергию вблизи предела ХФ, для H_2O получены значения E : а) —75,8417, б) —75,9930, в) —16,0117 ат. ед. (наилучшее значение из лит-ры —76,0594, ат. ед.). Приведены вычисленные потенциальные кривые приближения молекулы H_2O к Li^+ и Be^{2+} (симметрия C_{2v}): Последний катион связывается

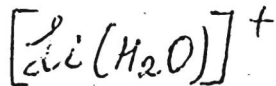
РЖХ,

1942, № 6

⊕ ⊗

1941

с H_2O более прочно (энергия взаимодействия в 3 раза больше, расстояние меньше). Энергия более чувствительна к выбору базиса, чем расстояние. Варьирование угла при равновесном расстоянии привело к миним. значению энергии при угле между линией $\text{M} \cdots \text{O}$ и биссектрисой угла HOH , равному 180° , так что оптим. геометрия такая же, как при учете только ион-дипольного взаимодействия. Но кривая такого взаимодействия хорошо аппроксимирует точную потенциальную кривую для Li^+ и плохо — для Be^{2+} , так что связь $\text{Be}-\text{O}$ является частично ковалентной. Вычисленные энергии гидратации составляют для I в указанных трех вариантах 47,4; 46,6 и 43,6 ккал/моль (опыт 34,0), расстояние $\text{Li}-\text{O}$ 1,82 Å (1,92); для Be^{2+} 141,4 ккал/моль и 1,56 Å. Авторы считают, что энергии гидратации можно передать и без учета корреляции электронов. Сообщ. VI см. РЖХим, 1971, 11Б65. М. Дяткина



1972

52511b Ab initio, semiempirical, and classical calculations of simple hydrated ions. Breitschwerdt, K. G.; Kistenmacher, H. (Inst. Angew. Phys., Univ. Heidelberg, Heidelberg, Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1972, 14(2), 288-92 (Eng). For planar $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]^+$ in the dipole orientation ($\varphi = 128^\circ$) and planar $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})]^-$ in the H-bond orientation ($\varphi = 0^\circ$) at distances $R \leq 4 \text{ \AA}$ between the ion and the O atom of the H_2O mol., the H_2O -ion binding energies (ΔE) that were calcd. by ab initio and classical (point charge model) methods agreed closely. The ΔE vs. R curves that were obtained by the semiempirical complete-neglect-of-differential-overlap (CNDO/2) LCAO MO SCF method (Pople, J. A.; Segal, G. A.; 1966) were significantly different in shape, and the min. in ΔE were lower than calcd. by the other 2 methods. For $R > 5 \text{ \AA}$ where ion-dipole interaction dominates, the 3 methods gave comparable results. At the equil. R value (corresponding very closely to the min. ΔE for

кб илх
наер

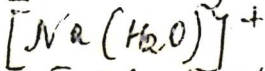
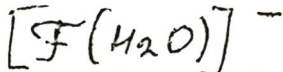
СА. 1972. 74. 8



(+3)

(сч на одг.)

the most stable orientations), the angular dependences of ΔE (ΔE vs. φ curves) calcd. by the 3 methods had approx. the same shape. The ΔE vs. R and ΔE vs. φ results obtained by the CNDO/2 and classical methods were in reasonable agreement for planar $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^-$, but not for planar $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^+$. CNDO/2 calcs. of ΔE and the equil. R values for $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ and $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ with $n = 4, 5, 6$, and 8 showed that the H-bond orientations with $n = 8$ for $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ and $n = 6$ for $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ were the most stable.



$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

супер.
назад

1972

(79759a) Structure of molecular complexes. I. Energy surface of a water molecule in the field of a lithium positive ion. Clementi, Enrico; Popkie, Herbert (Res. Lab., IBM, San Jose, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1972, 57(3), 1077-94 (Eng). H_2O mol. is considered by making use of the bond energy anal. formalism. Hartree-Fock data are reported for the $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ energy surface keeping the H_2O geometry rigid. These data are analyzed in the same way as for the H_2O mol. In addn. the energy of rotation of the H_2O mol. for a fixed Li-O distance has been studied in detail. Anal. expressions aimed at reproducing the energy surface data in a very simple and condensed form are presented. Finally, the effect of complete optimization of the geometry and use of a large basis set for $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ energy calcns. is discussed. The most stable configuration for the $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ complex is planar and is predicted to have the following geometry: The Li-O and O-H bond lengths are 1.84 and 0.96 Å, resp., the Li-O-H and H-O-H angles are 127.0° and 106.1°, resp. The binding energy of the H_2O mol. to the Li^+ ion is 1.53 eV in the Hartree-Fock approxn.

C.A. 1972. 74. 12

1972

1 Д138. Исследование структуры молекулярных комплексов. I. Энергетическая поверхность молекулы воды в поле положительного иона лития. Clementi Enrico, Porskie Herbert. Study of the structure of molecular complexes. I. Energy surface of a water molecule in the field of a lithium positive ion. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 3, 1077—1094 (англ.)

Для определения устойчивой конфигурации и энергии связи комплекса $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ проведены расчеты Хартри — Фока с гауссовским базисом. Сначала подробно исследуются результаты расчетов, проведенных с различными базисами для изолированной молекулы воды в равновесной конфигурации, что дает возможность определить

Р. ж. ф. 1973. 1

оптимальный базис. В дальнейшем проведены расчеты системы $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ для одиннадцати разных положений молекулы H_2O относительно оси $\text{O} - \text{Li}^+$. При этом для каждого положения расчеты проводились для разных расстояний $\text{O} - \text{Li}^+$. (Геометрия H_2O считалась жесткой). На основе этих данных получено аналитич. выражение для энергии $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$. После этого проводится оптимизация расстояния $\text{O} - \text{H}$ и угла $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ в молекуле воды, а также исследуется, как влияет на результаты расширение базиса. Из окончательных расчетов следует, что наиболее устойчивой конфигурацией $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ является плоскостная при расстояниях $\text{Li} - \text{O}$ и $\text{O} - \text{H}$ 1,84 и 0,96 Å и углах $\text{Li} - \text{O} - \text{H}$ и $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ 127,0° и 106,1° соответственно.

Р. Дагис

$\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1972

Kraemer W.P., Dierksen G.H.F.

$\Delta H,$

Theor. Chim. Acta 1972, 27,
265-72.

τ_e

● $\text{Cu} (\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^-$
III

$\text{Li}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (E, vac. empy) BQ-X 6945 1972

Kraemer W. P.; Dierksen G. H. F.,

Theor. chim. acta, 1972, 23, 114,
393-394 (anne.)

SCF MO LCGO studies on the
hydration of ions: the system
 $\text{Li}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pot Dur, 13521

10

b

1076

Li_2O_2 ; LiO_2H (geom. empir. param.) 1972
X 7099
Peslak J. Jr.,

J. Mol. Struct., 1972, 12, N2, 235-
- 239 (ann.)

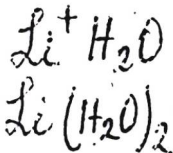
An ab initio molecular orbital
study of Li_2O_2 and LiO_2H .

Proc. Xuvu, 1972, 19630

6

10

1973



Электр.
Спектр.

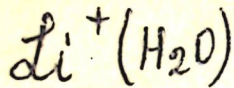
10 Б11. Расчеты гидратации ионов. Baugе Kjell Stogård Åsе. Calculations on the hydration of ions «Acta chem. scand.», 1973, 27, № 7, 2683—2685 (англ.)
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение гидратов $\text{Li}^+\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (II). Расчеты выполнены в базисе сгруппированных гауссовских функций, в случае I рассматривалось последовательное расширение базиса за счет включения поляризац. функций p -типа на Li^+ , а также p - и d -типа на Н и О соотв. Кроме этого, методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 рассчитаны I, II, тетра- и гексагидраты Li^+ , моно-, ди-, тетра- и гексагидраты F^- , Cl^- и Na^+ . Для молекул H_2O во всех случаях принята фиксированная геометрия с длиной связи 1,0 Å и валентным углом $104,5^\circ$. Вари-

X.1974 N10

ровались расстояния ион—кислород (R) при требованиях сохранения линейной, тетраэдрич. и октаэдрич. соотв. симметрии комплексов. Приведены полные энергетические кривые. На примере I обнаружена сильная чувствительность ЭГ к выбору базиса (45,5; 32,7; 38,9 ккал/моль). Для разных базисов, опыт 34, ППДП/2 расчеты приводят к близким и завышенным примерно в полтора раза ЭГ. Выбор

базиса мало влияет на равновесные R (вариации не- сколько сотых Å), к-рые близки к имеющимся опытным данным, тогда как ППДП/2 приводит к значениям, за- вышенным примерно на 30%.

В. Л. Лебедев



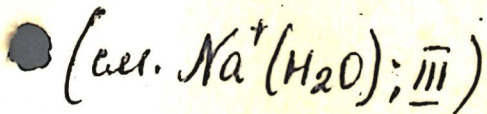
1973.

Зн. сироен.

Kistenmacher H, et.al.

"J. Chem. Phys."

1973, 58, N4, 1689-1699.



$\text{Li}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$

(качн.)

*ц-3825

1973

13 Б36. Исследование строения комплексов молекул. V. Теплоты образования комплексов ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- и Cl^- с одной молекулой воды. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. V. Heat of formation for the Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , and Cl^- ion complexes with a single water molecule. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, № 11, 5842—5848 (англ.)

На основе рассчитанных ранее (см. Сообщ. IV, РЖХим, 1974, 1Б94) неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО с использованием больших базисов сгруппированных гауссовых функций потенциальных поверхностей рассчитаны частоты нормальных колебаний комплексов $\text{X} \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Li}^+$ (I), Na^+ (II), K^+ (III), F^- (IV) и Cl^- (V) и на их основе — поправки на нулевую энергию к теплотам образования этих комплексов, а также по-

Li, 4Hf

2. 1974 N13



правки, обусловленные корреляц. вкладами. Обнаружено, что основной вклад в теплоту образования вносит хартри-фоковская энергия связи; поправки на нулевую энергию составляют 1—2 ккал/моль, а корреляц. поправки — менее 1 ккал/моль. Проведенные в расширенных сравнительно с пред. работами базисах (дополнительно включались поляризац. функции для всех атомов) расчеты привели к теплотам образования (в скобках — опытные данные): 34,13 (34,0), 23,32 (24,0), 16,20 (17,9), 22,18 (23,3), 11,36 (13,1) ккал/моль для I—V соотв. Равновесные расстояния X—O и (в скобках) валентные углы XOH: 3,58 ат. ед. (180°), 4,25 (180), 5,08 (180), 4,75 (47,9), 6,25 (37,8) соотв. Также приведены эмпирич. аналитич. выражения для потенциальных поверхностей.

В. Л. Лебедев

H_2O , H_3O^+ , OH^- , $LiOH$, $(LiOH_2)^-$ 1974.
(кв. мех. расчет) $\bar{x} 9134$

Барановский В.И., Третьяк В.И.,
Павлов А.И., Братцев В.Ф.,

Иссл. структурн. химии, 1974,
15 (6), 971-6.

Неэмпирический расчет электронной
структуры ...

С.А. 1975.82 и 20.129469 г.

Ю



41014.8707
Ch, Ph, TC

40892 02
 $\text{Li}^+ (\text{H}_2\text{O})$

1974

2615

Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.
Study of the structure of molecular complexes. VIII. Small clusters of water molecules surrounding Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , and Cl^- ions.

"J.Chem. Phys.", 1974, 61, N 3, 799-815

(англ.) 0211 пик

181 181

-203

ВИНИТИ

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ (комплекс, буфф) 1974

Schuster P.

обзор

Struet Water Aqueous
Solutions Proc Int Symp
1973 (1974) 141-67 (eng)

($\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2$; III)

$(LiOH)_2$ Олег Цинх . 1975

Спектроскопическая
исследования атомов
и молекул методом
лазерной излучения

Рук мемер • Катер Е.А.

50403.9009
Ch, TC, DB, MGU

49587

$\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O}^+$

1975

3147

Diercksen Geerd H.F., Kraemer Wolfgang
P., Roos Björn O. SCF-CI studies of cor-
relation effects on hydrogen bonding and
ion hydration. The systems: H_2O , H^+ .

H_2O , $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
"Theor. chim. acta", 1985, 36, N. 4, 249-
274 (англ.)

0337 ник

304 305

0329

ВИНИТИ

$\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOH}$

Calc. no. 1.

сис. 1. 1. 1.

C.A. 1975

83 n 6

48451p SCF-CI [configuration interaction] studies of correlation effects on hydrogen bonding and ion hydration. Systems, water, hydrogen ion-water, lithium ion-water, fluoride ion-water, an water-water. Dierksen, Geerd H. F.; Kraemer, Wolfgang P.; Roos, Bjorn O. (Max-Planck-Inst. Phys. Astrophys., Munich, Ger.). *Theor. Chim. Acta* 1975, 36(4), 249-74 (Eng). Previous single-determinant Hartree-Fock studies on the equil. structures and stabilities of H_2O , H_3O^+ as well as of the monohydrated ionic systems $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the hydrogen bonded water dimer, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOH}$, are extended by large scale configuration interaction calcs. including all the possible single and double excitations arising from the canonical set of Hartree-Fock MO. The correlation energy effects on the equil. geometrical parameters of the systems under consideration are found to be quite small. The contributions of the correlation energy to the total binding energies of the weakly interacting composed systems are obtained to be of the order of 1 kcal/mole, leading to a considerable increase of the hydrogen bond strength in $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOH}$ and to a small decrease of the binding energy in $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. The obsd. strengthening of the hydrogen bonding interaction due to correlation is shown to be partly compensated by the change in the vibrational zero-point energy of the composed systems compared to the non-interacting subsystems. Approx. force consts. corresponding to the intersystem vibrations in $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{F}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOH}$ are deduced from the calcd. potential curve data on the SCF and the CI level of accuracy.

1975

ET/11/4 3.147



(+2)

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

1975

UK

139190u Hydrogen bonding. VI. Structural and infrared spectral analysis of lithium hydroxide monohydrate and cesium and rubidium hydroxide hydrates. Gennick, Irene; Harmon, Kenneth M. (Dep. Chem., Oakland Univ., Rochester, Mich.). *Inorg. Chem.* 1975, 14(9), 2214-19 (Eng). The ir spectrum of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ shows, in addn. to the stretching and bending modes of OH and H_2O groups, 7 bands in the $1000\text{-}300\text{-cm}^{-1}$ region. Four of these bands give characteristic shifts upon D substitution and confirm the presence of coordinated water and hydroxide ion in $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. On the basis of internal coordinate anal. of the coordinated water and hydroxide subunits of the crystal structure it is possible to assign the various rocking and torsional vibrations. of O-H atoms and the Li-O lattice vibrations. Unlike other alkali metal hydroxide hydrates, the water and hydroxide ions in $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ form discrete, planar, H-bonded $[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ anionic units rather than extended chains. RbOH and CsOH also form stable mono- and hemihydrates, the ir spectra of which contain the rocking and wagging modes of strongly H-bonded, coordinated water.

C. A. 1975 83 N / 6

51203.8859
Ch, TC, MGU

40892

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ (компл.)

1975

3492

Kress James W., Clementi E., Kozak John J., Schwartz Maurice E.

Study of the structure of molecular complexes. IX. The Hartree-Fock energy surface for the $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}-\text{F}$ complex.

"J. Chem. Phys.", 1975, 63, N 9, 3907-3928

(англ.) 0500 0041

480 486

ВИНИТИ

$(\text{Li OH})_2$

Li
спектр в
матрицах

Жатин Е.А.

