

Li-F

H3, H4, Li F + F (номеры. поверхн.) 1968

Karples M., 11 10 $\bar{x}$ 5046

Proc. Int. Sch. Phys. "Enrico Fermi,"
1968 (Pub. 1970), № 44, 320-48 (англ.)

Potential-energy surfaces.

Ex-5046-x

10 W



CA, 1970, 23, № 6, 805-89

LiF·HF

LiF·Li₂

LiF·H₂

кб.-мед.

расчет

Kollman P. A., et al.

J. Amer. Chem. Soc.,

1970, 92, n 5, 1142

[Cu. (LiF)₂]_{III}

OF, LiOF (Vi) ^{10 11} X 6819 1971
Andrews L., Raymond J. I.,
J. Chem. Phys., 1971, 55, N7, 3078-86
(anal.)

Matrix infrared spectrum of OF
and detection of LiOF.

10 7 (D)

CA, 1971, 75, N20, 124692v

Li₂, LiF, Li₂F (D₀) 7836 1973

Pearson P.K., Hunt W.J., Bender Ch. F.,
Schaefer H.F.

J. Chem. Phys., 1973, 58, N12, 5358-5363 (aur)

III. Simplest halogen atom plus alkali
dimer potential surface $F + Li_2 \rightarrow LiF + Li$

PH Xerox, 1973

225751



10 (9)

2^{am}. и 3^{am}. .nos - noc X A-31041974
 Li_2F и LiHF (кв. мех. facem).

Balint-Kurti G. G., Karplus M.
Orbital Theor. Mol. Solids, 1974,
250-310.

Atoms in molecules.

C. A. 1975, 83, 102311.

10

(+)

51203.8859
Ch, TC, MGU

неопубликованно
40392

1975

$H_2O-Li-F$ (компл.) 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 $H_2O-Li-F$ complex.

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

(англ.) 0500 г.ч.к

480 486

ВИНИТИ

LiF⁻ (Auer) X-9805-1976
LiF (Ae⁻)

Jordan K.D., Luken W.,

J. Chem. Phys., 1976, 64, N7, 2760-2766
(Auer)

Theoretical study of the binding
of an electron to a molecular
dipole: LiF⁻

Pub. 413, 1976, 32159

10

(40)

LiF-H

ammuck 5344

1977

nomelley,
nobelxii.

88: 158789r Potential energy surfaces for simple chemical reactions: application of valence-bond techniques to the lithium + hydrogen fluoride $\rightarrow$ lithium fluoride + hydrogen reaction. Balint-Kurti, Gabriel G.; Yardley, Robert N. (Sch. Chem., Bristol Univ., Bristol, Engl.). *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1977, 62(Potential Energy Surf.), 77-91 (Eng). The potential energy surface of the reaction $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ was detd. by ab initio multi-structure valence-bond calcn. Results for both linear and nonlinear nuclear geometries are presented. The ab initio valence-bond results were improved by correcting for at. errors using the orthogonalized Moffitt method. The double-zeta orbital basis set used was augmented by extra orbitals. The 2 methods gave the endoergicity of the reaction, ignoring zero-point vibrational energies, as 5.8 and 2.5 kcal/mol, resp. Potential surfaces for excited electronic states were also calcd. The relation of the ground state potential surface to the reactive cross section, and its variation with energy, is discussed. The ground and excited state potential surfaces are compared with previous models and a mechanism for the formation of alkali metal ions in hyperthermal alkali metal atom - H halide collisions is proposed.

C.A., 1978, 88, N22

077.5346
138-68
D421

MM. 5880 BX - 1035 1977
Do. ΔH_f (Li_2 , $LiBeH$, $LiBH_2$, $LiCH_3$, $LiNH_2$, $LiOH$,
 LiF , $HBeLi$, HBe_2H , $HBeBH_2$, $HBeCH_3$, $HBeCH_3$,
 $HBeNH_2$, $HBeOH$, $HBeF$, Be_2 , $BeBH$, $BeCH_2$,
 $BeNH$, BeO)
reac. comp. (Li_2H_2 , $LiHBeH$, LiH_2BH_2 , BeH_2LiH ,
 Be_2H_3 , $BeH \cdot BH_2$, $HLiNH_3$, $HBeH_2H_3$, $HLiOH_2$,
 $HBeHOH_2$, $HLiFH$, $HBeHFFH$)
Pill J.D., Schleyer P.v.R., Binkley J.S.,
Pople J.A., J. Amer. Chem. Soc., 1977,
99, 19, 6159-6173 (a.u.)
FO, 11

LiHF₂

osmuck 5634

1974

Ludman C.F., et al.

enactp

J. Chem. Soc. Faraday

Adp

Trans. II, 1974, 73,

1003 - 1014

Li H. FH

Number 5880

1947

микроанализ
структуры и
термическая разлага-
емость

Dill James D. et al
J. Amer. Chem. Soc.,
1947, 69, N19, 6159-6173
(англ.)

all Li H - 11

$Y_{in} F_n$

number 5842

1977

Rupp Martin et al

Theor. Chim Acta 1977,
46(2), 117-27 (Eng)

no. max.
passed
max.
max.



coll. $Y_{in} H_n - III$

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

1977

(parent
cf. m.)

Simons J.

BX-1438.

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

Theoretical studies of negative
 molecular ions.

prepub., 1978, 9.9.72

10

(p)

$(LiF)_n$

1978

88: 129766a A mass spectrometric study of the fragmentation of the lithium fluoride vapor system. Grimley, R. T.; Forsman, J. A.; Grindstaff, Q. G. (Dep. Chem., Purdue Univ., West Lafayette, Indiana). *J. Phys. Chem.* 1978, 82(6), 632-9

(Eng). The angular no. distributions of species effusing through a cylindrical orifice were used to investigate the fragmentation processes which occur in the ion source of a mass spectrometer. The LiF vapor system has been studied in the temp. range 785-825 °C. The monomer, dimer, and trimer were identified as the neutral vapor species, and the fragmentation processes assocd. with the electron bombardment of each of these species were identified. The approx. contribution of each of the neutral species to the fragment ions was detd.

Maceenay

C.A., 1978, 82, N18

$\text{LiF}, \text{NaF}, \text{BeO}, \text{MgO}$ } (param. c.s.n.) 1978
 LiF^- , NaF^- , BeO^- , MgO^- } $\text{Ar} (\text{NaF}, \text{MgO})$
Jordan K.D., Seeger R.

Chem. Phys. Lett., 1978, 54, n2,
320-326 (arcco.)

Ab initio study of the ground
state anions of LiF , NaF , BeO and
 MgO .

BX-1335

J. Phys. Chem., 1978, 155 22. 40 (9)

$(LiF)_n$
 $(CaF_2)_n$
 $(PdCl_2)_n$

структ.
Li

⊕2 ☒
2-1979, N8

8 Б182. Структура и частоты колебаний ионных кла-
стеров. Martin T. P. The structure and vibrational
frequencies of ionic clusters. «J. Chem. Phys.», 1978, 69,
№ 5, 2036—2042 (англ.)

1978

Проведена теор. оценка структуры стабильных ма-
лых ионных кластеров состава $(MX)_n$ и $(MX_2)_n$ (M —
металл, X — галоген). Расчет основан на минимизации
полной энергии кластера, включающей пять компонен-
тов (кулоновское взаимодействие между ионами, оттал-
кивание на малых расстояниях, ион-дипольное взаимо-
действие, диполь-дипольное взаимодействие и собст-
венная энергия диполей). Приведены схемы различных
равновесных конфигураций кластеров $(MX)_n$ с $n =$
 $= 2—12$, к-рые включают как фрагменты обычной кубич.
решетки и решетки вюрцита, так и слои, содержащие
циклы из 6 и 8 атомов, причем в ряде случаев наибо-
лее стабильными являются конфигурации кластеров,
отличающиеся от структуры макрокрист. решетки. Час-
отное распределение плотности состояний сравнитель-
но мало зависит от размера кластера и в значит. степе-
ни определяется его конфигурацией — для нестабильных
структур характерна высокая плотность колебательных
состояний при низких частотах. Проведено отнесение

полос в ИК-спектрах кластеров LiF в матрице Ar («Phys. Rev.», 1977, B15, 4011) к колебаниям мономера LiF , димеров с ромбич. конфигурацией, шестичленного тримера и кубич. тетрамера. Кластеры CaF_2 ($n=2-6$) имеют значительно больше стабильных конфигураций, к-рые часто характеризуются низкой симметрией, что указывает на легкость образования аморфных структур. Самые высокочастотные полосы относятся к колебаниям периферийных монодентатных ионов F , а далее следуют антифазные смещения ионов Ca^{2+} и F в циклич. структурах. Экспериментально измерен ИК-спектр кластеров PdCl_2 в матрице Ar . Малое число колебательных полос свидетельствует о высокой симметрии кластера [преимущественно состава $(\text{PdCl}_2)_6$]. Сопоставление с расчетными данными показывает, что большая часть кластеров имеет форму сферич. оболочки с симметрией O_h . Для этой структуры характерны полосы поглощения $\sim 330, 200$ и 130 см^{-1} . Присутствующие в эксперим. спектре полосы в области $470-480 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, относятся к колебаниям другого кластера, содержащего 4 периферийных атома Cl .

Е. И. Визен

Li + FH

номер 6458

1978

Zeiri y; Shapiro M.

кв. м.к.

факт

нотенс-дег.

ноб-ен

Chem. Phys. 1978

31, 217-237

Semi-empirical potential
surfaces for. ● ...

Li + HF }
Li + HCl }

расчет
пов. потенц.
энергии
(в скрещен.
пучках)

X. 1981 и 9

9 B795. Исследование динамики реакции $\text{Li} + \text{HF}$, HCl методом скрещенных молекулярных пучков. Becker Christopher H., Casavecchia Piergiorgio, Tiedemann Peter W., Valentini James J., Lee Yuan T. Study of the reaction dynamics of $\text{Li} + \text{HF}$, HCl by the crossed molecular beams method. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 6, 2833—2850 (англ.)

1980

В целях установления корреляции между неэмпирич. расчетами поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и реальными св-вами реагирующей системы предпринято исследование в скрещенных молек. пучках р-ций $\text{Li} + \text{HX} \rightarrow \text{LiX} + \text{H}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) в области энергий взаимодействия от 2 до 9 ккал/моль. Сверхзвуковой пучок атомов Li образовывался примесью Li к благородному газу с парциальными давл. 27 и 1200 мм соотв. при т-ре сопла 1150° . Сопло диам. 0,08 мм обеспечивало расходимость пучка $2,3^\circ$, что давало в зоне рассеяния пучок шириной 3 мм. Источником сверхзвукового пучка HX служила никелевая печь с соплом при т-ре 380° . Кол-во димеров в пучке не превышало 1%. Сопло диам. 0,08 мм давало пучок с угловой расходимостью $\sim 3,5^\circ$ и в зоне взаимодействия ширина пучка составляла 3 мм. Давл. торможения составляло 740 и 800 мм для

HF и HCl соотв. Детектирование угловых распределений упруго рассеянных атомов Li и продуктов взаимодействия осуществлялось масс-спектрометром, размещенными в сверхвакуумной камере с периодич. проверкой долговременного дрейфа интенсивностей пучков. Для время-пролетных измерений использованы две методики — по времени пролета и кросс-корреляц. метод — в зависимости от достигаемого отношения сигнал/шум. Получены карты распределения скоростей и продуктов рассеяния. Сечение образования LiF составляло 0,8 и 0,94 Å при $E=3,0$ и 8,7 ккал/моль соотв. Угловые распределения LiF не полностью симметричны и преобладает рассеяние вперед, к-рое становится еще более преобладающим при повышении энергии взаимодействия. Поступательная энергия продуктов составляет ~55% полной энергии системы. Сечение р-ции Li+HCl составляет 27 и 42 Å² для энергий взаимодействия 2,9 и 9,2 ккал/моль. Анализ угловых и энергетич. распределений показал, что в системе центра масс продукты рассеиваются в переднюю полусферу. Поступательная энергия продуктов составляет 70% от полной энергии системы. Из анализа упругого рассеяния получена аналитич. форма эффективного потенциала (функция Морзе, сшитая с потенциалом Ван-дер-Ваальса).