1975

отмечен 2 УПХ за

1971-1975г.

"Спектроскопические исследова-
ния атомов и молекул методами
матричной изоляции."

$Li^+ \dots OH_2$

$Li^+ \dots OCH_3$

кв. мех.
расчет

(+1) 18

1976

N 13

ВТИ СК 3896

1975

13 Б92. Взаимодействие катионов щелочных металлов с кислородсодержащими лигандами. Schuster Peter, Marius Wolfgang, Pullman Alberte, Berthod Hélène. The interaction of alkali metal cations with oxygen-containing ligands. «Theor. chim. acta», 1975, 40, № 4, 323—341 (англ.)

Неэмпирическим методом ЛКАО МО ССП в гауссовом базисе проведены расчеты комплексов $Li^+ \dots OH_2$ (I) и $Li^+ \dots OCH_3$ (II). Использованы два базиса: 1) $(Li^+ 1s 1p/C, O 9s 5p/H 4s)$ сгруппированный в $[3s 1p/5s 3p/3s]$ и 2) отличался от 1 учетом d -орбиталей у атомов C и O. Геометрия молекул H_2O и H_2CO в комплексах сохранялась неизменной. Катион Li^+ был расположен на оси симметрии C_{2v} молекулы лиганда. Вычисленные в 1-м базисе значения равновесных расстояний (R_0), в комплексах I и II равны 1,83 и 1,78 Å. Соотв-щие энергии образования также близки между собой: $\Delta E_I(R_0) = -43,5$ ккал/моль, $\Delta E_{II}(R_0) = -44$ ккал/моль. Отдельные компоненты ΔE заметно отличаются у I и II. Электростатич. вклад в ΔE боль-

ше для I, однако, энергия делокализации для II почти в 2 раза превышает соотв-щее значение для I. Базис 2 приводит к понижению энергии связи у обоих комплексов при незначит. увеличении R_0 . Этот эффект обусловлен уменьшением кулоновской составляющей ΔE_k . Др. существенной компонентой ΔE является энергия поляризации ΔE_p . Величины компонент ΔE_k и ΔE_p (при $R=R_0$) сопоставлены с соотв-щими значениями, вычисленными по ф-лам классич. электростатики с использованием эксперим. мультипольных моментов. Ошибка в ΔE_k составляет 15 и 7,5 ккал/моль для I и II в случае 1-го базиса и почти в 2 раза меньше в случае 2-го базиса. Анализ волновых ф-ций показал, что эффект переноса заряда в I и II не существен. Взаимная поляризация иона и лиганда приводит к сложной картине перераспределения электронной плотности, к-рая интерпретирована в терминах поляризации отдельных локализованных МО. Дисперсионная энергия также играет незначит. роль при образовании I и II. Э. Герман

$\text{Li}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$

$\text{Li}^+ \cdots \text{H}_2\text{CO}$

потенц.
кривые
коэстр.-
структ.

СММ 3896

1975

6 Д172. Взаимодействие катионов щелочных металлов с кислородсодержащими лигандами. Schuster Peter, Marius Wolfgang, Pullman Alberte, Berthod Hélène. The interaction of alkali metal cations with oxygen-containing ligands. «Theor. chim. acta», 1975, 40, № 4, 323—341 (англ.)

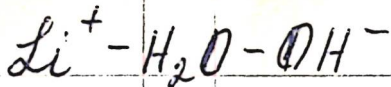
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение комплексов Li^+ с H_2O (I) и H_2CO (II). Использован базис гауссовских ф-ций $\text{Li}(7s1p)$, C , $\text{O}(9s5p)$, $\text{H}(4s)$, сгруппированный в $(3s1p, 5s3p, 3s)$, а также базис, дополнительно включавший по одной поляризационной ф-ции d -типа для атомов C и O . Варьировалось только расстояние $\text{O}-\text{Li}(R)$. Проведен анализ полной энергии по схеме разбиения на компоненты, характеризующие взаимодействие металла

(H)

X

Ф 1976 № 6

с лигандом: кулоновскую, обменную, делокализационную и др. Приведены потенц. кривые, геометрич. характеристики, распределения и карты электронной плотности. Показано, что перенос заряда II и в особенности в I незначителен. Комплексообразование обусловлено поляризационными и электростатич. силами. Значительный вклад также вносят обменные взаимодействия, тогда как дисперсионные взаимодействия, по-видимому, не очень велики. Равновесные R найдены равными 1,83 и 1,78 Å для I и II соответственно; энергии комплексообразования 43,5 и 44,0 ккал/моль. В. Л. Лебедев



1975

KB. mex.
fractem.

1975. Interactions of ions. Ab initio SCF-MO-LCAO calculations of lithium ion-water-hydroxide ion with a minimal Gaussian basis set. Urban, M.; Pavlik, S.; Kello, V.; Mardianova, J. (Dep. Phys. Chem., Comenius Univ., Bratislava, Czech.). *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1975, 40(3), 587-96 (Eng.). The H bond was investigated in the Li⁺-H₂O-OH⁻ system, where the planar optimum structure of the complex was found for the O...O distance of 2.35 Å. The H bond energy is -45.1 kcal/mol 11.5 kcal/mol higher than the H bond energy of H₂O-OH⁻ given by the same basis set. The population anal. suggests extremely high electron transfer (0.103 electron) from OH⁻ to Li⁺-H₂O. The potential curves for the proton motion in the H bond possess a double well min. at O...O distances greater than 2.5 Å.

E. Erdos

C.A. 1975. 83. N4

70420.54

Me1, Ch, TC

29148

1978

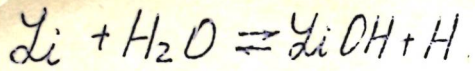
$Li^+(H_2O)_n$ non. p-156
kl. v. ex. 100

*B-12250

k p. N 70420.50

Abraham Farid F., Mruzik Michael
R., Pound G. Marshall. Thermodynamics
and structure of hydrated halide and al-
kali ions. "Faraday Discuss. Chem. Soc.",
1976, N 61, 34-47. Discuss., 63-76
(ругл.)

817 826 8 4 8 0857. ВИНИТИ



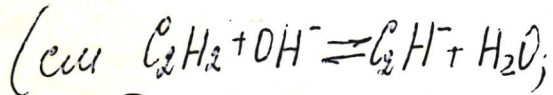
1976

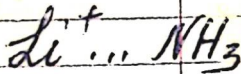
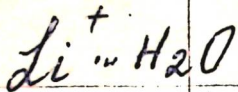
Carusky Petr.

Kp. m.g. eb.

Chem Phys. Lett. 1976, 41,

N 1, 165-167 (auct)





кв. мей.
расчет
природы
связи.

X1976 N21

* 3-13547

1976

21 B71. Природа связи Li^+ с H_2O и NH_3 ; неэмпирическое исследование. Woodin Richard L., Houle Frances A., Goddard William A., III. The nature of the bonding of Li^+ to H_2O and NH_3 ; ab initio studies. «Chem. Phys.», 1976, 14, № 3, 461—468 (англ.)

С использованием неэмпирич. метода ССП МО ЛКАО, и обобщенного метода валентных схем (ОВС) исследована природа связи Li^+ с H_2O и NH_3 . Расчеты методом МО проводились в минимальном базисе ОСТ-4ГФ, а также в расширенном сгруппированном двухэкспо-

нентном базисе для O, N и H (ОСТ-ДЭ), дополненном поляризац. d-функциями для N и O (ОСТ-ДЭd). Для Li^+ при этом использовался базис (см. J. Chem. Phys., 1974, 61, 3530). Расчеты методом ОВС проводились в трех вариантах: 1) ОВС (1) — с включением только одной валентно связанной пары в каждой $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$ или $\text{Li}^+ \cdots \text{N}$ связи и соответствующей неподеленной пары в свободном основании; 2) ОВС (4) — с учетом корре-

(+1)

ляции для всех четырех пар валентных электронов связей в Li^+NH_3 , с учетом условий взаимной ортогональности орбиталей разных пар и синглетной связи электронов внутри каждой пары; 3) ОВС-КВ — с учетом конфигурац. взаимодействия двукратно возбужденных конфигураций внутри каждой пары. Для H_2O и NH_3 использовались экспериментальные углы и длины связей, комплекс $\text{Li}^+\text{H}_2\text{O}$ рассчитывался с равновесными геометрич. параметрами, полученными ранее в литературе (J. Chem. Phys., 1972, 57, 1077), а для Li^+NH_3 геометрия оптимизировалась расчетом МО в базисе ОСТ-4ГФ. Из результатов расчетов следует, что методы ОСТ-4ГФ и ОСТ-ДЭ заметно завышают сродство оснований к Li^+ (45—75 ккал/моль при экспериментальном значении 40,8 ккал/моль для Li^+NH_3). Результаты ОСТ-ДЭ и ОВС-расчетов близки, что свидетельствует о незначительной роли корреляц. эффектов в связывании Li^+ с основанием, и в пределах ошибки соответствуют экспериментальным величинам. Анализ энергетич. компонент сродства Li^+ к H_2O или NH_3 показывает, что связь Li^+ — основание носит преимущественно электростатич. характер. И. Абронин

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$
 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2$

number 5962 ~ 1976

Hauge R. H.
Margrave J. L.
(preprint)

chem
EPR

Low temperature matrix
i. r. and EPR spectroscopic
studies of reactions
intermediates in reactions of
alkali metal atoms with H_2O , CO ...



1976

(кв. мех.
парет.)

Sadlej J.

Adv. Mol. Relax. Processes,
1976, 8, No. 1, 117-23.

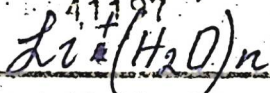


60510.1223

Ch. TC

зв. мех. разл.

41197



1976

43-12810

Spears Kenneth G., Kim Sang Hyung.

Hydration structures for alkali (+) ions.

"J. Phys. Chem.", 1976, 80, N7, 673-679 (англ.)

06 15 ЛМК

БИНТИ

60712.1816

TC, Ch, Ph

 $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

96200

1976

(ан. еб. р. н.) *8-13547

Woodin Richard L., Houle Frances A.,
Goddard William A. ^{III} The nature of the bondi-
 ng of Li^+ to H_2O and NH_3 ; Ab initio studi-
 es. "Chem. Phys.", 1976, 14, N 3, 461-468
 (англ.)

(ан Li^+) IV

0658 лнк

635 636 650

ВИНИТИ

BX-1035

1977

$\text{D}_0, \Delta H_f$ (Li_2 , LiBeH , LiBH_2 , LiCH_3 , LiNH_2 , LiOH ,
 LiF , HBeLi , HBe_2H , HBeBH_2 , HBeCH_3 , HBeSH_3 ,
 HBeNH_2 , HBeOH , HBeF , Be_2 , BeBH , BeCH_2 , BeNH ,
 BeO)

геом. стр. (Li_2H_2 , LiHBeH , LiHBeH_2 , BeH_2LiH , Be_2H_3 ,
 BeH.BH_2 , HLiNH_3 , HBeNH_3 , HLiOH_2 , HBeHOH_2 ,
 HLiFH , HBeMFH)

Pill J.D. Schleyer P.V.R., Binkley J.S.,
Pople J.A., J. Amer. Chem. Soc., 1974,

99, v19, 6159-6173 (ann)

РХИФУС, 1978, 3D 112,

10, M

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$ ommeu 5954 1974
 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2$ Hauge R. H.,
etal.

u. r. skup Intern. Confer.
b matrice Matrix. Isolat.
Spectrosc.

West-Berlin, ● 21-24 June 1974

LiOH_3

1977

Ommuck 5880

Ureacifus
Det. C. J. G. G. G.
Sil, Ei

Dill J.D., et al.
J. Amer. Chem. Soc.,
1977, 99, 6159-73.

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Li}^+ - \text{NH}_3$

ommuc 5124

1977

87:59206w An ab-initio SCF study of the binding of lithium(+) to bases. Hinton, J. F.; Beeler, A.; Harpool, D.; Briggs, R. W.; Pullman, A. (Dep. Chem., Univ. Arkansas, Fayetteville, Ark.). *Chem. Phys. Lett.* 1977, 47(3), 411-15 (Eng). The binding energies of the Li^+ ion to 22 mols. (e.g., N,N-diethylacetamide, HCONH_2 , Me_2CO , EtOAc , H_2O , MeOH , Et_2O , NH_3 , MeCN , pyridine) with basic functional groups were calcd. by using ab-initio SCF techniques. The bases studied represent a no. of different types of functional groups. The calcd. binding energies compare favorably with the available gas-phase affinities. A comparison of the binding energies with Gutman donor numbers shows partial, but no general correlation. A possible explanation is proposed.

Scvgy,
kb. see
packet

C. J. 1977. 87 N 8

$H_2O...Li$

оттиск 6506a)

1977.

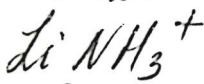
Sadley J. et al

сильн. пог.
гидрог. кол.
(НОН)

Faraday Discuss.
Chem. Soc. 1977 n 64,
112-119. Discuss. 120-143.

(см. $H_2O; H_2$)

1948



Кб. экз.
факт
сфигур.
2ст. вблгу.

(+2) ☒

88: 177476c Floating spherical Gaussian orbital study of lithium cation interaction with water, ammonia and nitrogen. Bhargava, Shobha; Mehendru, S. P.; Rastogi, R. C.; Ray, N. K. (Dep. Chem., Univ. Delhi, Delhi, India). *Indian J. Chem., Sect. A* 1978, 16A(2), 156-7 (Eng). Floating spherical Gaussian orbital (FSGO) model was used to study the equil. geometries and electronic structures of LiH_2O^+ , LiNH_3^+ , and LiN_2^+ . The FSGO model predicts reasonable electronic and geometric structures of these systems with localized orbitals without the use of any arbitrary or semiempirical parameters. For LiN_2^+ the perpendicular complex is predicted to be more stable than the linear one. The predicted binding energies for Li-O bond (in LiH_2O^+) and Li-N bond (in LiNH_3^+) are in good agreement with other theor. ests.

C.A. 1948, 88, N24

Li-H₂O

1978

U.K. chemist
L. Mampuse

88: 97083g Matrix isolation IR and EPR studies of reaction intermediates: lithium atom reactions with water, methanol, and ammonia. Hauge, R. H.; Meier, P. F.; Margrave, J. L. (Dep. Chem., Rice Univ., Houston, Tex.). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978, 82(1), 102-3 (Eng). Matrix isolation IR and EPR studies are reported for Li-water, -diwater, and -NH₃ complexes. The monowater and NH₃ complexes show 2 matrix sites. When Li complexes with H₂O, a shift in the bending mode was obsd. There is a strong correlation between the H₂O bending mode and the percent change in the nuclear hyperfine const. In Li-H₂O complexes, a small H nuclear hyperfine splitting was obsd. The intensity patterns indicate the 2 hydrogens in the mono-water and the 4 hydrogens in the di-water complex are equiv.

C.A., 1978, 88, N14

$H_2O \dots Li$

интенсивн.
колебательн.
полос

№. 1929
№2

2 Б214. Спектроскопические параметры взаимодействующих систем. I. Исследование изменений интенсивностей колебательных полос из-за ион-молекулярных взаимодействий неэмпирическими методами. Система $H_2O \dots Li^+$. Sadlej Joanna, Sadlej A. J. Spectroscopic parameters of interacting systems I. Ab initio study of vibrational intensity changes due to ion-molecule interaction. $H_2O \dots Li^+$. «Acta phys. pol.», 1978, А 53, № 5, 747—759 (англ.)

Рассмотрен вопрос о влиянии ион-молек. взаимодействий на интенсивности полос ИК-поглощения и КР H_2O для системы $H_2O \dots Li^+$. Численные оценки проводились неэмпирич. методом с учетом влияния электрнч. поля на орбитали гауссовского типа, определяющие поляризуемость молекулы H_2O . Показано, что взаимодействие с ионом Li^+ приводит к увеличению интенсивности ИК-полосы. вал. кол. ОН, и слабо сказывается на интенсивности полосы деф. колебания. В спектре КР интенсивности обеих полос уменьшаются. Полученные данные могут быть использованы при интерпретации спектров электролитов. Однако отмечается, что отделить влияние катионов от влияния анионов в большинстве случаев не удастся, а суммарный эффект влияния ионов оказывается небольшим. А. В. Бобров

1978
6423
оттиски

H₂O...Li

Ammonia 6423

1978

89: 50905g Spectroscopic parameters of interacting systems. I. Ab initio study of vibrational intensity changes due to ion-molecule interaction. Water...lithium(+). Sadlej, Joanna; Sadlej, A. J. (Fac. Chem., Warsaw Univ., Warsaw, Pol.). *Acta Phys. Pol. A* 1978, A53(5), 747-59 (Eng). The vibrational intensity changes due to H₂O...Li⁺ interaction are studied for both the IR and the Raman bands of sym. modes of the water mol. The relevant dipole moment and polarizability derivs. with respect to the corresponding normal coordinates are obtained from ab initio calcns. employing the so-called elec.-field-variant (EFV) GTO's. The computed intensity ratios indicate a very large enhancement of the intensity of the OH stretching band in the IR spectrum. The IR band due to HOH bending vibration is affected to a lesser extent. In the Raman spectrum the H₂O...Li⁺ interaction leads to the intensity decrease for both bands. The results calcd. for the model H₂O...Li⁺ system are exploited for the discussion of several interpretations of the IR and Raman spectra of aq. electrolyte solns. Some of these interpretations are questioned as either too simplified or based on wrong assumptions.

кв. мех.
период
и к. инт.

C. A. 1978 89 26

$H_2O...Li^+$

$HCN...Li^+$

кв. мех.
расчет



2.1949, N3

9 Б61. Неэмпирические расчеты изменений магнитного экранирования, вызванных ион-молекулярными взаимодействиями Li^+ с H_2O и HCN . Sadlej J. и др. Ab initio calculations of magnetic shielding changes due to ion-molecule interactions of Li^+ with H_2O and HCN . «Pol. J. Chem.», 1978, 52, № 10, 2001—2006 (англ.; рез. польск.)

С использованием связанной хартри-фоковской теории возмущений проведены неэмпирич. расчеты постоянных магнитного экранирования ядер 1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{17}O в молекулах H_2O , HCN и модельных системах $H_2O...Li^+$ и $HCN...Li^+$. Расчеты проведены при эксперим. геометрии для H_2O и HCN и расстояниях $R(O...Li^+) = 3,57$ ат. ед., $R(N...Li^+) = 3,70$ ат. ед. Использован базис гауссовых функций 4—31 G для H_2O и $H_2O...Li^+$ и несколько расширенный базис для HCN и $HCN...Li^+$. Начало векторного потенциала выбиралось в центре зарядового распределения системы (A), на экранируемом ядре (B) и на соседнем ядре (C). Для варианта A получены следующие результаты: взаимодействие катиона Li^+ с HCN увеличивает экранирование ядер ^{14}N на 103 млн. д. и уменьшает экранирование ядер 1H и ^{13}C на 0,18 и 1,9 млн. д. соотв., взаимодействие катиона Li^+ с H_2O увеличивает экранирование ядер ^{17}O на 59 млн. д. и уменьшает экранирование прото-

1948

нов на 1 млн. д. Результаты расчетов в вариантах В и С качественно не отличаются от варианта А, за исключением экранирования ^{13}C : взаимодействие с катионом в варианте В увеличивает экранирование на ~6 млн. д., а в варианте С — уменьшает на ~5 млн. д. Косвенное подтверждение полученных теор. результатов при сопоставлении с эксперим. данными позволило сделать вывод, что хим. сдвиги в водн. и ацетонитрильных р-рах электролитов обусловлены в основном прямыми взаимодействиями молекула—ион и могут анализироваться в рамках рассмотренной модели.

М. М. Гофман

дан
ет

Li-H₂O

Al-H₂O

Миним.
энергетическая
геометрия
и т.д.

(+1) $\boxtimes$

Л. 1948, N 22

22 Б88. Электронное строение Li-H₂O и аналогичных нейтральных молекулярных комплексов, включая Al-H₂O. Trenary Michael, Schaefer Henry F. III, Kollman Peter A. Electronic structure of Li-H₂O and related neutral molecular complexes, including Al-H₂O. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 9, 4047—4050 (англ.)

Методами ССП МО ЛКАО и конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитано электронное строение комплекса Li-H₂O. Расчеты проведены в базисе гауссовых орбиталей, по кач-ву превосходящем двухэкспонентный базис слейтеровских функций. Влияние корреляц. эффектов на оптимизацию геометрии и энергию диссоциации Li-H₂O на Li и H₂O исследовано методом КВ с учетом всех одно- и двухэлектронных возбуждений (3146 конфигураций). Показано, что значение равновесного межъядерного расстояния Li-O составляет ~1,893 Å; энергия диссоциации составила 11,7 ккал/моль, причем корреляц. поправка к энергии диссоциации не превышает 1,3 ккал/моль. Методом ССП рассчитано также электронное строение комплексов Li-C₂H₄ и Al-H₂O. Установлено, что для состояния ²B₂ в Al-H₂O длина связи Al-O составляет 2,55 Å, а энергия диссоциации равна 4,4 ккал/моль. И. Тополь

1948

Л. 1948, N 22

1978

Li-H₂O
Li-C₂H₄
Al-H₂O

электр.
строение

(+2) ☒

ф. 1978 n 11

11 Д253. Электронное строение Li-H₂O и родственных нейтральных молекулярных комплексов, включая Al-H₂O. Trenary Michael, Schaefer Henry F., Kollman Peter A. Electronic structure of Li-H₂O and related neutral molecular complexes, including Al-H₂O. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 9, 4047—4050 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение Li-H₂O (I), Li-C₂H₄ (II) и Al-H₂O (III) — гипотетич. комплексов нового класса, которые предположительно можно получить экспериментально с помощью скрещенных молекулярных пучков. Для I использован базис гауссовских ф-ций Li(9s4p1d)O(10s6p2d)H/5s1p, сгруппированный в 5s3p1d(5s4p2d)-3s1p, позволяющий получить результаты, близкие к хартри-фоковскому пределу. Потенц. кривая приближения Li к H₂O вдоль оси симметрии для симметрии комплекса C_{2v} при фиксированной оптимизированной геометрии H₂O привела к расстоянию Li-O 1,895 Å и энергии диссоциации на Li+HO 10,4 ккал/моль, что на 1,8 ккал/моль, меньше значения, полученного в предыдущей ра-

ф. 1978 n 11

боте с несколько меньшим базисом (см. Trepany «M., Schaefer H. F., Kollman P., «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, 3885). Учет конфигурац. взаимодействия (одно- и почти все двукратно возбужденные конфигурации) привел к значению 11,7 ккал/моль, что по оценкам автора, должно отличаться от точного значения не более чем на 1 ккал/моль. Комплекс II с расположением Li над серединой связи C=C найден несвязанным, при расчете в среднем по величине базиса, хотя, возможно, энергия диссоциации II составляет 1—2 ккал/моль; однако, вероятно, более выгодной является структура типа литий-замещенного этильного радикала. Энергия диссоциации III оценена в ~5 ккал/моль. Проведено сопоставление с данными для рассмотренных в предыдущей работе 8 других аналогичных комплексов Li и Na и предпринята попытка сформулировать ряд общих закономерностей строения комплексов рассматриваемого типа.

В. Л. Лебедев

Li-H₂O

(D₂)
nb. alk.
factor

89: 118160t Electronic structure of lithium-water and related neutral molecular complexes, including aluminum-water. Trenary, Michael; Schaefer, Henry F., III; Kollman, Peter A. (Dep. Chem., Univ. California, Berkeley, Calif.). J. Chem. Phys. 1978, 68(9), 4047-50 (Eng). Ab initio mol. electronic structure theory was applied to a novel class of mol. complexes, of which the neutral Li-H₂O may be considered the prototype. Near the Hartree-Fock limit Li-H₂O is bound by 10.4 kcal/mol relative to sep'd. Li + H₂O. Electron correlation was accounted for by large configuration interaction, and this increases the predicted dissocn. energy $D_e(\text{Li H}_2\text{O})$ to 11.7 kcal. A no. of related mol. systems were investigated including Al H₂O, predicted to be bound by 4.4 kcal.

1978

6547
common

C.A. 1978, 29, N14

1973

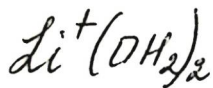
Li-OH₂
 Na-OH₂
 K-OH₂
 Cs-OH₂
 Sr-(OH₂)₂
 Mg-(OH₂)₂
 Ca-(OH₂)₂
 2.1973 N4

4 Б32. Рассмотрение взаимодействия M-OH₂, MOH...OH₂ на основании полуэмпирических расчетов электронной структуры частично гидратированных катионов. Третьяк В. М., Барановский В. И., Сизова О. В., Кожевникова Г. В. «Ж. структур. химии», 1978, 19, № 4, 594—599

Методом ССП МО ЛКАО в приближении ППДП рассчитаны электронная структура, равновесные межъядерные расстояния и энергии диссоциации систем MН₂O, MН₂OH₂O, M(H₂O)_n и M(H₂O)_nH₂O. Исследовано влияние катионов на H-связь между молекулами воды и влияние внешней координац. сферы на прочность связей M-OH₂ в аквакомплексах Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺. ме

(Эл. структура, геометрия)

(+6) ☒



Коммуна 8840

1979.

Beyer A., et al.

кв. сек.
раств.

исследов.
геометрия

Chem. Phys. Lett.,
1979, 67 (2,3), 369-73.

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$

литий 8027

1979

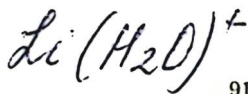
17 Б31. Является ли катион $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ плоским?
David Carl W. Is the $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ cation planar? «J. Mol. Struct.», 1979, 53, № 1, 151—153 (англ.)

С целью разрешить противоречие между результатами квантовомех. расчетов Клементи, Годдарда и Дирксена, согласно к-рым система $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ является плоской, и данными поляризац. модели, предложенной автором, свидетельствующими в пользу неплоской структуры, проведены вычисления фрагментов поверхности потенциальной энергии катиона $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$. Использована процедура Хартри — Фока с базисным набором 6—31 ГФ с учетом и без учета поляризац. орбиталей. Полученные результаты согласуются с результатами, предсказанными поляризац. моделью. Несмотря на то, что кол-во данного расчета уступает прежним неэмпирич. подходам (в частности, Клементи) сделано заключение о возможности неплоской равновесной геометрич. конфигурации.

А. В. Немухин

струкст.
модель

2. 1979, N 17



comment 8027

1979

91: 9746j Is the aqualithium(1+) cation planar? David, Carl W. (Dep. Chem., Univ. Connecticut, Storrs, CT 06268 USA). *J. Mol. Struct.* 1979, 53(1), 151-3 (Eng). Ab initio calcs. on $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$ carried out for various geometries suggest that this mol. is not planar as proposed by several authors on the basis of quantum mech. and force-field calcs.

nb. see
p 225

C.A. 1979, 91, N2

Li...H₂O

Lommuex 9438

1980

Berthod H., et al.

между
сбегу
Кб. ...
факты

Chem. Phys. Lett., 1980,
70 (3), 434-37

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [номер 9417] 1980
(тб.)

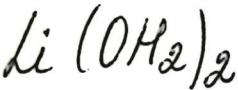
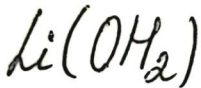
Глосс V₄

Li

и.к.мкп

Inorg. Nucl. chem. Lett.,
1980, 16, 159-163

1981



13 Б44. Неэмпирический расчет структуры и свойств некоторых комплексов лития с основаниями Льюиса. Bentley John, Carmichael Ian. Ab initio calculation of the structures and properties of some lithium-Lewis base complexes. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, № 25, 3821—3826 (англ.)

Неограниченным методом Хартри — Фока с использованием базисов Попла и Данинга рассчитаны структурные параметры и св-ва комплексов $\text{Li}(\text{OH}_2)$, $\text{Li}(\text{OH}_2)_2$, $\text{Li}(\text{NH}_3)$. Найдено, что комплексы лития с водой имеют симметрию точечной группы C_{2v} , а комплекс LiNH_3 — симметрию C_{3v} . Определены равновесные межъядерные расстояния и валентные углы, а также частоты колебаний в гармонич. приближении. Для интерпретации эксперим. данных по спектроскопии ЭПР рассчитаны спиновые плотности. Рассмотрено влияние матричных эффектов на спектроскопич. св-ва комплексов, для чего проведены расчеты взаимодействия ArLi и ArLiOH_2 .
Л. В. Немулин

(14)

х. 1982, 19, N 13. $\text{Li}(\text{OH}_2)_2$, $\text{Li}(\text{NH}_3)$, ArLi , ArLiOH_2

LiOH₂

OM 13453

1981

neopem.
pacem

95: 209919n Ab initio calculation of the structures and properties of some lithium-Lewis base complexes. Bentley, John; Carmichael, Ian (Radiat. Lab., Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN 46556 USA). *J. Phys. Chem.* 1981, 85(25), 3821-6 (Eng). UHF MO calcs. were conducted on the mols. LiOH₂, Li(OH₂)₂, and LiNH₃, using 6-31G**nd larger basis sets. Equil. geometries, energies, and electron spin densities were calcd. which are in good agreement with exptl. data. Harmonic vibrational frequencies are predicted for the modes involving Li. Calcs. of spin densities for the model systems ArLi and ArLiOH₂ provide a basis for the interpretation of matrix site effects in the ESR spectra of these complexes.

(+2)

C.A. 1981, 95, N24



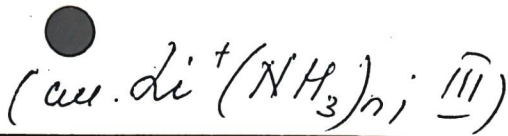
$$n = 1, 2.$$

Friedemann R.,
et al.

1981

теор.
расчет.

Zh. Strukt. Khim. 1981,
22(2), 52-56.



1981

Электрон.
строение

2 Б41. Расчет длин связей, одноэлектронных энергий и распределений электронной плотности в тетраэдрических гидроксид- и оксианионах элементов второго периода. Gupta Abha, Swanson Donald K., Tossell John A., Gibbs G. V. Calculation of bond distances, one-electron energies and electron density distributions in first-row tetrahedral hydroxy and oxyanions. «Amer. Miner.», 1981, 66, № 5—6, 601—609 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО рассчитано электронное строение тетраэдрич. гидроксиданионов $\text{X}(\text{OH})_4^n$ и оксианионов элементов 2 периода ($\text{X}=\text{Li}-\text{N}$). В миним. базисе ОСТ—ЗГФ рассчитаны равновесные длины связей, силовые постоянные для растяжения связей $\text{X}-\text{O}$ и соотв-щие частоты колебаний для соединений $\text{Li}(\text{OH})_4^{3-}$, $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{C}(\text{OH})_4$, $\text{N}(\text{OH})_4^+$. Теор. значения равновесных длин связей $\text{X}-\text{O}$ с точностью менее 0,05 А согласуются с величинами сред-

12
(74)

X, 1982, 194Б, №2.