Определены параметры потенциалов для рассеяния на HF(HCl), к-рые предсказывают потенциальную яму глубиной 0,46 (0,32) ккал/моль при $R_m=4,34(4,7)$ Å соотв. Р-ция Li с HF протекает через долгоживущий промежут. комплекс, причем этой р-ции отвечает ППЭ с энергетич. барьером в долине продуктов Л. Ю. Русин.

ommu 11238 1980

LiFH

H₂F

номен.

нобел.

кв. аек. факт

~ (41) ☒

C.A. 1981, 94 N 16.

V 94: 127691x Analytical potentials for triatomic molecules.
 VII. Application to repulsive surfaces. Carter, S.; Murrell, J. N. (Sch. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, Engl. BN1 9QJ). *Mol. Phys.* 1980, 41(3), 567-81 (Eng). Potential energy functions were calcd. for the ground state surfaces of LiFH and H₂F by fitting ab initio data for the diat. fragments. Std. deviations of ~7 kJ/mol were obtained for both surfaces. A stable linear H bonded LiFH complex is predicted with an energy 11.5 kJ/mol below the Li + HF dissocn. limit. For H₂F, the surface is 2-valued with a line of intersections in the space of C_{2v} structures. The correct saddle point behavior for both the sym. and a-sym. exchange reactions were reproduced.

LiFH

оттиски 11238

1980

H₂F

8 Д71. Аналитические потенциалы для трехатомных молекул. VII. Приложение к поверхностям отталкивания. Analytical potentials for triatomic molecules. VII. Application to repulsive surfaces. Carter S., Murrell J. N. «Mol. Phys.», 1980, 41, № 3, 567—581 (англ.)

исслед.
поверхности
вект. связей

Метод аналитич. представления поверхностей потенц. энергии, развитый в предыдущих работах авторов (ч. VI Carter S., Murrell J. N. «Mol. Phys.», 1979, 37, 1885), применен к описанию отталкивательных поверхностей для основных электронных состояний L; H и H₂F. В качестве исходных данных использованы результаты неэмпирич. расчетов для отдельных точек поверхности, аппроксимация которых проведена с помощью метода наименьших квадратов. Стандартное отклонение для обеих молекул составило ~7 кДж/моль. Показано, что для LiFH существует стабильный линейный комплекс с водородной связью, имеющий энергию на 11,5 кДж/моль ниже диссоционного предела Li+ + HF. Найдено, что поверхность основного состояния для H₂F является двулистной, причем линия пересе-

(41) 

ф. 1981/18

чения отсекает структурам симметрии C_{2v} . Детально
обсуждено поведение поверхностей потенц. энергии
вблизи седловой точки. Е. А. Ж.

$(H + LiF \rightarrow HF + Li)$ [ommua 10326] 1980

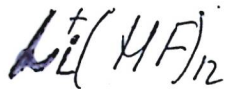
Orel A.E.; et al.

номенклатура
энергии
поверхностных
состояний

J. Chem. Phys., 1980, 73,
(1), 241-246.

1980-1981

Classical model for laser-induced
nonadiabatic collision processes.



$n = 1, 2.$

1981

Friedemann R.,
et al.

Zh. Strukt. Khim.

neop.
pauv.

1981, 22 (2), 52-56.

(see $\text{Li}^+(\text{NH}_3)_n$; III)

LiF⁻

Spuck 13040

1981

/ 95: 194557s $2\Sigma^+$ and 2Π states of lithium fluoride(-). Hazi, A. U. (Lawrence Livermore Natl. Lab., Univ. California, Livermore, CA 94550 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(9), 4586-91 (Eng). Large and diffuse mol. orbital basis sets were used to study the electronic states of LiF⁻ arising from the Li + F⁻ asymptotes. The $2\Sigma^+$ ground state is bound relative to LiF($X^1\Sigma^+$) by 0.33 eV, in agreement with previous calcns. The excited $2\Sigma^+$ and 2Π states, which arise from the Li($2P$) + F($1S$) asymptote, also remain bound relative to the ground state of LiF as the internuclear distance decreases from 20 to $5a_0$; however, the corresponding 6σ and 2π orbitals change drastically from a $2p$ orbital localized on the Li atom to very diffuse "dipole" states. At $R = 2.988a_0$, the $2^2\Sigma^+$ state of LiF⁻ has a binding energy of at least 4.2 meV relative to the neutral mol. No evidence is found of shape resonances in the electron-scattering continuum of LiF($X^1\Sigma^+$), in contrast to previous results obtained with limited basis sets.

meop. pacrem

C.A. 1981, 95, 122.

LiFH

[Am. 24730]

9 ?
1

функц. и
потенци-
альной

Murrell J. N., Carter S.,
et al.,

School of Chemistry
and Molecular Sciences
The University of Sussex.

Molecular potential energy
functions.

$(\text{LiF})_n$ Lommuca 12731 | 1981.

кванты (кванты). Murrell J. N.; et al.

кв. эк. Mol. Phys., 1981, 42,
факты
энергии
классов (4), 747 - 755.

Many-body contributions to the
intermolecular potential in
alkali halide crystals and clusters.

XFHF X'^+ OM. 12924 1981

$X, X' = H,$
Li, CH_3 F

neopem.
pavem

' 95: 210023x' Effect of substituents on the structure of reaction complexes. Pross, Addy; Radom, Leo (Res. Sch. Chem., Australian Natl. Univ., Canberra, 2600 Australia). J. Am. Chem. Soc. 1981, 103(20), 6049-53 (Eng). Ab initio MO calcns. with the 4-31G basis set were used to examine the structures and stabilities of a set of model H-bonded complexes, XFHF X'^+ , with $X, X' = H, Li, Me,$ and F. The results indicate that in all cases the structure of the complex resembles the structure of the more stable of the two possible ion-mol. pairs ($XF + HF X'^+$ and $XFH^+ + FX'$) from which the complex may be formed. However, the results do not support a differential analog of this principle, i.e. stabilization of one set of reactants, e.g., $XF + HF X'^+$, does not necessarily result in increasing resemblance of the complex structure to these reactants. Extension of these conclusions to the question of transition-state structure suggests that while the Hammond postulate is likely to be of wide applicability, its differential analog may not necessarily be valid in all cases. These results are interpreted in terms of both valence bond and potential-energy surface models.

C.A. 1981, 95, ~24

1981

$$\left. \begin{array}{l} \text{HF} \dots \text{LiH} \\ \text{LiF} \dots \text{LiH} \end{array} \right\}$$

$\text{H}_2\text{N} \dots \text{LiF}$ / 94:197948k Study of chemical bonding. (1). Lithium bonding. Peng, Zhou-Ren; Han, Ying-Jian (Lanchow Univ., Lanchow, Peop. Rep. China). *Lan-chou Ta Hsueh Hsueh Pao, Tzu Jan K'o Hsueh Pan* 1981, (1), 95-102 (Ch). Quantum-mech. calcs. (mainly by the CNDO/2 method) were done on Li bonds (analogous to H-bonds) in mol. complexes such as $\text{HF} \dots \text{LiH}$, $\text{LiF} \dots \text{LiF}$, $\text{H}_2\text{N} \dots \text{LiF}$, and $\text{C}_2\text{H}_4 \dots \text{LiF}$. Ests. were made of the $-\text{Li} \dots \text{A}-$ bond energies. Comparisons are made with corresponding H-bonded systems.

kb. med.
factor,
H. chg.

(+2)✓



C.A. 1981, 24, N24

LiFH

Оттиск 11789

1981

2 Д323. Изучение системы LiFH в рамках классической механики. A classical mechanical study of the LiFH system. Zeiri Y., Shapiro M., Pollak E. «Chem. Phys.», 1981, 60, № 2, 239—247 (англ.)

На основе полуэмпирич. поверхности потенц. энергии системы LiFH в классич. приближении проведен расчет распределения энергии для реакции $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$. В согласии с эксперим. данными найдено, что ~43% энергии переходит во вращательные и колебательные моды продукта (LiF). При этом 33% приходится на вращение и 10% — на колебания. Прослежена зависимость вероятности реакции от прицельного параметра, а также рассчитано полное сечение реакции ($2,46 \text{ \AA}^2$) при трансляционной энергии 0,65 эВ, которое согласуется с эксперим. сечениями 0,8 и $0,94 \text{ \AA}^2$, найденными при трансляционных энергиях 0,13 и 0,38 эВ соответственно. Сравнение результатов, полученных для системы LiFH в квазиклассич. приближении, с результатами квантовых расчетов коллинеарной реакции указывает на применимость классич. подхода к данной задаче.

А. И. Дементьев

расчет
распре-
деления

ср. 1982, 18, №2.

Ommuck 15940

1982

Li + HF

поверхн.
потенц.
энергии

Alvarino J.M., Casa-
Vecchia P., et al.,

J. Chem. Phys. 1982,
77, N 12, 6341-6342.

$(\text{LiF})_n$

$n=2, 3, 4, 8$

геометрия,
структура,
ЭО



X. 1982, 19, N 16.

Отмисек 13798

1982

А) 16 Б25. Кластеры LiF в поляризационной модели. David Carl W. LiF clusters in the polarization model. «J. Mol. Struct.», 1982, 87, № 2, Suppl.: «Theor. chem», 4, № 2, 219—220. (англ.)

В рамках поляризац. модели рассчитаны относительная стабильность и геометрич. параметры кластеров $(\text{LiF})_n$, где $n=2, 3, 4$ и 8. Данные расчетов в поляризац. модели во многих отношениях имитируют результаты аналогичных неэмпирич. расчетов. Длина связи Li—F в циклич. тримере составила 1,58 (неэмпирич. значение 1,687) А. Энергия димеризации LiF по отношению к 2 изолированным молекулам —41,5 ккал/моль, отличается от неэмпирич. значения —76,1 ккал/моль. Расстояние Li—F в димере 1,58 (1,71) А. Циклич. тетрамер $(\text{LiF})_4$ релаксирует из начальной структуры типа NaCl в плоскую циклич. структуру с нулевым дипольным моментом. Длина связи Li—F в тетрамере и октамере одинакова и составляет 1,68 А. Все исследованные структуры $(\text{LiF})_n$ найдены существенно неполярными. И. А. Тополь

$(\text{LiF})_4, (\text{LiF})_8$

$(\text{LiF})_n$ $(\text{LiF})_2$ (Immucl 13798/982)

$n = 2, 3, 4, 8$

96: 205742x Lithium fluoride clusters in the polarization model. David, Carl W. (Dep. Chem., Univ. Connecticut, Storrs, CT 06268 USA). *THEOCHEM* 1982, 4(2), 219-20 (Eng). The polarization model (F. H. Stillinger and C. W. David, 1978) is applied to study the min. energy structures of $(\text{LiF})_n$ clusters with $n = 2, 3, 4$, and 8. In these calcs., there is no $K(r)$ or $L(r)$ function for Li^+ and the polarization energy of LiF (-185

kcal/mol) is adjusted to fit the value of Brumer and M. Karplus, (1973). The calcd. energies for various structures do not support the polarization model view of LiF .

meopem.
pacem

(+3)

● $(\text{LiF})_3, (\text{LiF})_4,$
 $(\text{LiF})_8$
C. A. 1982, 96, N24.

(LiF)_n Jordan Kenneth D., 1982
Kurtz Henry A.
Metal Bond. and Interac-
tion, High Temp. Syst. Emp-
basis Alkali Metals.
Sym. 181st Meet. Amer.
Chem. Soc., Atlanta, Ga,
March 31-● Apr. 3, 1981. Washing-
ton, D. C., 1982, 377-393. (see Li...OH₂; III)

1982

 $(LiF_k)_2$

23 Б30. Энергии газофазного комплексообразования анионов MF_{k+1}^- , катионов MLi_{k+1}^+ и их солей $MLi_{k+1}^+ \cdot MF_{k+1}^-$ по данным квантовохимических расчетов. Клименко Н. М., Закжевский В. Г., Чаркин О. П. «Координац. химия», 1982, 8, № 7, 903—912

расчет геометр.
структ., E

⊗
(f20)

Выполнены хартри-фоковские расчеты равновесной геометрии и энергий комплексообразования ряда «сверхгалогидных» анионов MF_{k+1}^- , обладающих большим сродством к электрону, димеров $(MF_k)_2$, солей $LiMF_{k+1}$ и $NaMF_{k+1}$ ($M = Li, Na, Be, Mg, B$ и Al), а также «сверхщел.» катионов ML_{k+1}^+ и MNa_{k+1}^+ ($M = F, O$ и N), обладающих низкими потенциалами ионизации. Результаты расчетов удовлетворительно соответствуют эксперим. данным. В приближении МПДП выполнены расчеты структурных и энергетич.

X. 1982, 19, N 23

характеристик ряда гипотетич. комплексных молекул типа $ML_{k+1}^+ \cdot MF_{k+1}^-$, $ML_{k+1}^+ \cdot MH_{k+1}^-$ и др., состоящих из катионов FLi_2^+ , OLi_3^+ , MLi_4^+ , BLi_4^+ , $BeLi_3^+$, Li_3^+ и анионов BeH_3^- , BeF_3^- , BH_4^- , BF_4^- , NO_3^- , LiF_2^- и др., а также «квазигипервалентных» молекул FLi_3 , OLi_4 , NLi_5 , BLi_5 и $BeLi_4$. С помощью расчетов предсказана возможность существования последних двух классов молекул.

Автореферат



Ommuck 15849

1982

MFli

Smith S., Chandrasekhar J.,
et al.,

neopem.
pacem
cmprks.

J. Phys. Chem., 1982, 86,
N 17, 3308 - 3318.



[Ommuck 15849]

1982.

MFli

Smith S., Chandrasekhar J.,
et al.,

meper.
pacer
copyk.

J. Phys. Chem., 1982, 86,
N17, 3308-3318.



Li⁺ C MF

1983

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

расчёт
модели,
свёрхтон.

J. Phys. Chem., 1983,
87, N1, 73-78.

(сер. Li⁺ C NH₃; III)

$\text{Li}^+ \dots (\text{HF})_2$

Om. 16818

1983

98: 78484d Influence of local electric fields on the properties and reactivity of hydrogen bonds. Complexes between molecular hydrogen fluoride and molecular hydrogen chloride and M ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$). Hobza, Pavel; Hofmann, Hans Jörg; Zahradnik, Rudolf (Inst. Hyg. Epidemiol., 100 42 Prague, 10 Czech.). *J. Phys. Chem.* 1983, 87(4), 573-8 (Eng). The influence of local elec. fields, created by Li^+ , Na^+ , and Mg^{2+} on H bonds in $(\text{HX})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) was studied by means of the ab initio SCF method with the 3-21G basis set. For a selected structure of $\text{Li}^+ \dots (\text{HF})_2$ the reliability of the basis set was confirmed by calcns. with the 6-31G* basis. Three geometrical models of the $(\text{HX})_2 \dots \text{M}$ complexes were investigated. The distance $\text{M} \dots (\text{HX})_2$ was kept const.; all other internal degrees of freedom were optimized. Completely optimized structures are not important for biol. purposes. The geometry and energy characteristics show that the H bond becomes weaker if cations are located perpendicularly to the X-X line and that it is unchanged or stronger if cations are located on the X-X line. Thus, it appears that the changes of the H-bond stability may be important in biol. processes.

neopem.
pacer

42

C. A. 1983, 98, N10.

● $\text{Na}^+ \dots (\text{HF})_2$
 $\text{Mg}^+ \dots (\text{HF})_2$

LiF:H₂O

[Dm. 17276]

1983

Kulkarni G.V., Rao C.N.R.,

Структ.
набавк,
Энергия
06.834

J. Mol. Struct., 1983,
100, 531-537.

LiFH

1983

7 Д56. Аппроксимация пологой поверхности потенциальной энергии реагирующих систем. A smooth potential energy fit for reactive systems. L a g a n a A., G a r c i a E. «J. Mol. Struct.», 1984, 107, Suppl.: «Theor. chem», 16: Theor. Chem. 1983. Proc. XIY Congr. Theor. Chem. Latin Expression, Louvain-la-Neuve, 30 May — 2 June, 1983, 91—94 (англ.)

Кратко описана методика аппроксимации рассчитанных неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО потенц. поверхностей, заключающаяся в использовании различных полиномов для различных участков и раздельном рассмотрении двух- и трехчастичных взаимодействий. В качестве примера рассмотрена система LiFH.

Резюме

потенц.
поверхн.

ср. 1984, 18, № 7

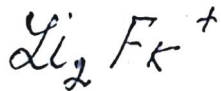
LiF_{k+1}^-

1983

Ožerova V. M., Sotomonič V. G., et al.

Vi, meop. Zh. Strukt. Khim. 1983,
pocrii. 24(2), 164-6.

(cyl. LiAX_k^+ ; III)



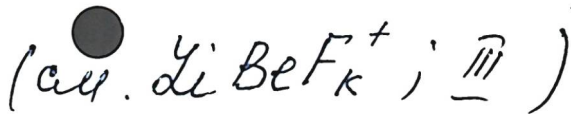
$$k = 1 \div 3$$

потенц.
поверхн.,
теорет.
расчёты.

1983

Ozerova V. M., Solo-
monik V. G.

Zh. Neorg. Khim. 1983,
28 (10), 2477-81.



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

$\text{Li}^+ \text{F}-\text{H}$

1983

4 Д68. Спектроскопические постоянные молекулы HF в поле ионов Li^+ , Na^+ , Be^{2+} и Mg^{2+} . Пинчук В. М. «Координац. химия», 1983, № 12, 1633—1635

На основе расчетов основных сечений потенц. поверхности комплексов $\text{M}^+ \dots \text{FH}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}), проведенных в приближении ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций, оценены силовые постоянные и частоты колебаний связей $\text{M}^+ \dots \text{FH}$ и $\text{M}^+ \text{F}-\text{H}$. Выявлены закономерности изменения спектроскопич. постоянных координационной связи и молекулы HF в зависимости от природы иона.

Автореферат

расчет

сил. пост.

расчет основ.

сечений

потенц.

поверхн.

(+3) 12

ср. 1984, 18, N 4

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

1983

7 Б1080. Спектроскопические постоянные молекулы HF в поле ионов Li^+ , Na^+ , Be^{2+} и Mg^{2+} . Пинчук В. М. «Координац. химия», 1983, 9, № 12, 1633—1635

На основе расчетов основных сечений потенциальной поверхности комплексов $\text{M}^+ \dots \text{FH}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}), проведенных методом ССП МО ЛКАО в базе гауссовых функций, оценены силовые постоянные и частоты колебаний связей $\text{M}^+ \dots \text{FH}$ и $\text{M}^+\text{F}-\text{H}$. Выявлены закономерности изменения спектроскопич. постоянных координац. связи и молекулы HF в зависимости от природы иона. Автореферат

Сил. л.с.м.

(73) 

Х. 1984, 19, № 7



$\text{Na}^+ \dots \text{FH}$
 $\text{Be}^{2+} \dots \text{FH}$
 $\text{Mg}^{2+} \dots \text{FH}$

$\text{Li}^+ \dots \text{F-H}$

1983

/ 100: 58876q Spectroscopic constants of a hydrogen fluoride molecule in a field of lithium(1+), sodium(1+), beryllium(2+), and magnesium(2+) ions. Pinchuk, V. M. (Kiev. Politekh. Inst., Kiev, USSR). *Koord. Khim.* 1983, 9(12), 1633-5 (Russ). The parameters of the Morse potential, spectroscopic consts., bond energies, and the transfer of electron d. from the mol. to the ion were calcd. for $\text{M}^{n+} \dots \text{F-H}$ ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$). With the formation of a coordination bond the frequency of the fundamental vibrations of the HF mols. is decreased; the greater the decrease the stronger the coordination bond.

μ, n, D_0, ν_0

$\text{Na}^+ \dots \text{F-H}, \text{Be}^{2+} \dots \text{F-H}, \text{Mg}^{2+} \dots \text{F-H}$

(+3) ~~18~~



C.A. 1984, 100, N8

FLin

1983

Von Ragué Schleyer
Paul.

расчёт New Horiz. Quantum
свёртывания Chem. Proc. 4 Int. Congr.,
Uppsala, June 14-19, 1982.
Dordrecht e. a., 1983, 95-109.
(сер. CLin ; III)

LiHF

1984

3 Д130. Аппроксимация поверхности потенциальной энергии системы LiHF. A fit of the potential energy surface of the LiHF system. Garcia E., Lagana A. «Moly. Phys.», 1984, 52, № 5, 1115—1124 (англ.)

Предложен новый способ аппроксимации ф-ций потенц. энергии трехатомных молекул, согласно которому в потенц. ф-ции выделяются двухчастичные вклады с параметрами, определяемыми на основе потенц. кривых двухатомных фрагментов, и трехчастичная ф-ция, задаваемая в виде произведения полинома от межъядерных расстояний и демпфирующих множителей. Метод использован для построения ф-ции потенц. энергии основного состояния системы LiHF по 214 точкам, рассчитанным неэмпирич. квантовомеханич. методом. Полученная потенц. ф-ция точно аппроксимирует расчетные точки и позволяет проводить разумную экстраполяцию в те области значений переменных, где отсутствуют данные расчетов. Библ. 45. А. И. Дементьев

поверхность
потенц.
энергии

ср. 1985, 18, 43

LiHF

1984

101: 137385c A fit of the potential energy surface of the lithium-hydrogen-fluorine (LiHF) system. Garcia, E.; Lagana, A. (Dip. Chim., Univ. Perugia, Perugia, Italy). *Mol. Phys.* 1984, 52(5), 1115-24 (Eng). A new method is described for fitting ab-initio values of the electronic energy of reactive systems. By using this algorithm, the potential-energy surface of the Li + HF reaction was obtained by matching the functional forms fitted to different regions of the interaction.

ромельс.
переходом,
непр. части

c. A. 1984, 101, N 16

Классификация
галоидидов
щелочных
металлов

1984

24 Б1144. О фрагментации кластеров галогенидов щелочных металлов. Comment on alkali halide cluster fragmentation. Haberland H. «Surface Sci.», 1985, 156, № 1: Small Part. and Inorg. Clusters. Proc. 3rd Int. Meet., Berlin (West), 9—13 July, 1984. Pt 1, 303—304 (англ.)

Указаны две причины неизбежной фрагментации при ионизации кластеров галогенидов щел. металлов электронами низких энергий: 1) стимулированная электронами низких энергий десорбция с Пв кристаллов галогенидов щел. металлов; 2) фрагментация димеров щел. металлов при ионизации их электронами низких энергий.