них значений длин связей $X-O$ в тв. телах в тех случаях, когда заряд аниона является малым. В двух-экспонентном базисе гауссовых функций при равновесной эксперим. геометрич. конфигурации анионов рассчитано электронное строение гидроксиданионов и оксиданионов BeO_4^{6-} , BO_4^{5-} и NO_4^{3-} . Одноэлектронные энергии МО, полученные в этих расчетах, использованы для интерпретации рентгеновских $O K\alpha$ -спектров в BeO и валентных, рентгеноэлектронных спектров в Na_3NO_4 . Также предсказан ряд спектроскопич. характеристик тетраэдрич. оксиданионов В и С. С использованием рассчитанных волновых функций основного состояния молек. кластеров вычислены разностные электронные плотности. Показано, что анализ карт разностей плотности позволяет выявить ряд черт, характеризующих долю ионной и ковалентной составляющих хим. связи в исследованных соединениях.

И. А. Тополь

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ~~ammonia~~ ~~10921~~

1981

10921

(красн.)

94:92845w Raman spectroscopic study of four isotopically substituted lithium hydroxide monohydrates. Hase Yoshiyuki (Inst. Quim., Univ. Estad. Campinas, 13100 Sao Paulo, Brazil). *Monatsh. Chem.* 1981, 112(1), 73-82 (Eng). Raman spectral data of polycrystals of 4 isotopically substituted Li hydroxide monohydrates, $^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^7\text{LiH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$ and $^7\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$, were investigated in the 50-400 cm^{-1} region. The obsd. spectra were analyzed and discussed taking into account the results of the factor group anal. and the H/D and $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ isotope effects on the fundamental wavenumbers.

чекит

K.P.

C.A. 1981. 24 N/2

$\text{Li}_2(\text{OH})_2$

1981

Соловьев В. Г.

и др.

12^е Менделеев. съезду

и, сил. пост., по общ. и прикл. хим.
кв. мех. хим. Респ. докл. и
расчит.

сообщ. НЗ. М., 1981, 149.

(сер. Вез. F₄; III)

Уд. ОМ⁺

Соловьев В.Т. 1981

12⁴ Александров, с. 39
и др.
И, сел. пост., по общ. и прикл. жес-
кв. мех. анал. Ресур. докт. и
расчет. сообщ. МЗ. М., 1981, 149.

(сел. Вел. F₄; III)

LiOH_2^+

Ommuck 14621

1981

ab initio
pacrem,
reocrem,
empyknypa,
 Ap^+ , Do

Tamassy-Lentei I.,
Szanižlo J.,

Acta phys. Acad. sci.
hung., 1981, 51, N 1-2,
● 101-107.

A-OH₂

1982

' 96: 187609c Ab initio studies of donor-acceptor complexes between water and various atoms. Bentley, John (Radiat. Lab., Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN 46556 USA). J. Am.

Chem. Soc. 1982, 104(10), 2754-9 (Eng). Single-determinant ab initio MO calcs. were carried out on the series of donor-acceptor complexes A-OH₂ [A = Li, Be, B, C, Na, Mg, Al] in their ground and certain excited states. Equil. A-O distances, dissocn. energies, dipole moments, and some vibrational frequencies were detd. Dissocn. energies are shown to correlate with electrostatic interaction energies, and A-O distances correlate with suitably defined at. radii. A model is developed that uses these correlations to predict potential-energy surfaces for members of this class of complexes. The model works best for complexes between alkali atoms and first-row Lewis bases, although it has qual. value for other systems studied as well.

A = Li, Be,
B, C, Na,
Mg, Al

(meopem.
pacrem)

(+6) ¹⁸

C. A. 1982, 96, 122 ●

$H_2O - Li$

1982

21 Б96. Неэмпирический расчет донорно-акцепторных комплексов между водой и различными атомами. Bentley John. Ab initio studies of donor-acceptor complexes between water and various atoms. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 10, 2754—2759 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в однопериодическом приближении проведены расчеты основного и нек-рых возбужденных состояний комплексов H_2O-A , где $A = Li$ ($2S$ или $2P$), Be ($1S$ или $3P$), B ($2P$), C ($2P$), Na ($2S$ или $2P$), Mg ($1S$), Al ($2P$). Вычислены межъядерные расстояния $A-O$ и энергия диссоциации комплексов, степень переноса заряда с металла на атом O , дипольные моменты связей $A-O$ и их пр-ные, а также силовые постоянные симм. вал. колебания. Результаты расчетов сопоставлены с известными эксперим. и лит. данными. Показано, что энергии диссоциации коррелируют с энергиями электростатич. взаимодействия между A и H_2O , а межъядерные расстояния — с суммой атомных радиусов донорного и акцепторного атомов комплекса. Исследованные корреляции исполь-

расчет
основного и
некоторых
возбужденн.
состояний

15

X. 1982, 19, N 21

$H_2O - Li$

$H_2O - Be$, $H_2O - B$

зованы для теор. построения энергетич. Пв ряда комплексов данного типа и предсказания силовых постоянных димеров $A-OH_2$, наблюдаемых в матрицах из инертных газов. Предложенная параметризация энергии взаимодействия наиболее пригодна для комплексов между щел. металлами и лююисовскими к-тами из атомов первого периода, хотя допускает качеств. применение и для ряда др. систем. Э. Герман

H_2O-C , H_2O-Na , H_2O-Mg , H_2O-Al

H_2O-Li^+

1982

квантовые

Борисов Ю. А.,
Мукаев Д. Т.

расчёт

Ж. спектр. ж. -
м., 1982, 23, N 4,

● 20-24.

(сер. H_2-Li^+ ; III)

1982

Lix ... OH₂

H Li OH

UK enekmp &

Liampuse



* 97: 199553f Matrix isolation IR studies of metal atom-water reactions. Hauge, R. H.; Kauffman, J. W.; Fredin, L.; Margrave, J. L. (Chem. Dep., Rice Univ., Houston, TX 77001 USA). ACS Symp. Ser. 1982, 179 (Met. Bonding Interact. High Temp. Syst. Emphasis Alkali Met.), 363-76 (Eng). Metal atom and small metal mols. of Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, and all of the 1st row transition metals were cocondensed with H₂O in an Ar matrix. An initial M_x...OH₂ adduct is formed for most metals where x varies from 1 to 3. Certain metals, Al, Sc, Ti and V, reacted spontaneously with H₂O during cocondensation to form the HMOH species. The M_x...OH₂ adducts are characterized by a Δ_{ν_2} decrease in the bending mode of H₂O. Many of the M_x...OH₂ adducts react further when photoexcited to form the HMOH species. The photo reactions obsd. for any one metal appear to be governed by the exothermicity of the reaction and the preference for particular valence states.

c. A. 1982, 97, N 22

Li ... OH₂

1982

5 Д142. Теория взаимодействий атом металла — вода и теория димеров галогенидов щелочных металлов. Theory of metal atom — water interactions and alkali halide dimers. Jordan Kenneth D., Kurtz Henry A. «Metal Bond. and Interact. High Temp. Syst. Emphasis Alkali Metals. Symp. 181 Meet. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, March 31 — Apr. 3, 1981». Washington, D. C., 1982, 377—393 (англ.)



42

теорет.
расчет

структур,
энергии связи,
теплот реакций

Статья обзорного типа. В 1-й части обсуждены данные неэмпирич. расчетов (в том числе данные авторов) продуктов присоединения (типа M...OH₂) и внедрения (типа H—M—O—H) при взаимодействии атомов Li, Be, B, Na, Mg и Al с H₂O, а также предварительные данные расчетов авторов для аналогичных взаимодействий атома Al с HF, NH₃, H₂S и CH₃OH. Приведены данные по энергиям связей, теплотам реакций, структуре соединений. Во второй части приведены аналогичные данные, полученные авторами для галогенидов щелочных металлов и их агрегатов, и детально обсуждены данные для LiF и его димера. Библ. 36.

В. Л.

ф. 1984, 18, NS

Li ... OH₂

1982

9 Б1064. Теория взаимодействия атома металла с водой и димеры галогенидов щелочных металлов. Theory of metal atom—water interactions and alkali halide dimers. Jordan Kenneth D., Kurtz Henry A. «Metal Bond. and Interact. High Temp. Syst. Emphasis Alkali Metals. Symp. 181st Meet. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, March 31—Apr. 3, 1981». Washington, D. C., 1982, 377—393 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в двухэкспонентном гауссовом базисе проведены расчеты комплексов $M \dots OH_2$ и гидроксигидридов $HMOH$, где $M = Li, Be, Na, Mg, Al$ и B , включающие оптимизацию геометрии. Показано, что $HBeOH$ и $HMgOH$ имеют линейную конфигурацию, а $HAIOH$ и $HBOH$ — угловую ($LHBO \approx 120^\circ$). Теор. значения теплот р-ций образования $HMOH$ из M и H_2O (для $M = Al$ и Mg) сопоставлены с эксперим. данными. Вычисленные значения $\Delta H_{обр}$ для р-ций: $Al + HF \rightarrow HAlF$, $Al + NH_3 \rightarrow HAlNH_2$, $Al + H_2S \rightarrow HAlSH$ и $Al + CH_3OH \rightarrow HAlOCH_3$ монотонно возрастают от -48 для первой до $-27,4$ ккал/моль для

теорет.
расчет

44

X. 1984, 19, 29

последней. Дан крит. анализ теор. работ, посвященных
неэмпирич. расчетам галогенидов щел. металлов, их ди-
меров и полимеров. Особое внимание уделено обсужде-
нию расчетов потенциала ионизации и поляризуемости
LiF и его кластеров $(\text{LiF})_n$. Э. Герман



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

1982

Kecki Zbigniew.

Raman Spectrosc.:

ab initio Linear and Nonlinear.

proc. 8 Int. Conf., Bordeaux

6-11 Sept., 1982, Chichester

L.A., 1982, 39-40.

($\text{cm} \cdot \text{H}_2\text{O}$; III)

$(H_2O)_2Li^+$

[Dm. 16698]

1982

Keck, L., Sadlej, J.,
et al.,

ab initio
pariem

J. Mol. Struct., 1982,
88; Theochem. 5, N 1/2,
71-78.

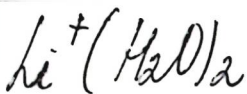
$\text{Li}(\text{OH})_2$

1982

Lutz H.D., Eekers W.,
et al.

vi
Z. anorg. Chem., 1982,
80, 221-224.

(LiOH ; III)



1982

11 Д174. Трехчастичные неаддитивные эффекты для молекул воды, связанных водородной связью. Изучение методом ССП гидратированных систем, включая H_2S и различные ионы металлов. Three-body nonadditive effects for hydrogen bonded water molecules. SCF study of hydrated species including H_2S and various metal ions. Novaro O. «Int. J. Quantum Chem.», 1983, 23, № 4: Proc. 4 Int. Congr. Quantum Chem., Uppsala, 13—20 June, 1982. Contrib. Pap. Pt 4, 1611—1625 (англ.)

расчет ~~систем~~

Для выяснения роли неаддитивных 3-частичных взаимодействий при сольватации ионов металлов и сероводорода в рамках метода ССП рассчитаны энергии образования систем $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{H}_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})_2$. В случае комплексов Li^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} использовано приближение псевдопотенциала, расчеты комплексов H_2S проводятся с учетом всех

#3

р. 1983, 18, N 11

электронов. На основе полученных результатов определены двухчастичные и трехчастичные вклады в энергию образования перечисленных комплексов. Самое сильное трехчастичное взаимодействие обнаружено для комплексов Mg^{2+} . На примере расчета с помощью аддитивной схемы энергии стабилизации комплексов $Mg^{2+}(H_2O)_8$ и $Mg^{2+}(H_2O)_6$ показана необходимость включения в разложения трехчастичных членов.

А. И. Дементьев

LiOH_2^+

Ommuck 14290

1982

Rode B. M., Sagarik K.

Кв. мех.
расшир

Chem. Phys. Lett.,
1982, 88, N3, 337-341



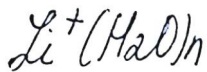
$\text{Li}(\text{OH}_2)^-$

$\text{Li}_2(\text{OH})^+$
 $\text{Li}_2(\text{OH})_2$

авинитио
расчет.

послано 5/II-1982г.
(в печать)

В.Т. Соломонов,
методические МД ЛКАО
расчеты силовых полей и
колебат. спектров много-
атомных неорг. моле-
кул.

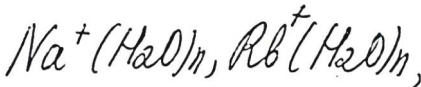
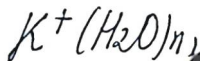


1983

(vi)

99: 165993h Normal vibrations of hydrates of alkali metal and halide ions. Bekmuratova, E. M.; Pozharov, S. L.; Khabibullaev, P. K. (Inst. Yad. Fiz., Tashkent, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1983, 57(7), 1798-800 (Russ). In the framework of an ion-cluster model, the normal vibrational frequencies were calcd. for hydrates of alkali metal and halide ions with 1-6 H₂O mols. The change in entropy and enthalpy is also shown for the reaction $K^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightleftharpoons K^+(H_2O)_n$.

④ ⊗

c. A. 1983, 99, n20

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

1983

8 Д137. Потенциальные поверхности, построенные на основании расчетов градиентов. Новые потенциалы для систем $\text{Li}^+/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$. Potential surfaces derived from gradient calculations New potentials for $\text{Li}^+/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$. Bounds D. G., Bounds P. J. «Mol. Phys.», 1983, 50, № 1, 25—32 (англ.)

потенц.
поверхности

ср. 1984, 18, № 8

На основании результатов расчетов градиентов потенц. энергии (ПЭ) в приближении Хартри — Фока построены модельные ф-ции ПЭ систем $M^+ - H_2O$ ($M = Li, Na, K$), представляющие собой суммы атом-атомных потенциалов. Установлено, что для получения удовлетворительной аппроксимации ПЭ в предположении жесткости молекулы воды достаточно рассчитать градиенты в 6 точках поверхности, что по затратам машинного времени примерно эквивалентно вычислению ПЭ в 16 точках. Отмечено, что построение модельных ф-ций ПЭ без определения градиентов требует проведения по крайней мере вдвое большего объема вычислений.

А. В. Зайцевский

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

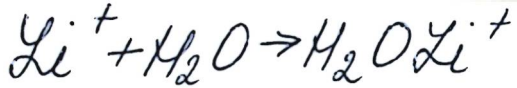
1983

Dei Bene Janet E.,
Frisch Michael J., et al.

расчёт
координат,
свёртка.

J. Phys. Chem., 1983, 87,
N 1, 73-78.

(сер. $\text{Li}^+ \bullet \text{NH}_3$; III)



1983

Del Bene Janet E.,
Mettee Howard D.,
et al.

ab initio
pseud

$\text{H}_{298} - \text{H}_0$;

J. Phys. Chem., 1983,
87 (17) 3279-82.

(cur. $\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{OX}$; ~~IV~~)

Li(H₂O)

1983

) 19 Б1035. Исследование взаимодействия Li+H₂O методом двухатомных фрагментов в молекулах. Diatomics-in-molecules studies of the Li+H₂O interaction. Ljudkovski S. V., Nemukhin A. V., Stepanov N. F. «J. Mol. Struct.», 1983, 104, № 3—4, 403—409 (англ.)