Д. В. Чеховской

Х. 1985, 19, № 24

$(\text{LiF})_n$
(класери)

Om. 19666

1984

Kato H., Niwa J.,
et al.,

ab initio
pacrum

J. Chem. Soc. Jap.,
Chem. and Ind. Chem.,
1984, N6, 1055-1061.

LiFH

1984

100: 109378p A smooth potential energy fit for reactive systems. Lagana, A.; Garcia, E. (Dip. Chim., Univ. Perugia, 06100 Perugia, Italy). *THEOCHEM* 1984, 16, 91-4 (Eng). A method of fitting ab initio data by matching different functional forms tailored to fit particular regions of the potential energy surface is presented. The aim of the method is to reproduce accurately the short range interaction while avoiding the rising of spurious features in the long range as it can occur when using either a spline or a globally fitting technique. An application is made to the accurate ab initio points available for the LiFH system.

meop.
pacrim

C.A. 1984, 100, N 14

$\text{Li}^+ \dots \text{HF}$

1984

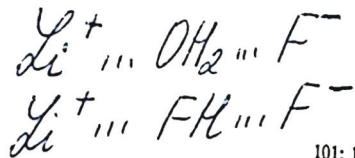
Latajka Zdzisław,
Scheiner Steve.

geomemp.,
сәйрүкм.

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

($\text{Cu}^+ \dots \text{NH}_3$; III)

1984



101: 177765h Nonempirical calculation of spatial and electronic structure of $\text{Li}^+ \cdots \text{OH}_2 \cdots \text{F}^-$ and $\text{Li}^+ \cdots \text{FH} \cdots \text{F}^-$ ion pairs. Pinchuk, V. M.; Sulimenko, A. N. (Kiev. Politekh. Inst., Kiev, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1984, 25(4), 127-9 (Russ). The bond energy, E , equil. geometry, and electron d. distribution of the title ion pairs formed during interaction of HF and H_2O with Li^+ and F^- were calcd. by the SCF MO LCAO method. The E values of the individual ions in these pairs exceed appreciably the E values of the corresponding ion monosolvates. The results indicate the possible existence of ion pairs sepd. by a solvent mol.

спустился,

глубина

свечи.

мод. расч.)

с. А. 1984, 101, N 20

$Li^+ \dots FH$

1984

1 Д116. Неэмпирический расчет пространственной и электронной структуры ионных пар $Li^+ \dots OH_2 \dots F^-$, $Li^+ \dots FH \dots F^-$. Пинчук В. М., Сулименко А. Н. «Ж. структур. химии», 1984, 25, № 4, 127—129

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций $Li(7s)0, F(9s5p)H(4s)$, сгруппированном в $4s(5s4p)3s$, исследовано электронное строение комплексов $Li^+ \dots FH$, $F^- \dots HF$, $Li^+ \dots (FHF)^-$, $F^- \dots (HFLi)^+$, $Li^+ \dots FH \dots F^-$, $Li^+ \dots OH_2$, $F^- \dots H_2O$, $Li^+ \dots (OH_2F)^-$, $F^- \dots (H_2OLi)^+$ и $Li^+ \dots OH_2 \dots F^-$. Подробно проанализированы изменения электронной плотности при переходе от комплексов катион—молекула и анион—молекула к комплексам катион—молекула—анион (ионным парам). Показано, что в последних энергии связи существенно больше. В. Л.

расчет
структуры

(79) 

ф. 1985, 18, N1.



~~$F^- \dots HF$~~

$Li_n F_m$
 $Li_n F_m^+$

$$m \leq n \leq 4$$

геометр., структ.,
у;

Дм. 1986

1984

4 Б1116. Неэмпирические расчеты ионной диссоциации кластеров $(LiF)_n$. Kato Hiroshi, Niwa Jun, Hirao Kimihiko. «Нихон кагаку кайси, Nippon Kagaku kaishi. J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.», 1984, № 6, 1055—1061 (яп.; рез. англ.)

С целью объяснения результатов масс-спектрометрич. исследования паров LiF неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе $3-21^*$ ГФ проведены расчеты электронного строения кластеров $Li_n F_m$ и $Li_n F_m^+$ ($m \leq n \leq 4$) с оптимизацией всех геометрич. параметров. Приведены рассчитанные значения полных энергий, равновесных геометрич. параметров, энергий ионизации, зарядов на атомах и спиновых плотностей. Гиперповерхность потенциальной энергии системы $Li_n F_m$ ($m < n$) очень пологая и энергии ионизации расположены в узком интервале. В согласии с эксперим. данными най-

Х. 1985, 19, № 4

дено, что Пт появления катионов $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+$ существенно меньше, чем для нейтр. систем. Для LiF и $(\text{LiF})_2$ и их катионов также проведены расчеты методом конфигурац. взаимодействия с учетом всех одно- и двукратно возбужденных состояний. Согласно рассчитанных методом КВ энергий ионизации и Пт появления с их эксперим. оценками лучше, чем в методе ССП. Обсужден механизм диссоциации катионов LiF^+ и $(\text{LiF})_2^+$.

И. Н. Сенченя

$\text{Li}^+ \dots (\text{FHF})^-$

1984

Терюк В. И., Сулей-
манко А. Н.

расчёт
структ.

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

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

$F^{\dots} (HF Li)^+$

1984

Тимчук В. ал., Суверен-
ко А. Н.

Рисует
струк-
туры

Ис. Структур. Химии,
1984, 25, N4, 127-129.

(сер. $Li^+ \dots FH$; iii)

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

1984

Темчук В. И., Сулейманов
А. Н.

Рассеян
отрык-
тур

Ис. отрыктур. Желен, 1984, 25, N 4, 127-129.

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

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

1984

Тукчук В. А., Сушиненко
А. Н.

Расчёт
струк-
тур

Же. Структур. Живеев,
1984, 25, N 4, 127-129.

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

$F^{\dots} (H_2O Li)^+$

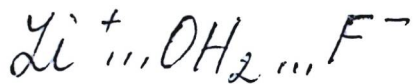
1984

Тимрук В.д., Сусленко
А.Н.

Рачём
Струк-
турой

Же. Структур. Желен, 1984, 25, N 4, 127-129.

(сер. $Li^+ \dots FH$; III)



1984

Тимчук В.М., Сулейменко
А.Н.

Рассчёт
струк-
тур

не. структур. анализ,
1984, 25, N 4, 127-129.

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

1984

LiF_{n+1}^-

9 Б1050. Энергетическая стабильность, силовые поля и колебательные спектры комплексных фторидных ионов MF_{n+1}^- по данным неэмпирических расчетов методом МО ЛКАО ССП. Соломоник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С. «Координац. химия», 1984, 10, № 12, 1613—1618

Методом Хартри—Фока—Рутана с использованием двухэкспонентных базисов сгруппированных гауссовых ф-ций $(9s4p/4s2p)-Li$, $(9s5p/4s2p)-Be$, B , F , $(12s8p-1d/6s4p1d)-Na$, Mg , Al , рассчитаны равновесные межъядерные расстояния, силовые постоянные, частоты колебаний ионов MF_{n+1}^- ($M=Li, Be, B, Na, Mg, Al$), а также энтропии и энтальпии реакции распада $MF_{n+1}^- \rightarrow MF_n + F^-$ (1). Изучено влияние на результаты расчета указанных св-в включения в базис диффузных и поляризац. ф-ций на атомах фтора. Показано, что неучет диффузных функций завышает на 15—20 ккал/моль энергию распада. Обсуждены закономерности в изменении св-в в рассмотренных рядах ионов и при переходе $MF_n \rightarrow MF_{n+1}^-$. Автореферат

ссыл. постр.,
 $P_i, \Delta H, \Delta S$

⊗ (15)

Х. 1985, 19, 29

BeF_{n+1}^- , BF_{n+1}^- , NaF_{n+1}^-

МдГнч, АлГнч



LiF_{n+1}^-

1984

4 Д65. Энергетическая стабильность, силовые поля и колебательные спектры комплексных фторидных ионов MF_{n+1}^- по данным неэмпирических расчетов методом МО ЛКАО ССП. Соломоник В. Г., Озерова В. М., Краснов К. С. «Координац. химия», 1984, 10, № 12, 1613—1618

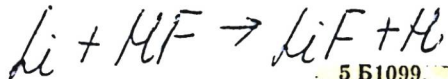
Методом Хартри—Фока—Рутана с использованием двухэкспонентных базисов сгруппированных гауссовых ф-ций (DZ): $(9s4p/4s2p)$ —Li, $(9s5p/4s2p)$ —Be, B, F, $(12s8p1d/6s4p1d)$ —Na, Mg, Al, рассчитаны равновесные межъядерные расстояния, силовые постоянные, частоты колебаний ионов MF_{n+1}^- ($M=Li, Be, B, Na, Mg, Al$), энтропии и энтальпии реакции распада $MF_{n+1}^- \rightarrow MF_n + F^-$ (1). Изучено влияние на результаты расчета указанных свойств включения в базис диффузных и поляризац. ф-ций на атомах фтора. Показано, что неучет диффузных ф-ций на 15—20 ккал/моль завышает энергию распада. Результаты расчета согласуются с имеющимися эксперим. данными. Обсуждены закономерности в изменении свойств в рассмотренных рядах ионов и при переходе $MF_n \rightarrow MF_{n+1}^-$.

Автореферат

расчет энергии,
сил. пост., ν_i

⊗ (+8)

Ф. 1985, 18, № 4



1985

5 B1099. Трехмерное квазиклассическое траекторное уточнение неэмпирической поверхности потенциальной энергии $\text{Li} + \text{HF}$. A TD quasiclassical trajectory improvement of the $\text{Li} + \text{HF}$ «ab initio» potential energy surface. Alvarino J. M., Hernandez M. L. «17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8—13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr.» S. I., s. a., 253 (англ.)

Результаты неэмпирич. расчетов электронных термов для р-ции $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ аппроксимированы тремя методами, приводящими к различным Пв потенциальной энергии (ППЭ). Трехмерный расчет квазиклассич. траекторий на этих ППЭ и сравнение с эксперим. данными показали, что методы, основанные на простом разложении по межъядерным расстояниям, приводит к слишком слабой зависимости полного сечения σ р-ции от поступат. энергии T . ППЭ, основанная на разложении по индексам порядка связи, воспроизводит эксперим. данные только в общих чертах. ППЭ, пред-

расчет
электронных
термов

х. 1986, 19, N5.

ставленная разложением по отрицат. степеням по междъ-
ядерным расстояниям, дает хорошее описание как
зависимости $\sigma(T)$, так и углового и энергетич. распреде-
ления ионов. Эта ППЭ м. б. использована для описа-
ния р-ций щел. и щел.-зем. металлов с галогеноводо-
родами.

Л. Ю. Русин



LiHF_2

1985

19 Б3035. Решеточные энергии бифторидов щелочных металлов, $U(\text{MHF}_2)$. Lattice energies of the alkali metal bifluorides, $U(\text{MHF}_2)$. Emsley John. «Polyhedron», 1985, 4, № 3, 489—490 (англ.)

Полученные недавно эксперим. данные по энергии Н-связи в бифторид-ионе позволили из цикла Борна—Габер рассчитать решеточную энергию U бифторидов щел. металлов MHF_2 . Значения U (± 10 кДж/моль) при 298,15 К равны: $M=\text{Li}$ 903, Na 807, K 725, Rb 692, Cs 640 кДж/моль. По ур-нию Капустинского найден термохим. радиус HF_2^- , равный 164 пм, и оценены U для NH_4HF_2 и бифторидов щел.-зем. металлов $M(\text{HF}_2)_2$. Величины U составили: NH_4HF_2 606, $M=\text{Mg}$ 2743, Ca 2452, Sr 2312, Ba 2158 кДж/моль.

Р. Г. Сагитов

решеточн.
энергии, U ;

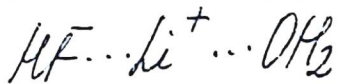
(+9) $\boxtimes$

Х. 1985, 19, N 19.

$\text{NaHF}_2, \text{KHF}_2,$
 $\text{RbHF}_2, \text{CsHF}_2, \text{NH}_4\text{HF}_2.$

$Mg(HF_2)_2$, $Ca(HF_2)_2$, $Sr(HF_2)_2$,

$Ba(HF_2)_2$



1985

8 Д160. Неэмпирический расчет смешанных комплексов $\text{HF} \cdots \text{Li}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ и $\text{HF} \cdots \text{Be}^{2+} \cdots \text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array}$.

Пинчук В. М., Каташинский А. С. «Координац. химия», 1985, 11, № 4, 457—458

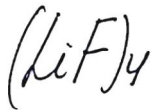
Методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций проведены неэмпирич. расчеты смешанных сольватных комплексов $\text{HF} \cdots \text{Li}^+ \cdots \text{OH}_2$ и $\text{HF} \cdots \text{Be}^{2+} \cdots \text{OH}_2$. Получены энергии связи ион — молекула и распределение электронной плотности. Показано, что механизм образования смешанных комплексов отличается по своей структуре от однородных комплексов.

Автореферат

(H) ☒

ф. 1985, 18, N8

расчет
структур,
до



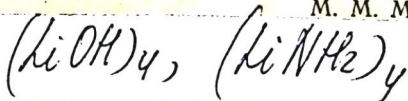
1985

45 Д66. Теоретическое исследование тетрамеров LiF, LiOH и LiNH₂. Theoretical studies of LiF, LiOH, and LiNH₂ tetramers. Sapse Anne-Marie, Raghavachari Krishnan, Schleyer Paul von Rague, Kaufmann Elmar. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 23, 6483—6486 (англ.)

теорет. расчет

На основе неэмпирич. расчета геометрии в базисе 3—21 ГФ тетрамеров перечисленных молекул установлено, что для первых двух она является тетраэдрической, для третьей — плоской, симметрии D_{4h} . Относит. энергии изомеров зависит от базиса и способа учета корреляции, но остается в пределах ~13 ккал/моль для LiF, ~25 ккал/моль для LiOH и ~10 ккал/моль для LiNH₂. В пределах выбранной симметрии осуществлялась полная оптимизация геометрич. параметров. Выводы об отн. стабильности согласуются с опытом и поддаются простой электростатич. интерпретации, в которой положение неподеленных пар играет решающую роль.

М. М. М.

ср. 1986, 18, № 5

$(\text{LiF})_4$

Ом. 22614

1985

8 Б1079. Теоретическое изучение тетрамеров LiF , LiOH и LiNH_2 . Theoretical studies of LiF , LiOH , and LiNH_2 tetramers. Sapse Anne-Marie, Raghavachari Krishnan, Schleyer Paul von Ragué, Kaufmann Elmar. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 23, 6483—6496 (англ.)

геометр.,
структ., E .

Неэмпирическим методом ССП МО в расширенных базисах 6—31 и 6—31+ $sp+d$ ГФ при полной оптимизации геометрии в расщепленном валентном базисе 3—21 ГФ с учетом энергии корреляции по теории воз-

(+2) ☒

Х. 1986, 19, N 8

мущений Меллера — Плессета 2- и 3-го порядков проведены расчеты тетрамеров $(\text{LiF}_4)_4$ (I), $(\text{LiOH})_4$ (II) и $(\text{LiNH}_2)_4$ (III). Исследованы конфигурации тетраэдра и плоского квадрата (структуры с более низкой симметрией энергетич. значительно менее выгодны и поэтому не рассматривались). Тетраэдрич. конфигурация предпочтительнее для тетрамеров I и II, конфигурация плоского квадрата — для III. Этот вывод не зависит от типа базиса. Электронная корреляция существенно не влияет на вычисленную стабильность тетрамеров. Энергии тетрамеризации оценены в 185—190 ккал/моль для I и II, 165 ккал/моль для III. Интерпретация результатов дана в терминах электростатич. модели, учитывающей ориентацию свободных электронных пар.

Э. Герман

Li FH

1986

Carter S.

обзор

Comput. Phys. Rept,
1986, 3, N4, pp. 210-271,
ill. 210-271.

(cu. H₂O; III)

$(\text{LiF})_n$

Om 24699

1986

105: 30411p The role of alternative geometries in alkali halide clusters. Dunlap, Brett L. (Nav. Res. Lab., Washington, DC 20375-5000 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(10), 5611-16 (Eng). The relative importance, of the cubic structures proposed to explain magic nos. for alkali halide cluster ions from cluster sources, was examd. via total-energy calcs. on nine-atom cluster ions having various optimized geometries. The relative energies of the planar, tetrahedral, quasioctahedral, lowest-energy nonplanar nine-atom clusters for LiF , LiI , KI , RbI , CsI , NaF , NaCl , NaBr , and NaI were computed by using a Coulomb plus Born-Mayer potential model. The most stable structure was invariably a slightly puckered plane. The relative energies of these clusters for LiF were also tested by using Hartree-Fock and d.-functional theory. Other comparisons were made for NaCl clusters and eight-atom LiF clusters. The computationally more tractable Born-Mayer potentials rather accurately predicted the relative energies of the clusters in ab-initio calcs. The largest problem was too strong a repulsion between like atoms, which overestimated the energy difference between planar and quasioctahedral structures. The calcs. suggested a greater population of noncubic structures for the larger and more polarizable alkali halide cluster ions in beams from cluster sources.

теор. расчет
структур
и стабильн.

(74) 

C. A. 1986, 105, N 4 $(\text{LiF})_n$, $(\text{KF})_n$, $(\text{RbF})_n$, $(\text{NaF})_n$,

$\text{Li}(\text{LiF})_4^+$ [Am. 24699]

1986

Dunlap B. J.,

структ.,
теор.,
мод.
расчет

J. Chem. Phys., 1986, 84,
N 10, 5611-5616

HF...LiF

1986

Sannigrani A. B.,
Kar Tapas, et al.

ab initio Proc. Indian Acad.
Sci, Chem. Sci. 1986,
96 (3-4), 253-62.

(cu. (LiH)₂; III)

Li FH

1988

108: 173856k A bond-order lithium hydrogen fluorine (LiFH) potential energy surface for 3D quantum-mechanical calculations. Lagana, A.; Gervasi, O.; Garcia, E. (Dip. Chim., Univ. Perugia 06100 Perugia, Italy). *Chem. Phys. Lett.* 1988, 143(2), 174-176 (Eng). A new fit to ab initio ests. of the LiFH potential energy obtained for use in a 3-dimensional (3D) quantum-mech. calcn. of the reactivity of this system.

ab initio
program

C.A. 1988, 108, N 20

$(\text{LiF})_6$

От 27474 1987

2 Б1068. Кластеры ионных молекул: октаэдрическая в сопоставлении с плоской кольцевой структурой гексамеров LiF , LiOH и LiNH_2 . Clusters of ionic molecules: octahedral vs. planar ring structures of LiF , LiOH , and LiNH_2 hexamers. Raghavachari Krishnan, Sapse Anne-Marie, Jain Duli C. «Inorg. Chem.», 1987, 26, № 16, 2585—2588 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 6—31 ГФ и 6—31+ $sp+d$ включающих диффузные и поляризац. ф-ции, рассчитана относит. энергия двух конформаций гексамеров $(\text{LiF})_6$, $(\text{LiOH})_6$ и $(\text{LiNH}_2)_6$ — искаженной октаэдрич. симметрии D_{3d} и плоской гексагон. симметрии D_{6h} . Геометрия каждой конформации оптимизирована в базисе 3—21 ГФ. Установлено, что для всех трех изученных систем искаженная октаэдрич. конформация значительно устойчивее плоской гексагональной. Относит. энергия составляет 32,1, 41,9 и 20,2 ккал/моль для $(\text{LiF})_6$, $(\text{LiOH})_6$ и $(\text{LiNH}_2)_6$ соотв. Отмечено, что относит. энергия зависит от использован-

и.п.

(+2) 17

X. 1988, 19, № 2

ного базиса — меньшие базисы приводят к переоценке устойчивости наиболее компактной конформации симметрии D_{3d} . Устойчивость этой конформации для гексамеров приписана влиянию электростатич. факторов. Энергии связывания для $(\text{LiF})_6$ и $(\text{LiOH})_6$ составляют ~ 310 ккал/моль, для $(\text{LiNH}_2)_6$ ~ 270 ккал/моль.

Н. В. Харчевникова

LiF₆

1988

109: 197459e Electronic structure of closed-shell hexafluorides. Bermejo, M.; Luana, V.; Recio, J. M.; Pueyo, L. (ETS Ing. Minas, Univ. Oviedo, Oviedo, Spain 33004). *THEOCHEM* 1988, 43, 235-40 (Eng). The electronic structures of four closed-shell hexafluorides have been obtained by Hartree-Fock-Roothaan calcns. on the MF(6) clusters (M = Li(+), Na(+), Mg(2+), and Zn(2+)). Bound ground state nuclear potentials are obtained when the metallic basis sets are augmented with diffuse and polarization functions. Fluoride bandwidths and metal-fluoride bandgaps obtained from these calcns. are in good agreement with obsd. data. The charge transfer assocd. with the formation of the metal-fluoride bond is discussed in the light of electron deformation d. maps.

neopem.
naum

(+3) ☒

NaF₆



MgF₆, ZnF₆

C.A. 1988, 109, N22

LiF^{x-}

1988

11 Д138. Электронное строение гексафторидов с замкнутой оболочкой. Electronic structure of closed-shell hexafluorides. Bermejo M., Luano V., Recio J. M., Pueyo L. «J. Mol. Struct. Theochem», 1988, 166, 235—240 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении замороженного остова в базисах ф-ций слэтеровского типа с включением поляризационных и диффузных ф-ций исследовано электронное строение MF_6^{x-} , $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$. Приведены энергии уровней, потенц. кривые, карты деформации электронной плотности, равновесные длины связей. Подчеркнута сильная зависимость величины переноса заряда от размера базиса. Отмечено, что использование небольшого базиса для F совместно с относительно большим базисом для металла приводит при не очень хороших величинах переноса заряда к удовлетворительным энергетич. характеристикам.

В. Л. Лебедев

(13)

Q

ф. 1988, 18, № 11

NaF_6^{x-} , MgF_6^{x-} , LiF_6^{x-}

Электрон.
строение

LiF_4^{3-}

(OM-31281)

1988

Choi S. C., Boyd R. J.,
Knop O.,

γ , meop.
pactem

Can. J. Chem., 1988, 66,
N 9, 2465-2475.

LiX (Dm. 30933) 1988

X = F, Cl, Br, I Kumar M., Chatur-
vedi S.D. et al.,

neopem-
pacem Indian J. Phys. B.
1988, 62, N1, 95-100

LiFH

от 28647 1988
/ 12 Б1042. Поверхность потенциальной энергии LiFH для 3-мерных квантовомеханических расчетов, представленная разложением по порядкам связей. A bond-order LiFH potential energy surface for 3D quantum-mechanical calculations. Laganà A., Gervasi O., Garcia E. «Chem. Phys. Lett.», 1988, 143, № 2, 174—180 (англ.)