Методом двухатомных фрагментов в молекулах рассчитано сечение Пв потенциальной энергии основного состояния Li(H₂O), отвечающее взаимодействию атома лития с молекулой воды. Набор многоатомных базисных ф-ций составлен из функций, соотв. основным состояниям атомов и ионов Li⁺ и O⁻. Нек-рые расчеты выполнены с расширенным базисом, включающим ф-ции состояния ¹D кислорода. Необходимые в процессе вычислений энергии состояния ⁴Π фрагмента LiO рассчитаны неэмпирически многоконфигурац. методом ССП с небольшим базисом ОСТ. Также из результатов неэмпи-

спектр,
структура

X. 1984, 19, № 19

рич. расчетов оценены коэф. смешивания состояний $^2\Pi$ молекулы LiO . При сопоставлении результатов расчетов $Li(H_2O)$ с соотв. результатами неэмпирич. подхода сделано заключение, что метод двухатомных фрагментов в молекулах позволяет описывать системы со слабым межмолек. взаимодействием.

А. В. Немухин

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$

1983

9 Д133. Исследования методом двухатомных фрагментов в молекулах взаимодействия $\text{Li}+\text{H}_2\text{O}$. Diatomics-in-molecules studies of the $\text{Li}+\text{H}_2\text{O}$ interaction. Ljudkovski S. V., Nemukhin A. V., Stepanov N. F. «J. Mol. Struct.», 1983, 104, № 3—4, 403—409 (англ.)

Метод двухатомных фрагментов в молекуле применен для расчета поверхности потенц. энергии основного состояния 2A_1 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$, соответствующего взаимодействию $\text{Li}+\text{H}_2\text{O}$. Многоатомные базисные ф-ции сконструированы из ф-ций основного состояния составляющих атомов и ионов Li^+ и O^- . На основе неэмпирич. расчетов проведено обсуждение смешивания двухатомного состояния для симметрии $^2\Pi$ LiO . Потенц. кривая для состояния $^4\Pi$ LiO , необходимая для процедуры расчета, вычислена с помощью неэмпирического многоконфигурационного метода ССП. Полученные результаты

расчет
поверхн.
потенц.
энергии

ср. 1984, 18, N 9

для $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$ согласуются с экспериментальными и другими теоретич. данными.

Н. В. В.

Li(H₂O)

1983

, 99: 200862p Diatomics-in-molecules studies of the lithium and water interaction. Lyudkovskii, S. V.; Nemukhin, A. V.; Stepanov, N. F. (Dep. Chem., Moscow State Univ., 117234 Moscow, USSR). *THEOCHEM* 1983, 13(3-4), 403-9 (Eng). The DIM method is applied to calc. the potential energy surface of the ground 2A_1 state of Li(H₂O) relevant to the Li + H₂O interaction. The polyat. basis functions are constructed from the ground state functions of constituent atoms and of the ions Li⁺ and O⁻. The diat. state mixing for $^2\Pi$ symmetry of LiO is discussed on the basis of ab initio calcs. The potential curve for the $^4\Pi$ state of LiO, required for the calcn. procedure, is computed by an ab initio MC-SCF method. Results of the DIM application for Li(H₂O) are consistent with exptl. and other theor. data.

(meop.
pracem)

C.A. 1983, 99, N24

$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$

10m. 16944

1983

Novaro O.,

(neopen-
pacem).

Int. J. Quant. Chem.
1983, XXIII, N4, 1611-
1625.

Li H₂O

(Om. 17279)

1983

Empykm;
ab initio
pacem,
Ac;

Smith S.F., Chandrasek-
har Z., et al.,

J. Phys. Chem., 1983, 87,
N11, 1898-1902.

$\text{Li}_2(\text{OH})^+$ 10 м. 18437 1983

Соломонов В. Г.,

~~Ge~~, Ge ;
сущ. пост.,
ab initio
расчет.

ж. структур. химии,
1983, 24, №1, 29-38.

$\text{Li}(\text{OH})_2^-$ (от. 18437, 1983

Соломошки В. Т.

суд. Ж. структур. химии,
посей. 1983, 24, N1, 29-38.

(суд. Be₂ F₄; III)

$\text{Li}_2(\text{OH})_2$

[Ом. 18437]

1983

Соловьев В.Б.,

ав initio
расчет
селевых
полей и
колебат.
спектров

Ж. Структур. химии,
1983, 24, №1, 29-38.

$\text{Li}_2(\text{OH})_2$

Om. 16427

1983

12 Б1066. Ab initio исследование геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров молекулы $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и иона Li_2OH^+ . Соломоник В. Г., Погребная Т. П. «Ж. структур. химии», 1983, 24, № 1, 39—45

Методом ССП МО ЛКАО в двухэкспонентном базисе Хузинаги—Даннинга $(9s4p/4s2p)_{\text{Li}}$, $(9s5p/4s2p)_{\text{O}}$, $(5s2p/2s1p)_{\text{H}}$ изучены геометрич. строение, силовые поля, частоты и интенсивности в ИК-спектрах норм. кол. молекулы $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и иона Li_2OH^+ . Рассчитаны среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер и термодинамич. ф-ции указанных соединений. Найдено, что $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и Li_2OH^+ имеют плоскую равновесную конфигурацию ядер симметрии D_{2h} (циклич.) и C_{2v} соответственно.

Резюме

ком., стр., ν ,

(4) A

X. 1984, 19, N 12

$\text{Li}_2(\text{OH})_2$

DM. 16427

1983

6 Д92. Ab initio исследование геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров молекулы $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и иона Li_2OH^+ . Соломоник В. Г., Погрёбная Т. П. «Ж. структур. химии», 1983, 24, № 1, 39—45

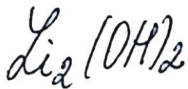
Методом Хартри—Фока—Рутана с использованием двухэкспонентного базиса Хузинаги—Даннинга $(9s4p/4s2p)_{\text{Li}}$, $(9s5p/4s2p)_{\text{O}}$, $(5s2p/3s1p)_{\text{H}}$ изучены геометрическое строение, силовые поля, частоты и интенсивности в ИК-спектрах норм. колебаний молекулы $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и иона Li_2OH^+ . Рассчитаны среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер и термодинамич. ф-ции указанных соединений. Найдено, что $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ и Li_2OH^+ имеют плоскую равновесную конфигурацию ядер симметрии D_{2h} (циклическая) и C_{2v} соответственно.

Резюме

геом., стр.

(+3) 

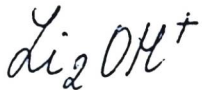
фр. 1984, 18, N 6



18438

Om. 16427

1983



98: 185954d Ab initio study of geometric structure, force constants, and vibrational spectra of lithium hydroxide ($\text{Li}_2(\text{OH})_2$) molecules and lithium hydroxide (Li_2OH^+) ion. Solomonik, V. G.; Pogrebnaya, T. P. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1983, 24(1), 39-45 (Russ). The mol. structure, force consts., and frequencies and intensities of IR vibrations of $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ and Li_2OH^+ were calcd. by the Hartree-Fock-Roothaan method by using double-zeta Huzinaga-Dunning basis (9s4p/4s2p) for Li, (9s5p/4s2p) for O, and (5s2p/3s1p) for H. The mean square amplitudes of vibrations of nuclei pairs and the thermodyn. functions of the compds. were calcd. The $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ and Li_2OH^+ have planar equil. configurations of nuclei with D_{2h} (cyclic) and C_{2v} symmetry, resp.

meopen.
pacrim

C.A. 1983, 98, N22.

Li-OH₂
LiOH₂-OH₂

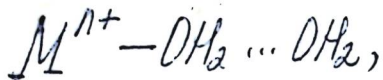
1984

(101:60411y Theoretical study of M-OH₂ and MOH₂-OH₂ interactions based on calculations of the electronic structure of aqua complexes of metal ions. Baranovskii, V. I.; Sizova, O. V.; Tret'yak, V. M. (Leningr. Gos. Univ., Leningrad, USSR). *Zh. Obshch. Khim.* 1984, 54(3), 507-11 (Russ). The electronic structures of Mⁿ⁺-OH₂...OH₂ complexes, where Mⁿ⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺, Cu⁺, Ag⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Pt²⁺, Al³⁺, were calcd. by the CNDO approxn. by using double-zeta contracted GTO basis sets. The effect of charge and compn. of 1st coordination sphere on the hydrogen bonds as well as on the Mⁿ⁺-OH₂ bond was analyzed.

интер. процесс

(10) 17

C.A. 1984, 101, N8



1984

где M^{n+} — катионы щелочных металлов

расчет
электрон.
структур

(4)



17 Б1055. Теоретическое исследование взаимодействий $M-OH_2$ и MOH_2-OH_2 на основании расчетов электронной структуры аквакомплексов ионов металлов. Барановский В. И., Сизова О. В., Третьяк В. М. «Ж. общ. химии», 1984, 54, № 3, 507—511

Методом ППДП проведен расчет электронной структуры большой группы комплексов, содержащих группировку $M^{n+}-OH_2 \dots OH_2$, где M^{n+} — катионы щел., щел.-зем. металлов, цинка, платины и алюминия. Показано, что в системах с разным типом связи металл—вода взаимодействие аквакомплекса иона металла с внешнесферными молекулами воды через образование Н-связей приводит к одновременному усилению связей $M^{n+}-OH_2$, $OH_2 \dots OH_2$ и увеличению различий в прочностях связей во внутр. сфере комплекса.

Автореферат

X. 1984, 19, N 17

$\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

1984

100: 74323n Cation influence on the structure and electron density of water in some $\text{M}^{n+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complexes. Hermansson, Kersti; Olovsson, Ivar; Lunell, Sten (Inst. Chem., Univ. Uppsala, S-751 21 Uppsala, Swed.). *Theor. Chim. Acta* 1984, 64(4), 265-76 (Eng). The cation influence on the water mol. in the $\text{Li}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complexes was studied by means of quantum-mech. ab-initio calcns. A no. of general trends were noted. (1) The calcd. equil. water O-H distances increase with increasing binding energies, i.e., in the order Li, Mg, Be, Al. The H-O-H angles differ by about $\pm 1^\circ$ from the calcd. equil. angle for the free H_2O mol.; the variation has no systematic trend. (2) The electron-d. redistribution, which accompany the change in the internal H_2O geometry in these complexes, is considerably smaller than the redistribution brought about by the direct influence of the external field. (3) The harmonic O-H stretching force const. decreases with increased cation-water bonding. (4) The qual. features of the d. changes are very similar for the 4 complexes. The magnitudes of the interactions follow the order $\text{Li} < \text{Mg} < \text{Be} \leq \text{Al}$. An increased polarization of the H_2O mol. occurs with electron migration from the H atoms towards the O atom and an accumulation of electron charge approx. at the center of the $\text{M}^{n+}-\text{O}$ bond, esp. in $\text{Be}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$. An electron deficiency was found in the lone-pair region.

ab initio
param,
компьютер.
и н. атом.

H_2O

(+3)

C.A. 1984, 100, N 10

$(LiOH)_2$

1984

Mlodosek M., Solmajer
T.

перенос
гидро-
лиза,
ab initio
расчет

J. Am. Chem. Soc. 1984,
106(6), 1854-6.

(ср. $(LiXHn)_2$; III)

$\text{Li}(\text{OH})_2^-$

[OM. 18226]

1984

Кудин Л. С., Бурдуковская
Т. Т. и др.,

и др. Депомиров. рукопись,
N 371XII-A83, Черкассы,
1984.

Li_2OH^+

[om. 18226]

1984

Людмила С. С., Бурдуковская
Т. Т. и др.

м.п.

Детомиров. рукопись,
N 371XII-283, Черкассы,
1984.



$\text{Li}^+ \dots \text{OH}_2$

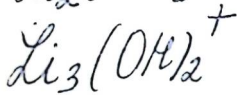
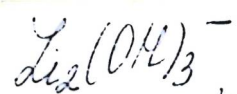
1984

Темчук В. И., Сушеневко
А. Н.

Расчет
струк-
тур

ж. структур. химия,
1984, - 25, N 4, 127-129.

(сер. $\text{Li}^+ \dots \text{FH}$; III)



и.п.

[ом. 18226]

1984

Кудин Л. С., Бурдуков -
ская Т. Т. и др.,

Депониров. рукопись,
N 37/ХП-Д 83, Черкассы,
1984. ●

$H_2O \dots Li^+$

1984

Latajka Zdzisław,
Scheiner Steve.

волеетр., Chem. Phys. Lett.,
Структ., 1984, 105, N4, 435-
-439.

(ср. H... NH₃ ; III)

Климентен
 $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

1984

20 Б1127. Квантовохимическое изучение ион-молекулярных взаимодействий. Низкочастотные колебания, геометрия, энергетика. Quantum chemical investigations on ion-molecule interactions. Low frequency vibrations, geometry & energetics. Murthy A. S. N., Ranganathan Shoba, Bhardwaj A. P. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1984, 22, № 7, 393—397 (англ.)

Методом ППДП/2 рассчитаны геометрия, энергии образования и колебат. частоты (по методике масштабирования силовых постоянных, предложенной Пулом в приближении ППДП/силы) комплексов катионов металлов $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ и Mg^{2+} с молекулами воды (I), формальдегида (II), формамида (III), аммиака (IV), HCN (V), бензола (VI). Показано, что угол MCO в комплексах $\text{M} = \text{Na}^+$ и Mg^{2+} с II составляет $90-100^\circ$. В комплексах M с III атом металла находится ближе к атому кислорода, чем к атому азота. С IV как доно-

Li,

47

X. 1985, 19, ~ 20

ром электрона изученные катионы связываются с неподеленной парой атома азота. Равновесное расстояние между ионом и молекулами I—VI варьируется от 2,4 до 2,9 А. Наименьшую величину оно имеет для комплексов с Li^+ , наибольшую — с Na^+ . Энергия взаимодействия меняется от 125 до 1858 кДж/моль, наиболее сильно катионы Na^+ и Mg^{2+} взаимодействуют с VI, слабее всего с I. Электростатич. силы вносят основной вклад в энергию взаимодействия металлов с изученными молекулами. Низшие частоты, соотв. колебаниям связи между атомами металла и атомом кислорода I, возрастают в ряду комплексов Mg^{2+} с I (233 см^{-1}), Na^+ с I (395 см^{-1}) и Li^+ с I (415 см^{-1}). К. Я. Б.

Гидроксиды Li

Дм. 20 188

1984

4 Д58. Электронная структура и свойства гидроксидов Li, Na, Be, Mg. Рамбиди Н. Г., Абашкин Ю. Г., Дементьев А. И. «Ж. неорган. химии», 1984, 29, № 12, 3009—3013

Методом ССП рассчитаны спектроскопич. постоянные (равновесные межъядерные расстояния, силовые постоянные до квартичных включительно, частоты норм. колебаний и электрич. моменты) молекул и ионов гидроксидов Li, Be, Na и Mg. Выполнен также расчет некоторых постоянных двухатомных фрагментов, входящих в состав исследованных молекул гидроксидов, что позволило оценить качество выбранной для расчета гидроксидов базисной системы и установить ряд закономерностей изменения свойств двухатомных фрагментов при переходе от оксидов к гидроксидам. Обсуждены закономерности изменения рассчитанных свойств в ряду исследованных молекул и ионов гидроксидов.

Резюме

расчет м.п.

ⓧ (+3)

Ф. 1985, 18, №4.