Построена Пв потенциальной энергии системы LiFH, пригодная для решения динамич. задач в трехмерном пространстве. За основу взяты точки, рассчитанные неэмпирич. методами квантовой химии. Введены поправки, позволяющие правильно описать диссоциац. пределы и воспроизвести значение активац. барьера. Для аппроксимации Пв использовано полиномиальное разл. по порядкам связей, представленным в виде $\exp(-b_i(r_i - r_{ei}))$, где b_i — параметр, а r_i — соотв. межъядерное расстояние и r_{ei} — его равновесное значение. Анализ графиков полученной Пв показывает, что метод разл. по степеням порядков связей позволяет добиться гладкой сшивки обл. дальнодействующего взаимодействия и обл. промежут. геометрич. параметров.

А. В. Немухин

М.П.

Х. 1988, 19, N 12

LiFH

DM. 28647

1988

7 6 Д57. Поверхность потенциальной энергии LiFH как функция переменных «порядок связи» для трехмерных квантовомеханических расчетов. A bond-order LiFH potential energy surface for 3D quantum-mechanical calculations. L a g a n à A., Garcia E., Gervasi O. «Chem. Phys. Lett.», 1988, 143, № 2, 174—180 (англ.)

Получены коэф. полиномиального разложения ф-ции потенц. энергии молекулы LiFH по переменным $n_i = \exp \times [-b_i(r_i - r_{ei})]$, где b_i — постоянные коэф., r_i и r_{ei} — текущее и равновесное значения i -того межъядерного расстояния (n_i — названы переменными «порядок связи»). Коэф. b_i определены для каждого 2-атомного фрагмента из условия наилучшего воспроизведения эксперим. спектроскопич. постоянных основного электронного состояния при полиномиальном разложении 2-атомного потенциала 1-го порядка. В разложение потенц. ф-ции 3-атомной молекулы включены степени

М.П.

Ф. 1988, 18, N 6

n_i от 1 до 5. Для определения коэф. разложения использованы данные неэмпирич. квантовомеханич. расчетов полной энергии молекулы, скорректированные с известными эксперим. данными. Полученная аппроксимация потенц. поверхности воспроизводит энергию системы с точностью $\leq 5\%$ во всей области изменения межъядерных расстояний. Предполагается ее использование для квантовомеханич. расчета динамики системы в пространстве 3 измерений. А. И. Дементьев



LiF
 LiF_{k+1}

1988

112: 84582h Nonempirical study of the structure and stability of 3d transition metal fluorides, MF_k and MF_{k+1} . Musaev, D. G.; Charkin, O. P. (Inst. Nov. Khim. Probl., USSR). *Koord. Khim.* 1988, 14(11), 1460-7 (Russ). The structures and stabilities of fluorides MF_k and MF_{k+1} of the 3d transition metals ($M = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) were studied by the ab initio MO LCAO SCF method. The effect electron correlation and of extending the basis by including polarization and diffuse functions were analyzed for LiF and LiF_2 . The results are compared with data from previous ab initio calcs. of fluorides of nontransition elements of period II and III.

рацем репер
мгкмгк
и мафмф.

(17) IX

C.A. 1990, 112, N10

Li⁺ RF (Im. 30 303) 1988

Кериме
сими,
Зе

Клебаргина А.Б.,
Тухарук В.М.,

д. с.м.р.м. м.м.м.,
1988, ● 29, N 4, 37-
42.

LiF⁻

От 32048

1988

4 5 Б1098. Неэмпирические расчеты энергетической стабильности, геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров комплексных ионов M_2X^- ($M=Li, Na$; $X=F, OH$) с учетом электронной корреляции / Соломоник В. Г., Слизнев В. В., Погребная Т. П. // Ж. структур. химии.— 1988.— 29, № 5.— С. 22—31.— Рус.

М.П.

Методом Хартри — Фока в двухэкспонентных базах, дополненных поляризац. и диффузными ф-циями, с учетом электронной корреляции во втором и третьем порядках теории возмущений по Меллеру — Плессету, а также методом конфигурац. взаимодействия с включением всех дважды возбужденных конфигураций и с поправкой на высшие возбуждения выполнены неэмпирич. расчеты электронного и геометрич. строения, энергетич. стабильности, силовых полей и колебат. спект-

X. 1989, N 5

Na_2F^- , Li_2OH^- , Na_2OH^-

ров синглетного (S) и триплетного (T) электронных состояний комплексных ионов Li_2F^- , Li_2OH^- , Na_2F^- , Na_2OH^- . Согласно расчетам, S - и T -состояния близки по энергиям. Равновесная геометрия Li_2F^- (T) — линейная ($D_{\infty h}$), а Li_2F^- (S) — изогнутая (C_{2v}). Ионы Li_2OH^- в S - и T -состояниях имеют плоское строение симметрии C_{2v} . Проведено сравнение св-в фторидов и гидридов M_2X^- , а также анионов M_2X^- и соотв. катионов M_2X^+ . Результаты расчетов сопоставлены с эксперим. данными по энергиям диссоциации ионов M_2X^+ и M_2X^- (M — щел. металл, X — F, OH, H).

Резюме



Li_2F^-

DM. 32048

1988

2 Д137. Неэмпирические расчеты энергетической стабильности, геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров комплексных ионов M_2X^- ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$; $\text{X}=\text{F}, \text{OH}$) с учетом электронной корреляции / Соломоник В. Г., Слизнев В. В., Погребная Т. П. // Ж. структур. химии.— 1988.— 29, № 5.— С. 22—31

Методом Хартри—Фока в двухэкспонентных базисах, дополненных поляризационными и диффузными функциями, с учетом электронной корреляции во втором и третьем порядках теории возмущений по Меллеру—Плессету, а также методом конфигурац. взаимодействия с включением всех дважды возбужденных конфигураций и с поправкой на высшие возбуждения выполнены неэмпирич. расчеты электронного и геометрич. строения, энергетич. стабильности, силовых полей и колебательных спектров синглетного (S) и триплетного (T) электронных состояний комплексных ионов Li_2F^- , Li_2OH^- , Na_2F^- , Na_2OH^- . Согласно расчетам, S- и T-

М.А.

(+3)

ср. 1989, № 2

Na_2F^- , Li_2OH^- , Na_2OH^-

состояния близки по энергиям. Равновесная геометрия $\text{Li}_2\text{F}^-(T)$ — линейная ($D_{\infty h}$), а $\text{Li}_2\text{F}^-(S)$ — изогнутая (C_{2v}). Ионы Li_2OH^- в S - и T -состояниях имеют плоское строение симметрии C_{2v} . Проведено сравнение свойств фторидов и гидроксидов, фторидов и гидридов M_2X^- , а также анионов M_2X^- и соответствующих катионов M_2X^+ . Результаты теоретич. расчетов сопоставлены с имеющимися эксперим. данными по энергиям диссоциации ионов M_2X^+ и M_2X^- (M — щелочной металл, X —F, OH, H).

Резюме

LiMF

(DM. 31539)

1988

Szczesniak M.M.,
Schneider S.,

neopem-
pacem

Collect. Czechosl. Chem.
Commun. 1988, 53, N10,

2214-2229

LiHF

1989

Aquilanti V, Laganà A. et al.

по теме
исследования

Chem. Phys. Lett.
1989, 158, N 1-2. C.
87-94.
(сер. Мз, III)

~1989

Li_2F_2

Лалкина С.Б., Черичева Г.В.

струк- Электрографическое исследо-
турный вание димерной молекулы
анализ, фторида лития: структур
гасты, ный и термодинами-
компан. ский в спекты.

LiFH

1989

10 Д78. Точный расчет стационарных точек на поверхности потенциальной энергии для системы LiFH. An accurate evaluation of the stationary points of the LiFH potential energy surface / Palmieri P., Laganà A. // J. Chem. Phys.— 1989.— 91, № 11.— С. 7303—7304.— Англ.

М.Н.

В рамках теории возмущений Меллера—Плессета для учета корреляционной энергии системы LiFH выполнен расчет поверхности потенц. энергии в области стационарных точек. Расчет производился с использованием базисного набора гауссовских орбиталей до 4-го порядка, включая квадрупольные возбуждения. Представлены межатомные расстояния и энергии в стационарных точках. Получено, что глубина потенц. ямы системы LiFH составляет 7 ккал/моль, а величина барьера реакции составляет 4 ккал/моль. Вычисленные данные сопоставляются с предыдущими полуэмпирич. оценками. А. Воронин

ф. 1990, № 10

Li ... FH

1989

24 Б1064. Точное вычисление стационарных точек потенциальной поверхности энергии LiFH. An accurate evaluation of the stationary points of the LiFH potential energy surface / Palmieri P., Laganà A. // J. Chem. Phys.—1989.— 91, № 11.— С. 7303—7305.— Англ.

В расширенном базисе гауссовых ф-ций с помощью мёллер — плессетовской теории возмущений 2-го и 4-го порядка и в базисах больших размерностей оценены глубина потенциальной ямы, отвечающей комплексу Li...FH, и высота барьера р-ции $\text{Li} + \text{FH} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$. Проведено сопоставление найденных, ранее вычисл. и эксперим. оценок указанных величин, обсуждены кратко возможные источники ошибок разных расчетных схем. Глубина ямы (~ 7 ккал/моль) получена значительно большей, чем ранее, а высота барьера (4 ккал/моль) — меньшей.

В. И. Пупышев

М.Н.

X.1990, № 24

LiFH

1989

2 Д70. Анализ энергии электронной корреляции в ППЭ молекулы LiFH с использованием методов функционала плотности. Analysis of the electronic correlation energy in the LiFH PES using density functional methods / Paniagua Miguel, Aguado Alfredo // Chem. Phys. — 1989.— 134, № 2—3.— С. 287—296.— Англ.

С помощью теории функционала плотности (ФП) учтен вклад корреляции электронов в поверхность потенц. энергии (ППЭ), рассчитанной ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ). Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций 31-ГФ на атоме H, 6221 ГФ — на атоме F и 6111-ГФ на атоме Li. Исследовано влияние базисного набора на расчет ППЭ; проанализирована зависимость корреляционного вклада от выбора конкретного вида ФП в рамках приближения локальной плотности. Сопоставлены величины равновесных межъядерных расстояний, частот колебаний двухатомных фрагментов, полученные методами ОХФ, ФП и конфи-

М.П.

ф. 1990, № 2

гурац. взаимодействия. Отмечено, что для воспроизведения ППЭ вблизи седловых точек требуется значительное расширение базисного набора. Приближение локальной плотности дает удовлетворительную точность при описании ППЭ. Библ. 39. А. Ю. Ермилов

У.ФН+

[ОМ. 31585]

1989

неэмитир.
расчетн.
потенц.
поверхн.

Текселев А.А., Зю-
беев А.С., Царкин О.П.,

ж. неорг. химии,
1989, 34, № 1091-1095.

OF_2Li^+

Om 33182

1989

7 5 Д97. Неэмпирические расчеты потенциальных поверхностей, структуры и стабильности ионов OF_2Li^+ , SF_2Li^+ , F_2Li^+ и $ClFLi^+$ / Якобсон В. В., Чаркин О. П. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 6.— С. 19—22

Выполнены неэмпирич. расчеты потенц. поверхностей комплексов OF_2Li^+ , SF_2Li^+ , F_2Li^+ и $ClFLi^+$ в приближении ССП/ДЭХД+П. Показано, что стабильность мостиковой структуры по сравнению с классической усиливается при замене О на S и F на Cl и у всех рассмотренных фторидов основной оказывается мостиковая структура. Классич. структуре $LiMF_n^+$, где Li связан непосредственно с атомом М, отвечает вершина потенц. барьера, причем на энергетич. шкале она лежит либо вблизи, либо выше предела диссоциации на $Li^+ + MF_n$. Делается сравнение с аналогичными комплексами гидридов, для которых, в отличие от фторидов, характерна изомерия.