гидроксиды
Li

от. 20188

1984

1) 7 Б1076. Электронная структура и свойства гидроксидов Li, Na, Be, Mg. Рамбиди Н. Г., Абашкин Ю. Г., Дементьев А. И. «Ж. неорганической химии», 1984, 29, № 12, 3009—3013

Методом ССП в гауссовом базисе (6s1p/2s1p) на H, (9s2p/4s2p) на Li, (9s5p/4s2p) на Be, O с учетом и без учета d-АО на O, (11s5p+2p/6s2p+2p) на Na, Mg рассчитаны спектроскопич. постоянные (равновесные межъядерные расстояния, силовые постоянные до квартичных включительно, частоты норм. кол. и эл. моменты) молекул и ионов гидроксидов Li, Be, Na и Mg. Выполнен также расчет нек-рых постоянных двухатомных фрагментов, входящих в состав исследованных молекул гидроксидов, что позволило оценить кач-во выбранной для расчета гидроксидов базисной системы и установить ряд закономерностей изменения св-в двухатомных фрагментов при переходе от оксидов к гидроксидам. Обсуждены закономерности изменения рассчитанных св-в в ряду исследованных молекул и ионов гидроксидов.

Резюме

расчет
св-в. пост., геометр.

X. 1985, 19, № 7

гидроксиды Na
Be Mg

[Dm. 19654]

1984

$\text{Li}^+ \text{OH}_2$

Sauer J., Hobza P.,

теор расчёт
геометр.
и
энергии

Theor. chim. acta,
1984, 65, N4, 291-
302.

HLiO^-

[От. 12491]

1984

мор. ралет

Эгобина **Т.С.**, Чаркин О.П.,

энергии
ионизации;

Дл. неопт. химии, 1984,
29, N 3, 598-606.

V_0

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

1985

Boonds D.G.

Mol. Phys., 1985, 54, N 6,
1335-1355.

расчет
структуры

(ср. $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$; III)

$\text{Li}^+ \text{OH}_2$

1985

103: 200984f Considerations on the perturbation theory applied to intermolecular interactions. Cachau, R. E.; Villar, H. O.; Castro, E. A. (Inst. Invest. Fis. Teor. Apl., INIFTA, 1900 La Plata, Argent.). *An. Asoc. Quim. Argent.* 1985, 73(3), 261-8 (Span). Perturbation theory is applied to intermol. reactions, mainly for medium and large sized systems. Novel methods of calcn. are suggested. These methods are suitable for cases where there is a strong electrostatic attraction. Interaction energies are calc. for the following systems: Li^+OH_2 , Li^+NH_3 , Na^+OH_2 , $\text{Ca}^{++}\text{OH}_2$, H^+NCH , $\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{OH}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SH}_2\text{O}$, O_2SNH_3 , $(\text{HCN})_2$. Agreement with expt. is good except for $(\text{HCN})_2$. N. Corcoran

теор. преем
теор. преем

вычисления

(49) 127

C.A. 1985, 103, N 24

LiOH₂

1985

23 Б1133. Теоретическое исследование комплексов атомов Li и Be с H₂O. Theoretical investigation of Li and Be atom complexes with H₂O. Curtiss Larry A., Pople John A. «J. Chem. Phys.», 1985, 82, № 9, 4230—4235 (англ.)

Неэмпирическим методом МО в базе 6—311 ГФ** с учетом электронной корреляции во 2-м порядке теории возмущений по Мёллеру—Плессету (МП2) найдены геометрич. параметры и частоты колебаний Li—OH₂ (I) и Be—OH₂ (II). Энергии диссоциации I и II получены в приближении МП4 с базисом, дополненным диффузными и поляризац. *d*- и *f*-функциями. Согласно расчетам, обе молекулы неплоские; равновесные расстояния металл—O 1,90 и 1,736 Å, энергии диссоциации 13,8 и 5,5 ккал/моль для I и II соотв. Подчеркнута необходимость учета электронной корреляции для правильного описания св-в I и II. Обсуждены изменения параметров H₂O при комплексообразовании и особенности хим. связи в I и II.

В. Г. Соломоник

(М.П.)

(71) 

X. 1986, 19, N 23

H_2O-Li^+ (OM. 22248) 1985

Zatajka Z., Scheiner S.,

ab initio
pacrem.

Chem. Phys., 1985, 98,
N1, 59-70.

H_2O-Li

Дм. 20612 1985

5 Л241. ИК-спектроскопия и фоточувствительность комплекса H_2O-Li , изолированного в криптоновой матрице. IR spectroscopy and photosensitivity of the H_2O-Li complex trapped in a krypton matrix. Mancignon L., Loutellier A., Perchard J. P. «Chem. Phys.», 1985, 92, № 1, 75—89 (англ.)

Изучены ИК-спектры ($4000-200\text{ см}^{-1}$) комплексов молекул H_2O и атомов Li , изолированных в криптоновой матрице при $T \approx 10-12\text{ К}$. Обсуждены изменения частот колебаний комплексов при изотопич. (H/D , Li^6/Li^7) замещении. Установлены вариации частот колебаний матрично-изолированных комплексов при облучении матриц видимым и ИК-излучением. Предположено, что при осаждении компонент в матрицу в соотношении 1:1 образуются комплексы с переносом заряда, в которых частоты колебаний молекул H_2O подобны колебаниям этих молекул в газовой фазе при сущест-

Li , геометр.,
структ.

(+)

ср. 1985, 18, 25

$LiOH$

венном изменении интенсивности ИК-полос колебаний молекул H_2O . Облучение матрично-изолированных комплексов сопровождается образованием молекул LiOH в матрицах с частотами валентных и деформационных колебаний 900 и 257 cm^{-1} соответственно. Сделан вывод, что молекулы LiOH в матрицах обладают линейной структурой. Библ. 23. И. В. А.

$(LiOH)_4$

(OM-22614)

1985

Sapse A., Raghavachari K.,
Schleyer P., et al.,

теорет.
расчет
спектр-
мугар

J. Amer. Chem. Soc., 1985,
107, N23, 6483-6486.

H₂O·Li⁺

(Dm. 24344)

1986

ab initio
factor
complex.

Falk M., Elakus H.T.,
et al.,

Spectrochim. Acta,
1986, A42, N2-3,
175-180.

$(Li_2OH)^-$

1986

Степанов Н.Ф., Пупнишев В.И.
и др.,

Исследование структуры и
энергетики молекулы.

(теор.
расчет)

Александровский сборник науч-
ных трудов Ивановского хими-
ко-технологического института,

Иваново, 1986, ●

5-19. (есть в картотеке) 5-19

Li₂OH

1986

106: [6481]a Force fields and vibration spectra of M₂OH and MOH molecules (M = Li, Na) from the data of nonempirical calculations using the MO LCAO SCF method. Pogrebnaya, T. P.; Solomonik, V. G.; Vinogradova, V. N.; Godneva, M. I. (Ivanov. Khim.-Tekhnol. Inst., Ivanovo, USSR). *Teor. Eksp. Khim.* 1986, 22(6), 724-8 (Russ). Nonempirical calcs. gave the force consts. and vibrational frequencies for M₂O and MOH (M = Li, Na) mols. the size of the d-basis set for the O atom affected significantly only the magnitude of the ω_3 deformation frequency. The HOMO and LUMO energies, at. charges, and bond populations are also given.

суд. ноем.

vi, меоп. паку

LiOH, Na₂OH, NaOH

(73) ☒

C. A. 1987, 106, N20.

$\text{Li}_2\text{OH}^\pm$

1987

107:121459t Binding energy in complex ions of lithium hydroxide ($\text{Li}_2\text{OH}^\pm$). Nemukhin, A. V.; Stepanov, N. F. (Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1987, 28(1), 25-9 (Russ). The total energies of $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ and $(\text{Li}_2\text{OH})^-$ as well as their dissociation energies were calcd. by SCF and CI methods with and without consideration of electron correlation. The interaction energies of Li and Li- with LiOH are very close (1.55 and 1.37 eV, resp.) and agree well with exptl. data. The structural characteristics of $(\text{Li}_2\text{OH})^-$ are examd., explaining its rather high bound energy (1.43 eV).

(neop. paper)

C.A. 1987, 107, ~14

Li_2OH^+

1987

7 15 Б1034. Энергия связи в комплексных ионах $(\text{Li}_2\text{OH})^\pm$. Немухин А. В., Степанов Н. Ф. «Ж. структур. химии», 1987, 28, № 1, 25—29

На основании результатов неэмпирич. квантовомех. расчетов сделано заключение, что энергии взаимодействия катиона Li^+ и аниона Li^- с молекулой LiOH близки (1,55 и 1,37 эВ) и хорошо согласуются с эксперим. данными. Этот результат может быть получен только с учетом корреляционных эффектов. Обсуждены особенности строения комплексного аниона $(\text{Li}_2\text{OH})^-$, объясняющие его довольно высокую энергию связи.

Автореферат

М. А.

х. 1987, 19, ~ 15

$(\text{LiOH})_6$

(om. ~~27474~~) 27474, 1987

Raghavachari R.,

Sapse A.-M., Jain D. C.,

Inorg. Chem., 1987, 26,
N 16, 2585-88.

сформулирована,
впервые,
ab initio
расчет.



1987

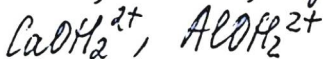
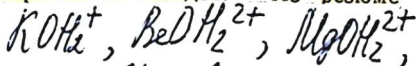
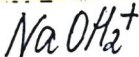
22 Б1081. Относительная прочность МО- и ОН-связей в аква- и гидроксокомплексах катионов I—III групп периодической системы элементов. Третьяк В. М., Щеголев Б. Ф., Игнатьев И. С., Вальский А. Р. «Пробл. соврем. химии координац. соедин.» (Ленинград), 1987, № 8, 74—87

На основании неэмпирич. расчетов методом ССП равновесной геометрии и силовых постоянных моногидратов MOH_2^{z+} и моногидроксидов $\text{MOH}^{(z-1)+}$ получены колич. х-ки изменения прочности ОН-связей молекулы воды и гидроксильного аниона под влиянием катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Al^{3+} . Это позволяет уточнить отнесение полос в ИК-спектрах гидроксильных поверхностей оксидов. Из резюме

М.П.

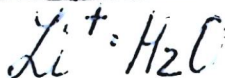
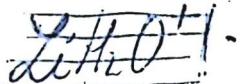
(46)

17



X. 1987, 19, N 22

1988



структура

$$\text{Li}^+$$

X. 1988, 19, N 19

19 Б1039. Влияние заселенности d -орбиталей на геометрию координации в гидратах металлов: неэмпирические расчеты моногидратов ионов металлов с вычислением полных градиентов. Effect of d -orbital occupation on the coordination geometry of metal hydrates: full-gradient ab initio calculations on metal ion monohydrates. Davy R. D., Hall M. B. «Inorg. Chem.», 1988, 27, № 8, 1417—1421 (англ.)

В рамках неэмпирич. метода ССП и обобщенного метода валентных связей изучена молек. структура и электронное строение моногидратов ионов металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{2+} , Cr^{2+} , Co^+ и Ni^{2+} , а также атома Fe^0 . Оптимизация геометрии проведена в предположении симметрии C_s системы с вычислением полных градиентов. Построены зависимости энергии моногидратов от угла θ_w , характеризующего отклонение иона металла от плоскости молекулы воды. Установлено, что для всех ионов минимум энергии

соответствует плоской геометрии симметрии C_{2v} ($\theta_w = 0^\circ$), что обусловлено ион-дипольным и σ -донорно-акцепторным взаимодействиями. При уменьшении заряда иона кривая потенциальной энергии становится более пологой, а для Fe^0 минимум соответствует неплоской геометрии с $\theta_w \sim 45^\circ$. С использованием метода сдвига вакантных уровней изучено влияние заполнения d -орбиталей металла на геометрию координации. Показано, что заполнение МО, разрыхляющих по взаимодействию ион металл — вода, не приводит к изменению геометрии моногидратов.

Н. В. Харчевникова

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

(DM. 29454)

1988

109: 20113w An ab initio study of anharmonic potential energy surfaces for bound water molecules. Hermansson, Kersti; Lindgren, Jan: (Inst. Chem., Univ. Uppsala, S-751 21 Uppsala, Swed.). Chem. Phys. Lett. 1988, 146(5), 459-64 (Eng). One-dimensional potential energy expansion in stretching, bending and rigid-body translational and rotational coordinates up to fourth order have been calcd. for bound H_2O mols. by ab initio MO LCAO SCF methods. Water in cryst. ice and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been simulated by calcs. on $(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Li}^+)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ clusters, each surrounded by point charges. The force consts. f_2 , f_3 and f_4 in the potential energy expression $V = f_2 \Delta r^2 + f_3 \Delta r^3 + f_4 \Delta r^4$ were calcd., where Δr is a simultaneous stretching of the O-H bonds in the water mol. The force consts. were found to decrease linearly with the equil. O-H distance. Anharmonicity consts. were calcd. for rigid-body vibrations of H_2O in $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and found to be 14 cm^{-1} for the rotational vibration and less than 1 cm^{-1} for the translational vibration.

ab initio

C. A. 1988, 109, N10.

$\text{Li}_2(\text{OH})_2$

1988

Почтовая П. П.
Соломонов В. Ф.
Строение и свойства
молекулы.

М. П.

Иваново, 1988. с.
32-41.

(см. Li_2O ; III)

Li_2OH^+

1988

Поробная М. Л.,

Соломонов В. Г.

Строение и свойства
ионных. Иваново,
1988. С. 32-41.

м. п.

(с. Li_2O ; III)

$\text{Li}(\text{OH})_2^-$

1988

Коробочка П. П.

Соломонов В. Г.

Строение и свойства
молекулы. Зиванов,

М. П.

1988. С. 32-47.

(см. Li_2O ; III)

Li⁺ ... OH₂ [от. 30303] 1988

Шевардина Л.Б.,
Гисничук В.М.,
Энергия
связи,
и
М. Структ. Химии,
1988, 29, N 4, 37-42.

LiOH-

(от 30387) 32048) 1988

Соломонов В. Г.,
Смзнев В. В. и др.

геометр.,
свч. поле,
колебат.
спектр.

ИС. структур. сим-
метр., 1988, 29, N5,



22-31.

$\text{Li}^+ \cdot \text{OH}_2$ (DM 31539) 1988
Szczesniak M.M., Scheiner S.,

meopem.
pocrem Collect. Czechosl. Chem.
Commun. 1988, 58, N10,

2214-2229.

Li_2OH^+

1989

12 Б1064. К вопросу об энергиях диссоциации $(\text{Li}_2\text{OH})^+$ / Бучаченко А. А., Немухин А. В., Степанов Н. Ф. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 6. — С. 140—143.— Рус.

Методами ССП и многоконфигурац. ССП (МК ССП) в полном активном пространстве в базисе $(11s3p/4s1p)$ для Li $(9s5p/3s2p)$ для O и $(4s/2s)$ для H рассчитаны энергии диссоциации $(\text{Li}_2\text{OH}^+ = \text{Li}^+ + \text{LiOH})$. Корреляц. вклады от орбиталей, не вошедших в активное пространство МК ССП, учитывались по аддитивной схеме: суммировались разности полных энергий полного конфигурац. взаимодействия в активном пространстве с добавленной тестируемой орбиталью и без нее. Результаты расчета позволяют объяснить расхождение в оценках энергий диссоциации, опубликованных ранее

(Do)

X. 1990, N 12

Li₂OH

1989

6 Д159. К вопросу об энергиях диссоциации $(\text{Li}_2\text{OH})^\pm$ / Бучаченко А. А., Немухин А. В., Степанов Н. Ф. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 6.— С. 140—143

Рассчитаны полные энергии, энергии корреляции и энергии диссоциации комплексных ионов $(\text{Li}_2\text{OH})^\pm$. В расчетах использованы 3 различных базиса. Для учета корреляц. эффектов использован метод МК ССП в варианте ПАП. Определены корреляц. вклады виртуальных МО при равновесной геометрии и на диссоциационном пределе. Показано, что энергия связи катиона в 2 раза превышает энергию связи аниона.