Резюме

(43)A

ср. 1990, N5

OF_2Li^+

DM 33182

1989

11 Б1063. Неэмпирические расчеты потенциальных поверхностей, структуры и стабильности ионов OF_2Li^+ , SF_2Li^+ , F_2Li^+ и $ClFLi^+$ / Якобсон В. В., Чаркин О. П. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 6.— С. 19—22.— Рус.

Выполнены неэмпирич. расчеты потенциальных Пв комплексов OF_2Li^+ , SF_2Li^+ , F_2Li^+ и $ClFLi^+$ в приближении ССП/ДЭХД+П. Показано, что стабильность мостиковой структуры по сравнению с классич. усиливается при замене О на S и F на Cl и у всех рассмотренных фторидов основной оказывается мостиковая

структура со связями $Li-F-M$ и $Li \overset{|}{\overset{|}{F}} M$. Классич. структуре $LiMF_k^+$, где Li связан непосредственно с атомом M, отвечает вершина потенциального барьера, причем на энергетич. шкале она лежит либо вблизи, либо выше предела диссоциации на $Li^+ + MF_k$. Проведено сопоставление с аналогичными комплексами гидридов, для к-рых, в отличие от фторидов, характерна изомерия.

Резюме

М.П.

(43)
(X)

Х. 1990, № 11.

[om. 36085]

1991

(LiF)₂

(LiCl)₂

(LiBr)₂

(LiI)₂

Guella T., Miller T.M.,
et al.,

J. Chem. Phys 1991,

94, N10, 6857-6861.

Polarizabilities of the alkali

halide dimers.

Li HF

1992

Aguado A., Paniagua M.,

M.N.

J. Chem. Phys. 1992, 96,
v2, p. 1265 - 1275.

(cell - H_3 ; ● III)

LiOF

1992

117: 97802h Theoretical study of the structure and stability of the molecular salts LiOF, LiOCl, LiSF, LiSCl and ion-molecular complexes $\text{Li}^+\cdot\text{F}_2$, $\text{Li}^+\cdot\text{FCl}$ and $\text{Li}^+\cdot\text{Cl}_2$. Musaev, D. G.; Charkin, O. P. (Inst. Nov. Khim. Probl., Chernogolova, Russia). *Zh. Strukt. Khim.* 1992, 33(1), 3-9 (Russ). The potential surfaces were calcd. for restructuring of the title compds. related to the migration of Li^+ around the remaining structure using a SCF/3-21G* nonempirical method. The relative energy and structure changes are qual. correctly described in the framework of the electrostatic model.

теор. расчет
номеров. номер
эмпирич. и
сравнительно

46

C. A. 1992, 117, n 10

Li2F⁺
Li2F

1992

10 Б1038. Неэмпирическое исследование суперщелочей. Первые потенциалы ионизации и термодинамическая стабильность. Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability /Rehm Eva, Boldyrev Alexander I., von R. Schleyer Paul //Inorg. Ohem. — 1992. — 31, № 23. — С. 4834—4842. — Англ.

Проведены неэмпирич. расчеты молекул Li_2F^+ , Li_2F , Na_2Cl^+ , Na_2Cl , Li_2O , Li_3O^+ , Li_3O , Li_2S , Li_3S^+ , Li_3S , Na_2O , Na_3O^+ , Na_3O , Li_3N , Li_4N^+ , Li_4N , Li_3P , Li_4P^+ и Li_4P . Равновесные геометрич. параметры и колебат. частоты определены при расчете с помощью теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка в базисе 6-31+ГФ*. Энергии при оптимизированных геометриях рассчитаны квадратичным методом конфигурац. вз-вия в базисе 6-311+ГФ(2df). Найдено, что все рассмотренные суперщелочи и их положит. ионы устойчивы по отношению к отрыву атома металла М и иона M^+ соотв. Молекулы суперщелочи имеют очень низкие потенциалы ионизации (ниже потенциала ионизации атома Cs). Библ. 50.

А. А. Сафонов

(45)

Х. 1993, N 10

1992

 $Li_n^{n+} F^-$ $(n=2, 3, 4)$

19 Б1030. Свойства многочастичной энергии ионов $Li_n^{n+} F^-$ в основном и возбужденном состояниях. Ground and excited state properties of many-body energies in $Li_n^{n+} F^-$ ions /Shalabi A. S., Kamel M. A., Shalabi S. A., Eid K.H. M. //Mol. Phys. .—1992 .—75 ,№ 6 .—С. 1365—1374 .—Англ.

Проанализированы многочастичные разложения для энергии вз-вия кластерных ионов $Li_n^{n+} F^-$ ($n=2, 3, 4$) в основном (синглетном) и возбужденном (триплетном) состояниях. Энергии рассчитаны методом Хартри—Фока с миним. ОСТ—3ГФ и расширенным 6—3ПГФ** базисами. Найдено, что 3- и 4-частичные вклады в энергию вз-вия существенно зависят от базиса и от геометрии системы.

А. В. Немухин

М.А.

X. 1992, N 19

LiOF

1992

15 Б1013. Теоретическое исследование структуры и стабильности молекул солей LiOF, LiOCl, LiSF, LiSCl и ион-молекулярных комплексов $\text{Li}^+ \cdot \text{F}_2$, $\text{Li}^+ \cdot \text{FCl}$ и $\text{Li}^+ \cdot \text{Cl}_2$ / Мусаев Д. Г., Чаркин О. П. // Ж. структур. химии.— 1992.— 33, № 1.— С. 3—9.— Рус.

✓ Неэмпирическим методом ССП/3-21Г* рассчитаны потенциальные поверхности (ПП) перегруппировок $\text{Li}^+ \cdot \text{AB} \leftrightarrow \text{AB} \cdot \text{Li}^+$, соотв-щие миграции Li^+ вокруг лигандов $\text{AB} = \text{OF}^-$, OCl^- , SF^- , SCl^- , F_2 , FCl и Cl_2 , содержащих 14 валентных электронов. Энергетич. х-ки особых точек ПП уточнялись в ССП/ДЭХД+П — приближении. У всех систем на ПП найден единственный минимум, к-рому соответствует циклич. структура. Линейные структуры $\text{Li}^+ \cdot \text{AB}$ и $\text{Li}^+ \cdot \text{BA}$ лежат значительно выше по энергии. ПП у миграционно-нежестких ионов $\text{Li}^+ \cdot \text{F}_2$, $\text{Li}^+ \cdot \text{FCl}$ и $\text{Li}^+ \cdot \text{Cl}_2$ очень пологи. Тенденции изменения относит. энергетич. и геометрич. х-к альтернативных конфигураций при увеличении порядкового номера галогена и халькогена качественно правильно описываются в рамках электростатич. модели. Полученные

М.П.

43

Х. 1992, N 15

данные сравниваются с результатами предыдущих расчетов ПП аналогичных перегруппировок с лигандами АВ, содержащими 10 валентных электронов.



ψ_{n+}
 ψ_{n-}

1992

117: 76780j Ground and excited state properties of many-body energies in $\text{Li}_n^{n+}\text{F}^-$ ions. Shalabi, A. S.; Kamel, M. A.; Shalabi, S. A.; Eid, K. M. (Fac. Sci., UAE Univ., Al-Ain, United Arab Emirates). *Mol. Phys.* 1992, 75(6), 1365-74 (Eng). Ground and excited state properties of many body energies in $\text{Li}_n^{n+}\text{F}^-$ ions were examd. at two levels of ab initio theory. The effect of basis set size at configurations specified by two angular variables was tested. The ions in the excited state lattice were found to be more bound than those in the ground state. Discrepancies were obsd. between the minimal and extended basis set for describing the multibody expansions. Although the ground state $V(m,n)$ terms at $m = n \geq 3$ were negligible, the excited state $V(m,n)$ terms at $m = n \geq 3$ were not negligible.

(meep. pariet)

C. A. 1992, 117, N8

1993

118: 154999z A theoretical investigation of the geometries, vibrational frequencies, and binding energies of several alkali halide dimers. Dickey, Robert P.; Maurice, David; Cave, Robert

J.; Mawhorter, Richard (Dep. Chem., Harvey Mudd Coll., Claremont, CA 91711 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 98(3), 2182-90 (Eng). Results are presented from *ab initio* calcns. on the sym. alkali halide dimers made up of Li, Na, K, F, and Cl. The authors examine the sensitivity of representative monomer and dimer geometries to the variation of the basis set with and without polarization and diffuse functions. The geometries are then compared with available exptl. results. Vibrational frequencies at the RHF level were also calcd. and the changes in the geometry brought about by correlation using second-order Moeller-Plesset perturbation theory were examd. The Hartree-Fock theory in a modest basis set with diffuse and polarization functions yields results comparable to much larger *sp* basis sets; the results are in good agreement with the exptl. results for the Li and Na dimers. The best results for the K-contg. species tend to show bond lengths that are too long for the monomers and this error is carried over for the dimers. A nearly uniform expansion of 0.16 ± 0.03 Å was found for the M-X bond length in proceeding from monomer to dimer independent of the alkali or halide involved. The calcd. dimer dissocn. energies are in excellent agreement with

смыкнута,
Vi, Do,
неоп. павен

15

C.A. 1993, 118, N16

expt. Inclusion of correlation appears to have a minimal effect on the computed geometries and a modest effect on the binding energies. The vibrational frequencies for the monomers are in excellent agreement with exptl. gas-phase results and reasonable agreement is obtained with the available exptl. frequencies for the dimers. A reanal. of the electron diffraction data for Na_2F_2 in light of the current *ab initio* results leads to a significant change in the exptl. value of the bond angle.

LiFH

1993

120: 62855n Ground- and lowest excited-state MRDCI potential-energy surfaces for the collinear lithium + hydrogen fluoride reaction. Suarez, Cristina; Aguado, Alfredo; Paniagua, Miguel (Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain 28049). Chem. Phys. 1993, 178(1-3), 357-62 (Eng). The collinear potential energy surfaces for the ground and lowest excited state of the doublet LiFH system and the evolution of the saddle point with the collision angle for the reaction $\text{Li} + \text{HF}$ have been detd. using a multiple ref. single and double excitations configuration-interaction (MRDCI) method and an extended GTO basis set. A diabatic state anal. is made to identify and categorize the two lower eigenstates, obtaining that the two lower adiabatic states correspond to an avoided crossing between the two lower diabatic states. The height of the collinear saddle point is found to be about 58 kJ/mol above the reactants (vs. 85 kJ/mol corresponding to previous results).

geometry. no-
reactions,
meop. reaction

C.A. 1994, 120, N 6

List

1993

15 Б1127. Теоретическое рассмотрение некоторых суперщелочных молекул. Theoretical treatment of several superalkali molecules / Szaniszló J., Tamássy-Lentei I. // Acta phys. et chim. debrec. .— 1993 .— 28 .— С. 49—54 .— Англ.

Равновесные геометрич. структуры кластеров Li_2F , Li_3S , Li_4N , Na_3O и их катионов определены неэмпирич. методом плавающих сферических гауссовых орбиталей. Найдено, что нейтральные системы имеют потенциалы ионизации по значению более низкие, чем потенциалы ионизации щелочных атомов. Системы стабильны по отношению к отрыву щелочного атома или катиона. Оценены энергии связей рассмотренных систем. Г. К.