Do

ср. 1990, № 6

Li_2OH
 Li_2OH^+

1989

112: 125616t On the dissociation energies of lithium hydroxide ions (Li_2OH^+). Buchachenko, A. A.; Nemukhin, A. V.; Stepanov, N. F. (Nauchno-Issled. Fiz.-Khim. Inst. im. Karpova, Moscow, USSR). Zh. Strukt. Khim. 1989, 30(6), 140-3 (Russ). The total and dissocn. energies for Li_2OH^+ and Li_2OH were obtained in CAS-SCF calcs. Different approxns. are used for obtaining the equil. geometries and the correlation energies of the ions. The contributions of different MO's were studied.

param Do

C.A. 1990, 112, N 14

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

[Dm. 32422]

1989

Бутырская Е.В., Шапов-
ник В.А.,

DOI

Оптика и спектроскопия,
1989, 67, N1, 42-46.

$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

1989

У 6 Б1446. Потенциал валентных колебаний гидратированного иона $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) / Бутырская Е. В., Шапошник В. А. // Оптика и спектроскопия. — 1989. — 67, № 4. — С. 800—804. — Рус.

Исследованы вал. ($\text{M}^+ - \text{O}$ и $\text{O} - \text{H}$) кол. гидратированного иона $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). Потенциал каждого симм. нормального колебания ($\text{M}^+ - \text{O}$ и $\text{O} - \text{H}$) выбран в виде потенциала Морзе, потенциал асимм. $\text{O} - \text{H}$ колебания — в виде $u(x_3) = D_3 (1 - e^{-\alpha_3^2 x_3^2})$, а потенциал их взаимодействия — в виде полинома. Для решения колебат. ур-ния Шредингера применен вариационно-итерац. подход и получено аналитич. выражение энергетич. колебат. спектра. Полученное выражение для энергии использовано при расчете параметров потенциала.

Резюме

М.П.

18 (72)

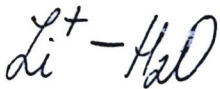
х. 1990, № 6

$\text{Na}^+ -$



$\text{H}_2\text{O},$

$\text{K}^+ - \text{H}_2\text{O}$



1989

2 Д95. Потенциал валентных колебаний гидратированного иона $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) / Бутырская Е. В., Шапошник В. А. / Оптика и спектроскопия. — 1989. — 67, № 4. — С. 800—804

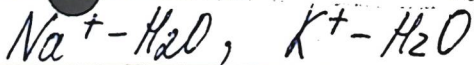
Исследованы валентные ($\text{M}^+ - \text{O}$ и $\text{O} - \text{H}$) колебания гидратированного иона $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). Потенциал каждого симметричного норм. колебания ($\text{M}^+ - \text{O}$ и $\text{O} - \text{H}$) выбран в виде потенциала Морзе, потенциал асимметричного $\text{O} - \text{H}$ колебания — в виде

$$u(x_3) = D_3 \left(1 - e^{-\alpha_3^2 x_3^2} \right),$$

а потенциал их взаимодействия — в виде полинома. Для решения колебательного уравнения Шрёдингера применен вариационно-итерационный подход и получено аналитич. выражение колебательного энергетич. спектра. Полученное выражение для энергии использовано при расчете параметров потенциала.

Резюме

М.А.
фр. 1990, № 21



LiOH^+

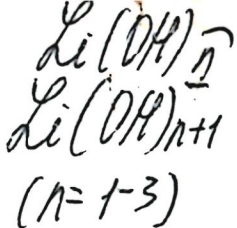
[DM. 31585]

1989

неэмпир.
расчетн.
потенц.
поверхн.

Текеряйкен А.А., Зю-
бик А.С., Чаркин О.П.,

Же. Морган. Жермис, 1989, 34, N5, 1091-1095.



1990

- 3 Д69. Неэмпирическое исследование закономерностей в строении и колебательных спектрах молекул $\text{M}(\text{OH})_n$ и ионов $\text{M}(\text{OH})_{n+1}^-$ гидроксидов элементов второго и третьего периодов / Погребная Т. П., Соломоник В. Г. // Молекул. структура.— Иваново, 1990.— С. 59—71

- В приближении ССП МО ЛКАО с использованием однотипных базисов проведены неэмпирич. расчеты геометрич. параметров, энергетич. стабильности, силовых постоянных и частот норм. колебаний для молекул и ионов гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_n$ и $\text{M}(\text{OH})_{n+1}^-$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Be}, \text{B}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}; n=1-3$). Расчеты выполнены по программам MOLECULE и GAUSSIAN-80 на ЭВМ EC-1050.

эм. пост.,
частоты
норм. колеб.
расчет

(45)

18

ср. 1991, №3

$O\text{LiH}_2$

1991

Nicolaides Cleanthes

A., Valtazanos Petros.

u. n. Chem. Phys. Lett. 1991.

176, N2.C. 239 - 241.

(see $O\text{BeH}_2$; III)

LizDK+

[OM-36614]

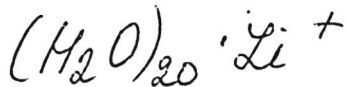
1991

Tamassy - Lenter, Szanis-
lo Z;

ab initio
pacem

Acta Phys. et Chim.

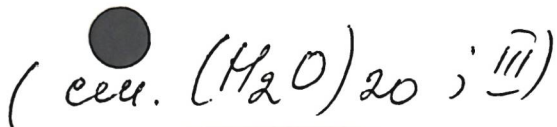
Debrec. 1991, 27, 61-65.



1992

Cioslowski J., Narayakka-
ra A.

meop. Int. J. Mod. Phys. B 1992,
pacrim 6 (23-24), 3687-93.



$Li^+ (Li_2O)/n$
 $n \leq 10$

1993

Brechignac C., Cahuzac P.,
et al.,

(Do) J. Chem. Phys. 1993, 99(9),
6848-55.

(all. $Li_{2n+1}O_n^+$;  I)

Li_3OH

1993

120: 227568m Ab initio theoretical calculation to study the formations, stable structures, and energies of Li_3OH and Na_3OH molecules. Sheu, Ming Jyh; Ho, Jia Jen (Dep. Chem., Natl. Taiwan Norm. Univ., Taipei, Taiwan). *Huaxue* 1993, 51(1), 1-10 (Ch). A theor. study was made of the formation of the Li_3OH mol. in the collision of Li_2 with LiOH . The assocn. reaction energy for this process is -49.92 kcal/mol. There are two stable structures (C_{2v} and C_{3v}) for the Li_3OH mol.; the C_{2v} structure was calcd. to be lower in energy. The difference between them is very small. The energy barrier for interconversion between these two structures was calcd. to be 9.89 kcal/mol; the transition state was also detd. A similar process was studied for formation of the Na_3OH mol. The results showed that for Na_3OH the C_{3v} structure was lower in energy; there was also an energy barrier for the conversion to C_{2v} .

структура,
стабильность,
теор. расчет

△
(H) Na_3OH

с. А. 1994, 120, ~18

$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

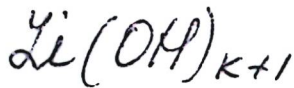
011 37590

1994

неоп. атом
структур,
терм. св-ва
 ΔH_0

C.A., 1994, 120,
N22

120: 280773a An extended basis set ab initio study of $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-6$. Feller, David; Glendening, Eric D.; Kendall, Rick A.; Peterson, Kirk A. (Mol. Sci. Res. Cent., Pacific Northwest Lab., Richland, WA 99352 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(7), 4981-97 (Eng). The structures, binding energies, and enthalpies of small mol. clusters incorporating a single lithium cation and up through six water mols. were detd. in calcns. with extended Gaussian basis sets by using Hartree-Fock and post-Hartree-Fock methods. The resulting properties were analyzed with respect to both basis-set completeness and degree of correlation recovery, including core-core and core-valence effects. Although the lithium-water interaction is largely electrostatic in nature, small basis sets, lacking in polarization and near-valence diffuse functions, drastically overestd. the strength of the bond (by 20 kcal/mol or more), and underestd. the $\text{Li}^+\cdots\text{O}$ distance by up to 0.1 Å. Their poor performance was attributable to inherent errors in describing the elec. moments and polarizability of water and to large basis-set-superposition errors. Thus, the accuracy with which the fundamental lithium-water interaction could be modeled was primarily dependent on the quality of the Gaussian basis set and not upon the level of correlation recovery. Basis-set enlargement and correlation effects both tended to reduce the strength of the $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ bond, but produced corrections of opposite sign for the $\text{Li}^+\cdots\text{O}$ bond length. Although correlation effects played a minor role in describing the lithium-water interaction, as the size of the cluster increased and the no. of waters involved in multiple hydrogen bonds grew, correlation recovery became significant.



1994

Sliznev V. V.,
Pogrebnya T. P. et al.

До, меор.
расчет

Koord. Khim. 1994,
20 (8-9), 641-7.

(см. $\text{LiAl}_{k+1}; \text{III}$).

(Om. 38 133)

1995



($n=1-4$)

Marek J. Woźniak,
Gilbert J. Nains et al.,

Intern. J. Quantum Chem.,
1995, 53, 49-56.

Theoretical st • udy ~~of~~

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ and $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-4$) complexes.

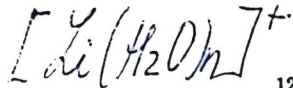
$\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$

1995

122: 274561e A systematic model potential for $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Wheatley, Richard J.; Hutson, Jeremy M. (Department Chemistry, University Durham, Durham, UK DH1 3LE). *Mol. Phys.* 1995, 84(5), 879-98 (Eng). A new model potential is constructed for $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$, based largely on ab initio calcns. of the monomer wavefunctions. The electrostatic energy is calcd. using distributed multipoles, the induction and dispersion energies are calcd. using damped multipole series, and the repulsion energy is assumed to be proportional to the charge d. overlap integral. The model potential has a shallower well than most previous potentials; the smaller well depth is in agreement with new high-level supermol. ab initio calcns. Spectroscopic data for $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ are not yet available, but will provide a rigorous test of the potential, so bound-state calcns. of intermol. vibration-rotation energy levels are performed in this work. The fundamental vibrational wave-nos. are found to be 357 cm^{-1} , 538 cm^{-1} and 532 cm^{-1} for the out-of-plane bend, in-plane bend and intermol. stretch vibrations, resp.

Di, meop.
pavem

C.A. 1995, 122, N 22



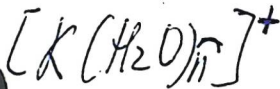
$$n = 1 \div 4$$

(теор. анализ)
 структура,
 тепловые
 и, электроф.
 и спектры

(H) 12

1995

122: 197574g Theoretical study of $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ and $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-4$) complexes. Wojcik, Marek J.; Mains, Gilbert J.; Devlin, J. Paul (Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, 30-060 Ingardena, Pol.). *Int. J. Quantum Chem.* 1995, 53(1), 49-56 (Eng). The geometries, successive binding energies, vibrational frequencies, and IR intensities are calcd. for the $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ and $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 1-4$) complexes. The basis sets used are 6-31G* and LANL1DZ (Los Alamos ECP+DZ) at the SCF and MP2 levels. There is an agreement for calcd. structures and frequencies between the MP2/6-31G* and MP2/LANL1DZ basis sets, which indicates that the latter can be used for calcns. of water complexes with heavier ions. Our results are in a reasonable agreement with available exptl. data and facilitate exptl. study of these complexes.



C. A. 1995, 122, N16

1996

 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$

$$n = 1 \div 6$$

структура,
ab initio расчет

129: 166412t Theoretical study of hydration cluster of Li atom. Kamimoto, Tetsuya; Hashimoto, Kenro (Computer Center, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan 192-03). *Front. Sci. Ser.* 1996, 16(Structures and Dynamics of Clusters), 563-572 (Eng), Universal Academy Press, Inc.. The structures and ionization potentials of $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$) clusters have been studied by ab initio MO method. The interior structure where Li atom is surrounded by four H_2O mols. in the primary shell and more in the secondary shell is found to be the stable structure for $n \geq 4$. The vertical ionization potentials (IPs) as functions of n decrease successively until $n = 4$ and become nearly const. for $n \geq 4$. In addn., the IPs for $n \geq 4$ are close to the bulk limit of the vertical detachment energies of $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. The SOMO electron d. of $n \geq 4$ clusters extends on and between hydrating H_2O mols. and become localized in the surface region of the clusters.

CA 1998, 129, 13



1996

$$x = 1-4$$

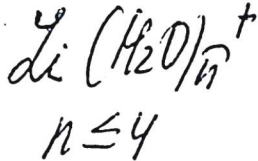
15 Б182. Неэмпирическое исследование гидратации иона лития. An ab initio investigation of lithium ion hydration / Pye Cory C., Rudolph Wolfram, Poirier Raymond A. // J. Phys. Chem. — 1996. — 100, № 2. — С. 601—605. — Англ. . Место хранения ГПНТБ

Неэмпирическим методом ССП в базисах от миним. до 6-311ГФ* с учетом поправки на суперпозицию базиса рассчитаны равновесная геометрия, колебательные частоты и энергетич. характеристики кластеров $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_x^+$, $x=1-4$. Обнаружено, что базис 6-31+ГФ* приводит к очень хорошим энергиям связи, а частота симметричного вал. кол. для $x=4$ согласуется с эксперим. значением даже в базисе 6-31ГФ*. Рассмотрены также системы с включением 4 и 8 молекул воды во вторую координационную сферу. Библ. 50.

В. Л.

равновесн.
геометр.
колебательн.
частоты,
энергет. харак.

Х. N 15, 1996.



ab initio
 pacem
 компьютер,
 Pi, Cma/cmh.

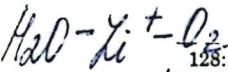
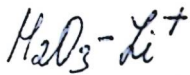
1996

124: 38157y An ab Initio Investigation of Lithium Ion Hydration. Pye, Cory C.; Rudolph, Wolfram; Poirier, Raymond A. (Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NF Can. A1B 3X7). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(2), 601-5 (Eng). The structures, frequencies, and interaction energies of small lithium-water clusters, $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n = 1-4$, were calcd. by ab initio Hartree-Fock theory with small- and medium-sized basis sets (STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G*(5d), 6-311G*). The interaction energies were cor. for basis set superposition error (BSSE) by Mayer's CHA/CE formalism. The CHA/CE/6-31+G*//HF/6-31+G* level gives an excellent description of the binding energy. The geometry and sym. stretch frequency for $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ of 248 cm^{-1} (255 cm^{-1} expt.) are well described

at the HF/6-31G* level. The choice of partition of the supermol. was demonstrated to be of minor importance ($\pm 4 \text{ kJ/mol}$). The binding energies were rationalized on crowding around the ion and a weakening Li-O interaction. The first ab initio calcn. (STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31+G*) of a full second-solvation sphere of a metal cation is presented ($[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+](\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4, 8$). The second solvation sphere of four water raises the frequency of the Li-O vibration by 18 cm^{-1} (7%).

C. A. 1996, 124, N4

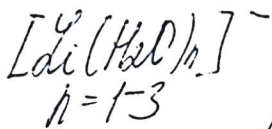
1007



ab initio
H₂O₃
H₂O
Li⁺

CA-1998,
128, N6

128: 66681r Proton and Li⁺ Cation Interactions with H₂O₃ and H₂O/O₂: Ab Initio Molecular Orbital Study. Fujii, Toshihiro; Yashiro, Miyoko; Tokiwa, Hiroaki (National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan 305). *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119(50), 12280-12284 (Eng), American Chemical Society. Ab initio MO calcns. at the QCISD(FULL)/DZ+P level of theory were carried out on the hydrogen trioxides H₂O₃ and H₂O/O₂ (O₂ is ³Σ_g⁻) and their Li⁺ ion and proton adducts to det. the binding energies (Li⁺ affinity and proton affinity) for H₂O₃-Li⁺ and H₂O-Li⁺-O₂. Calcns. include the thermochem. at 298 K and enthalpy corrections for comparison with exptl. values. The prediction for the binding energy of Li⁺ to H₂O₃ is 33.0 kcal/mol, which closely resembles that between Li⁺ and homologous mols. of water and H₂O₂. In the case of the H₂O-Li⁺-O₂ system, the process may be that a primary product of H₂OLi⁺ would then bind to oxygen (or O₂Li⁺ to water). Binding energies of H₂OLi⁺ or Li⁺ to O₂ are 8.6 or 5.2 kcal/mol, resp., which are smaller than those required for adduct formation under conventional exptl. conditions. The overall results suggest the validity of the authors' recent exptl. detections of Li⁺ ion attachment to hydrogen trioxide. But the detection of the H₂O-Li⁺-O₂ complex may not be possible.



1997

Hashimoto, Kuro; et al.,

ab initio
 racem
 crys. a,
 conf. str.

Chem. Phys. Lett. 1997,
266 (1, 2), 7-15.



Li₄OH

1997

24Б196. Неэмпирический расчет структуры и энергетических характеристик изомеров Li_4OH , Li_3NaOH и $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{OH}$. Ab initio calculations on the structures and energetics of Li_4OH , Li_3NaOH , and $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{OH}$ isomers / Lee Chou-Lin, Sheu Ming-Jyh, Shie Yi-Shiau, Wu Deng-Hwa, Ho Jia-Jen // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.] .— 1997.— 101, № 19.— С. 3607–3612.— Англ. Место хранения ГПНТБ России

Неэмпирическими методами ХФ, МП2 и МП4 с использованием базисов 6-31/ГФ* и 6-31+ГФ** исследованы Li_4OH (I), Li_3NaOH (II) и $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{OH}$ (III). Для комплексов I и II определены по пять равновесных структур, для III идентифицировано семь минимумов. Во всех трех системах глобальному минимуму отвечает структура симметрии C_{2v} с трехцентровым скелетом и мостиковым атомом водорода $\text{Li}-\text{H}-\text{Li}$. Показано, что все возможные пути диссоциации для I–III являются эндотермическими.

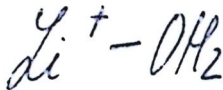
А. С.

М.П.

Ⓚ (11)

Х. 1997, № 24





1997

126: 122730d Collision-Induced Dissociation Measurements on $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-6$: The First Direct Measurement of the $\text{Li}^+ - \text{OH}_2$ Bond Energy. Rodgers, M. T.; Armentrout, P. B. (Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Phys. Chem. A* 1997, 101(7), 1238-1249 (Eng), American Chemical Society. Collision-induced dissocn. of $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-6$, with xenon (and with argon for $n = 1$) is studied as a function of kinetic energy using guided ion beam mass spectrometry. In all cases, the primary and lowest energy dissocn. channel obsd. is endothermic loss of one water mol. The cross section thresholds are interpreted to yield 0 and 298 K bond energies after accounting for the effects of multiple ion-mol. collisions, internal energy of the complexes, and dissocn. lifetimes. The exptl. bond energies detd. here are in good agreement with previous exptl. (high-pressure mass spectrometric, HPMS, measurements) and theor. results for all complexes. In the case of $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$, the value detd. here is actually the first direct measurement of the bond energy. This value lies somewhat below the value reported in the HPMS study which was extrapolated from data for larger clusters. Because the HPMS value has been used extensively to establish an abs. Li^+ affinity scale, this discrepancy is discussed in some detail.

Heptane
cyclo,
MCCCH

C.A. 1997, 126, N 9

1998

Li (H₂O)_n

n = 1-6, 8

128: 299882x Theoretical Study of Microscopic Solvation of Lithium in Water Clusters: Neutral and Cationic Li(H₂O)_n (n = 1-6 and 8). Hashimoto, Kenro; Kamimoto, Tetsuya (Computer Center, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan 192-03). *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120(15), 3560-3570 (Eng), American Chemical Society. The structure, stability, and electronic state of Li(H₂O)_n (n = 1-6 and 8) clusters have been investigated by an ab initio MO method, including electron correlation, and compared with those of their cations. The interior structure where the Li atom is surrounded by four H₂O mols. in the first shell and more in the second shell is found to be the most stable for both neutral and cationic n ≥ 4 clusters. The size dependence of the vertical ionization potentials of Li(H₂O)_n is in good agreement with the recent expt. It decreases successively until n = 4 and becomes nearly const. for n ≥ 4 being close to the bulk limit of vertical detachment energies of (H₂O)_n⁻. The excess electron is sepd. from Li and distributed outside the first-shell cavity in n ≥ 4 clusters. The electronic state of the clusters changes from a one-center at. state for n ≤ 3 to a two-center ionic state for n ≥ 4 with a gradual localization of the excess electron. Dangling hydrogens interacting with the excess electron play a role as actuators of the surface state.

структура,
стабильн.
моп.
расчет

C.A. 1998, 128, N24

Kozmickoz

O⁻ · LiH_n

1998

O⁻ · XH_n

X = Li, Be, B,
C, N, Al, F

ab initio

racem

cm³ / cm³

cm³ / cm³

C. A. 1999,

130: 130188f Structures and stabilities of complexes between the atomic oxygen radical anion and hydrides of the first period. Knak Jensen, S. J.; Csizmadia, I. G. (Dep. Chem., Aarhus Univ., Aarhus, DK-8000 Den.). *THEOCHEM* 1998, 455(1), 69-76 (Eng), Elsevier Science B.V.. Quantum mech. ab initio calcs. have been used to det. stable complexes formed between the at. oxygen radical anion, O⁻, and the first period hydrides, XH_n = LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, NH₃, H₂O, and HF. The calcs. were performed using second-order Moeller-Plesset approxns. with basis sets incorporating polarization and diffuse functions. In all, 29 stable complexes have been identified. The structures of these complexes suggest they should be grouped into six families which may be described in a compact way as: (O⁻, HXH_{n-1}), (HO⁻, HXH_{n-2}), (HOXH_{n-1})⁻, (H₂OXH_{n-2})⁻, (OXH_n)⁻, and (H₂O, XH_{n-2})⁻. The stability of the complexes, as measured by the change in std. free energy for the reaction XH_n + O⁻ → complex, is for all families a smooth function of the at. no. of X.

(+6)

130, W 10

[$\text{H}_2\text{O LiH}$]₂

129

129: 250423e Dihydrogen Bonding in Main Group Elements: An ab Initio Study. Kulkarni, Sudhir A. (Department of Chemistry, University of Pune, Pune, 411 007 India). *J. Phys. Chem. A* 1998, 102(39), 7704-7711 (Eng), American Chemical Society. The occurrence of dihydrogen bonds in the complexes and dimers of complexes involving the main group elements is systematically investigated. The complexes of LiH, BH₃, and AlH₃ with HF, H₂O, and NH₃ as well as dimers of these complexes are studied using ab initio calcns. at the MP2 level. The complexes having H-H bonding are obsd.; however, in most of the cases they are not min. on their PES. The [H₂OLiH]₂ has a compact C_{2h} structure with a large dimerization energy where the H-H bond exhibits features of a hydrogen bridge. The H-H bond energy in [BH₃HF]₂, [BH₃H₂O]₂, and [AlH₃H₂O]₂ is analogous to the conventional moderate or weak hydrogen bond. The bonding features of these complexes and their dimers are analyzed using electron d. topog. The structures of dimers are rationalized using mol. electrostatic potential maps. The decompn. anal. of interaction energies of dimers reveals the predominance of electrostatic contribution followed by charge transfer and polarization.

CMF-PA

Хелм гелм

Хелм обелм

ab initio
PA Wm

(13) 

C. A. 1998,

129,

N 19

Комплексы

C.A. 1998, 128, N23 1998

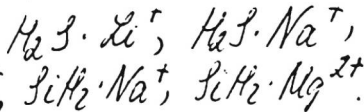
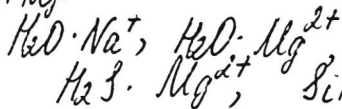
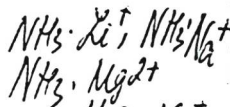


смп-ра
пог. см. ас.

(+11)

stronger bond with an alkali than to the alkali itself.

128: 286590a Structure and gas phase stability of complexes $L \dots M$, where $M = Li^+, Na^+,$ and Mg^{2+} , and $L = H_2O, H_2S, SiH_2, NH_3$, and their methyl derivatives. Remko, Milan; Sarissky, Marek (Department of Pharmaceutical Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia SK-832 32). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 282(3,4), 227-232 (Eng), Elsevier Science B.V.. Ab initio MO calcns. at the G2 (Gaussian-2) level of theory have been performed in order to det. the structures and gas phase energies of complexes formed by the Lewis bases NH_3, H_2O, H_2S, SiH_2 , and their Me derivs. with the cations Li^+, Na^+ , and Mg^{2+} . Calcd. interaction energies vary as $Mg^{2+} \gg Li^+ > Na^+$. The relative basicities of the bases studied depend on both the substituent and the character of cation. The gas-phase interaction energies computed by the G2, G2(MP2), and G1 (Gaussian-1) methods were comparable in accuracy. The binding energies computed by these three methods reach the targeted "chem." accuracy.



$\text{Li}^+ - \text{OH}_2$

DM-40603

2000

Ahmed M. El-Nahas[†]
and Kimihiko Hirao,

J. Phys. Chem. 2000,
A104, N1, 138-144.

Complexation of Li^+ and
 Cu^+ with HX ● $(\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH},$

SH, NH₂ and PH₂) Molecules
by B³LYP and CCSD(T)
Methods.

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

(DM. 40603)

2000

Ahmed M. El-Nahas[†]
and Kimihiko Hirao,

J. Phys. Chem. 2000,
A104, N1, 138-144.

Complexation
 Cu^+ with HX • of Li^+ and
($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$;

SH, NH₂ and PH₂ Molecules
by B³HYP and CCSD(T)
Methods

F: Lin(OH) $n-1$

P: 3

133:271948 Ionization energies of hyperlithiated and electronically segregated isomers of Lin(OH) $n-1$ ($n=2-5$) clusters. Tanaka, Hiromasa; Yokoyama, Keiichi;

Kudo, Hiroshi Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute Tokai-mura, Ibaraki 319-1195, Japan J. Chem. Phys., 113(5),

1821-1830 (English) 2000. D. functional theory (DFT) calcns. at the Becke three parameter hybrid functional with the Lee-Yang-Parr nonlocal correlation functional (B3LYP)/6-311+G(d,p) level are performed to study the stability and structures of lithium-excess lithium hydroxide clusters Lin(OH) $n-1$ ($n=2-5$). These small clusters are stable toward the dissocn. to liberate one lithium atom and each of the clusters has structural isomers differing in the stability. The result of calcns. implies that the most stable isomer of the

2000

clusters with $n=2$ and 3 have a "hyperlithiated" electronic structure, in which the excess electron fully delocalizes over all of the lithium atoms in the cluster, while the most stable isomer of the clusters with $n=4$ and 5 in which the excess electron localizes on

a specific site has a "segregated" electronic structure composed of the metallic and ionic parts.

Vertical ionization energies of the isomers of these clusters calcd. by ab initio MO theory at the coupled cluster singles and doubles calcn. including a perturbational est. of the triples excitations [CCSD(T)] and second-order perturbation theory Moller-Plesset (MP2)/6-311+G(d,p) levels depend on the structure; e.g., around 5 eV for the planar isomers, approx. 4.2 eV for the "Li-tail" isomers with one terminal lithium atom, and 3.5 eV or less for the other isomers. The structure dependence of ionization energies reflects a feature of the singly occupied MO (SOMO) which accommodates the excess electron.

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$

2000

133: 9329m Electron-hydrogen bonds and OH harmonic frequency shifts in water cluster complexes with a group 1 metal atom, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M}=\text{Li}$ and Na). Tsurusawa, Takeshi; Iwata, Suehiro

(Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi, Japan 444-8585). *J. Chem. Phys.* 2000, 112(13), 5705-5710 (Eng), American Institute of Physics. The harmonic vibrational frequencies for $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M}=\text{Li}$ and Na) are calcd. with ab initio MO (MO) methods. Three types of isomers, surface, quasivalence and semi-internal, exhibit the characteristic frequency shifts $\Delta\nu_{\text{OH}}$. The calcd. spectral patterns are related to the geometric conformations around the localized electron $\{e\}$ in the cluster. The downward shifts of OH frequencies are strongly correlated with the lengthening of OH bond distances, as is well known in the hydrogen bonds. The magnitude of the downward shift is as large as that for the

Li , meop.
(racem)

①

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$



C-A. 2000, 133, N1

hydrogen bond. The correlation of the shifts with the distance between the center of the electron {e} and the hydrogen atom reveals two types of interaction schemes. The characteristics of the structural unit OH-{e}HO in $M(H_2O)_n$ and its OH modes are common with those found in water anion clusters. The interaction between the localized electron and OH bonds can be called an electron-hydrogen bond.

QM 40 779

2001

F: Lin(OH)_{n-1}

P: 3

134:287321 **Structure and energetics of Lin(OH)_{n-1} (n=2-5) clusters deduced from photoionization efficiency curves.** Tanaka, Hiromasa; Yokoyama, Keiichi; Kudo, Hiroshi. Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki, Japan. J. Chem. Phys. (2001), 114(1), 152-159. in English.

Ionization efficiency curves (IECs) were measured for Lin(OH)_{n-1} (n = 2-5) clusters generated by reactions of laser-ablated Li metal with H₂O vapor, using photoionization time-of-flight mass spectrometry. The measured IECs are well-reproduced with a simulation involving Franck-Condon factors, enabling to identify the global-min. structure of the clusters predicted in the

authors' theor. study [Tanaka [et al.], J. Chem. Phys. 113, 1821(2000)]. Hyperlithiated structures (HLS), in which an excess electron is delocalized, are identified for the cluster with $n = 2$ and 3, while electron-localized or segregated structure (ELS) are for those with $n = 3-5$. Adiabatic ionization energies were detd. as 4.053 ± 0.003 eV for HLS of Li_2OH , 3.687 ± 0.003 eV for HLS of $\text{Li}_3(\text{OH})_2$, 4.133 ± 0.003 eV for ELS of $\text{Li}_3(\text{OH})_2$, and 3.418 ± 0.009 eV for ELS of $\text{Li}_4(\text{OH})_3$. The ionization energy of $\text{Li}_5(\text{OH})_4$ was detd. as 3.60 ± 0.11 eV by a linear extrapolation of IEC. For $\text{Li}_3(\text{OH})_2$, the energetics of two lowest-energy isomers is discussed based on the obsd. abundance ratio.