геометр.
структур

(43) 

X. N 15, 1996.

Li₉F

OM 37746

1994

121: 187853n Impurity Doping of a Simple Metal Cluster: An Ab Initio Study of Li₉F. Dahlseid, Tina A.; Pople, John A.; Ratner, Mark A.; Kappes, Manfred M. (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60208 USA). *J. Phys. Chem.* 1994, 98(36), 8851-7 (Eng). The ground-state properties of the doped alkali-metal cluster, Li₉F, have been investigated using extended basis Hartree-Fock calcns. Six isomers were found. The excited states of the isomers were modeled via configuration-interaction singles (CIS). Differences between the optical response of the isomers with an external fluorine and with an internal fluorine were found. Comparisons are also made between the CIS results for the isomers of Li₉F and the homogeneous clusters, Li₉ and Li₉⁺. The ground-state studies show that the metallic Li₉ core is resistant to substantial modification; the added LiF modifies the geometry and the symmetry in all six isomers, but the frontier MO structure is only slightly changed from the parent Li₉ cluster. All six isomers found are substantially noncentrosym. The reduced symmetry permits optical absorption at many more frequencies than can be seen in the more highly sym. Li₉ or Li₉⁺ parents, but the overall spectral pattern is very similar.

(neoprecer.
pacem)

C.A. 1994, 121, N16

$\sum_n F_n$
 $n \leq 32$

ab initio
pacrēm

1994

Ochsenfeld Ch.,
Hbricks R.

Ber. Bunsen-Ges. Phys.
Chem. 1994, 98(1), 34-47.

(cer.  $K_n Cl_n$; III)

$\text{Li}_{n+1} \text{F}_n$

1994

Ochsenfeld Christian,
Sthrichs Reinhart.

сиружко,
сшабсчн.,
теор.
расчёт

J. Chem. Phys. 1994,
101 (7), 5977-86.


(сер. $\text{K}_{n+1} \text{Cl}_n$; III)

$\text{Li}_2\text{F}_4^{2-}$

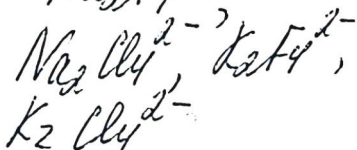
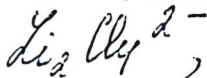
1994

моном.
димер
матричные

□ (45)

C.A. 1994, 121, N10

118248g Construction principle for stable multiply-negative charged molecular systems. Part I. Doubly-negative charged systems. Scheller, M. K.; Cederbaum, L. S. (Dip. Chim., Univ. Perugia, 06100 Perugia, Italy). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(12), 8141-42 (Eng). The existence of free dianionic $\text{M}_2\text{X}_4^{2-}$ alkali halides ($\text{Li}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Li}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{Na}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{Na}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{K}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{K}_2\text{Cl}_4^{2-}$) which are formed according to a recently introduced construction principle is proved. The systems are found to be highly ionic. Considerable evidence for their stability to fragmentation and to electron detachment is predicted at various levels of theory:



LiF_{k+1}

1994

Sliznev V.V.,
Pogrebnaya T.P. et al.
Koord. Khim. 1994,
20 (8-9), 641-7.

Do, meop.
pacrēm

(all. LiCl_{k+1} ; III).

1994

F: LiFH

P: 3

11B139. Применение методов теории функционала плотности второго порядка для расчетов поверхности потенциальной энергии LiFH. Application of second-order density functional methods to the calculation of the LiFH potential energy surface / Suarez Cristina, Aguado Alfredo, Tablero Cesar, Paniagua Miguel // Int. J. Quantum Chem. - 1994. - 52, N 4. - С. 935-945. - Англ.

Методы функционала плотности второго порядка использованы для учета поправки на электронную корреляцию в неэмпирич. расчетах электронной энергии трехмерных поверхностей потенциальной энергии методом ХФ. Сопоставлены χ -ки поверхности потенциальной энергии реакции $\text{Li} + \text{FH}' \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$, рассчитанные методами ХФ, Меллера-Плессета третьего порядка, конфигурац. вз-вия и функционала плотности второго порядка. Библ. 33.

X, 1996, № 11

LiFH

1994

121: 308779d Application of second-order density functional methods to the calculation of the LiFH potential energy surface. Suarez, Cristina; Aguado, Alfredo; Tablero, Cesar; Paniagua, Miguel (Fac. Ciencias C-XIV, Univ. Autonoma Madrid, Madrid, Spain 28049). *Int. J. Quantum Chem.* 1994, 52(4), 935-45 (Eng). Second-order, d.-functional methods were used to introduce electron correlation into Hartree-Fock (HF), ab-initio electronic-energy calcns. for three-dimensional potential energy surfaces (PES). We analyze the behavior of these methods in PES calcns. by applying them to the Li + FH reaction, which has been considered a prototype of elementary atom-diatom reactions. This system has been studied also by the usual techniques, allowing a point-by-point (for a total of 317 grid points) comparison for the lowest $^2A'$ adiabatic state. In particular, we compare the results obtained by using the HF, Moeller-Plesset (MP3 level), and CI (CISD and MRD-CI levels) methods, with corresponding results obtained by using the Colle-Salvetti (CS) and Moscardo-San Fabian (MSF) procedures by using the HF results as the starting point. We found that the CS and MSF procedures support the prediction of a shallow well in the entrance channel that deepens slightly away from collinearity and disappears for a bond angle $\theta < 74^\circ$. We also found

MOELM-
PACEM
NOMETHS
NOMETHOOL

C.A. 1994, 121, N 26

that the constrained saddle-point positions remain essentially const. from $\theta = 180^\circ$ to 90° , and are clearly in the exit channel as for the MRD-CI approach (corresponding to the best results). In conclusion, there is a good overall agreement, but there is a question in which this agreement is less pronounced: the heights of the saddle points including the transition state. In particular, the transition-state height is about 3 kcal/mol higher than the more accurate value obtained with the MRD-CI approach. However, the second-order, d.-functional methods were capable of reducing the HF barrier from 18 to 19 kcal/mol (all of these values obtained by spline interpolation), the latter value being very similar to the CISD result.



$(\text{LiF})_2(\text{H}_2\text{O})$ [om. 37 745]

1994

Woon & E.,

ab initio J. Phys. Chem., 1994, 98,
pages 8831-8833

Ab Initio Modeling of $(\text{LiF})_2$
and $(\text{LiF})_2(\text{H}_2\text{O})$ ●

LiHF

геог. раз.

осн. и

возб. соед.

Aguado A., Suárez C.,
Panama M.

1995

Chem. Phys. 1995, 201, #1, p. 107-12

Ab initio расчеты

осн. и возб. состояний

Li₂F₂

1995

Redington R. Z.,

UK & J. Chem. Phys. 1995,

sample 102 (19), 7325-31.

(cur.  Li₂F₂; III)

$\text{Li}_{14}\text{F}_{13}^+$
 $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^+$

Om. 38984

1997

Bader R.F.W. and
Platts J.A.,

J. Chem. Phys., 1997,
107 (20), 8545.

Characterization of an
F-center in an alkali halide cluster

Li₂OF⁺

1997

128: 119835c Ab initio study of isomerism in molecular Li₂AB⁺ ions with 12 and 14 valence electrons. Charkin, O. P.; Klimenko, N. M.; Mac - Key, M. L.; Schleyer, Paul v. R. (Inst. Nov. Khim. Probl., RAN, Chernogolovka, Russia). *Zh. Neorg. Khim.* 1997, 42(11), 1896-1904 (Russ), MAIK Nauka. The authors studied potential surfaces of the title ions using MP2/6-31G*//HF/6-31G* + ZPE(HF/6-31G*) and MP4SDTQ/6-31G*//MP2/6-31G* + ZPE(MP2/6-31G*) including the effect of electron correlation on geometrical and vibrational characteristics. The most stable structures are: linear C_{∞v} for Li₂NO⁺(triplet); plane bicyclic C_{2v} for Li₂OF⁺, Li₂SCl⁺, Li₂NO⁺ (singlet), and Li₂PS⁺(singlet); T-shaped for Li₂OCT⁺, SFLi₂⁺, Li₂NS⁺, POLi₂⁺. C_s for Li₂PS⁺(triplet) and Li₂SCl⁺. The affinities of LiAB for Li⁺ ions are also calcd.

миср.
пацен
смп-мр,
смафумк,
Di

(16)

C.A. 1998, 128, N10

F: LiFH

P: 3

18B141. Поверхности потенциальной энергии реакции $\text{Li}+\text{HF}$. Изучение основного и низших возбужденных состояний дублетного LiFH методом КВ по отношению к нескольким исходным конфигурациям. Potential-energy surfaces for the $\text{Li}+\text{HF}$ reaction. MRDCI study of the ground- and lower excited-states for doublet LiFH / Aguado Alfredo, Suarez Cristina, Paniagua Miguel // Chem. Phys. - 201, 1. - С. 107-120. - Англ. Методом КВ по отношению к нескольким исходным конфигурациям в трехэкспонентном базисе с включением поляризационных функций исследована потенциальная поверхность LiFH симметрии C_{2v} . Изучены пять низших дублетных состояний и обсужден механизм реакции $\text{Li}+\text{HF}$. Предсказано, что облучение лазером с частотами 6000-9000 cm^{-1} будет катализировать реакцию с образованием $\text{LiF}+\text{H}$. Библ. 33.

LiOF_2

1998

Charvin D.P. et al.,

ab initio
pacem
comp - pt,
li, cm a -
8 u 6 H.

Zh. Neorg. Khim. 1998,
43(2), 280 - 293

(Cu · LiBO_2 ; III)

Li_3F_2 (9)

2000

134: 9663m Ionization energies of hyperlithiated Li_2F molecule and $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=3,4$) clusters. Yokoyama, K.; Haketa, N.; Tanaka, H.; Furukawa, K.; Kudo, H. (Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki, Japan 319-1195). *Chem. Phys. Lett.* 2000, 330(3,4), 339-346 (Eng), Elsevier Science B.V. Ionization energies (IEs) of hyperlithiated Li_2F mol. and non-stoichiometric $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=3,4$) clusters detected in a pulsed supersonic cluster beam expanded from a laser-ablation source are reported for the first time. The IEs detd. by photoionization were 3.78 ± 0.2 for Li_2F , 4.32 ± 0.2 for Li_3F_2 , and 4.30 ± 0.2 eV for Li_4F_3 . The IEs agree with theor. IEs calcd. by ab initio methods, supporting the theor. prediction that Li_2F has a hyperlithiated configuration in which the odd electron delocalizes over the two Li atoms and that Li_3F_2 and Li_4F_3 have one or two odd-electron localized configurations.

Li₄F₃ (9)

2000

134: 9663m Ionization energies of hyperlithiated Li_2F molecule and $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=3,4$) clusters. Yokoyama, K.; Haketa, N.; Tanaka, H.; Furukawa, K.; Kudo, H. (Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki, Japan 319-1195). *Chem. Phys. Lett.* 2000, 330(3,4), 339-346 (Eng), Elsevier Science B.V. Ionization energies (IEs) of hyperlithiated Li_2F mol. and non-stoichiometric $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n=3,4$) clusters detected in a pulsed supersonic cluster beam expanded from a laser-ablation source are reported for the first time. The IEs detd. by photoionization were 3.78 ± 0.2 for Li_2F , 4.32 ± 0.2 for Li_3F_2 , and 4.30 ± 0.2 eV for Li_4F_3 . The IEs agree with theor. IEs calcd. by ab initio methods, supporting the theor. prediction that Li_2F has a hyperlithiated configuration in which the odd electron delocalizes over the two Li atoms and that Li_3F_2 and Li_4F_3 have one or two odd-electron localized configurations.

ψ
д.н. Ф.н-1
($n=2-5$)

[Om 41485]

2002

Naoki Haxeta et al.,

геометр.,
электрон.
сп-ра

J. Mol. Struct. (Theochem)
2002, 577, 55-67