

# $X \cdots Y$ ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ; $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) 复合物中锂键、氢键的理论计算

刘雅萌<sup>1</sup>, 李 俊<sup>2</sup>, 高爱舫<sup>3</sup>, 甄 岩<sup>4\*</sup>

(1. 北京工业大学生命科学与生物工程学院, 环境与病毒肿瘤学北京市重点实验室, 北京 100124;

2. 广东第二师范学院化学系, 广州 510303; 3. 河北地质大学水资源与环境学院, 石家庄 050031;

4. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 在 CCSD(T)/cc-pVTZ 水平下, 对  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) 复合物的 9 个结构进行几何构型优化和红外振动频率计算. 根据定域化分子轨道、原子自然电荷、Wiberg 键级的分析表明 HFLiF 分子中的 H—F 键是共价键, 而 Li—F 键则为离子键而非共价键.  $\text{H}_3\text{N} \cdots Y$  ( $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ )、 $\text{H}_2\text{O} \cdots Y$  ( $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) 中的氢键或锂键源于静电相互作用, 并非共用电子的共价键. 结合能的计算表明: 与 HF 相比, LiF 与  $X$  ( $X = \text{LiF}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ) 的结合能更高; 结合能从高到低依次为  $\text{LiF} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ . 红外振动频率分析表明 HF 与  $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  形成红移氢键, 即 H—F 键长增加, 相应的 H—F 伸缩振动频率降低.  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{LiF}$  的 Li—F 键键长增加同时伸缩振动频率减少. 而 LiF 与  $\text{H}_2\text{O}$  形成锂键后, 键长增加 0.001 6 nm, 而 Li—F 的伸缩振动频率反而增加了  $2 \text{ cm}^{-1}$ , 即蓝移锂键.

**关键词:**  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) 复合物; 蓝移锂键; 氢键; 定域化分子轨道

中图分类号: O43

文献标志码: A

文章编号: 1000-5463(2017)05-0043-05

## Theoretical Studies on Hydrogen Bond and Lithium Bond in $X \cdots Y$ ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ; $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) Complexes

LIU Yameng<sup>1</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, GAO Aifang<sup>3</sup>, ZHEN Yan<sup>4\*</sup>

(1. College of Life Science & Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing Key Laboratory of Environmental and Viral Oncology,

Beijing 100124, China; 2. Department of Chemistry, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, China;

3. School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

4. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Nine structures of  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) complexes were optimized at CCSD(T)/cc-pVTZ level. The results of natural atomic charges, Wiberg bond index and localized molecular orbitals suggest that H—F bond in HFLiF is covalent, but Li—F bond is more like ionic instead of covalent. The bind energy of LiF with  $X$  ( $X = \text{LiF}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ ) is higher than that of  $X \cdots \text{HF}$ . The order of bind energy is  $\text{LiF} \cdots Y > \text{H}_3\text{N} \cdots Y > \text{H}_2\text{O} \cdots Y$  ( $Y = \text{LiF}, \text{HF}$ ). The obtained vibrational frequencies of H—F bond in  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HF}$  or  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$  decrease while H—F bond length increase, suggesting a red-shifting hydrogen bond. The red-shifting lithium bond is also found in  $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{LiF}$ . In  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{LiF}$ , it is found that Li—F bond elongated 0.001 6 nm while the stretch vibrational frequency of Li—F increased  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Thus, the lithium bond in  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{LiF}$  should be considered as blue-shifting lithium bond.

**Key words:**  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) complexes; blue-shifting lithium bond; hydrogen bond; localized molecular orbital

氢键在化学、物理和生物等领域中发挥着关键的作用, 其成键规律及性质一直是研究热点<sup>[1-10]</sup>.

研究发现, 在  $X-H \cdots Y$  的氢键中, 由于 Y 的孤对电子可以填入  $X-H$  的反键轨道形成电荷转移导致

收稿日期: 2016-12-31

《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal.scnu.edu.cn/n>

基金项目: 广东省高层次人才项目(9010-14193); 河北省青年拔尖人才计划

\* 通讯作者: 甄岩, 教授, Email: zhenyan@bjut.edu.cn.

X—H 键被削弱,体现为 X—H 的键长增加,且其伸缩振动频率降低,即红移现象<sup>[2-3]</sup>. 1998 年 AND 等<sup>[4]</sup>在研究苯二聚体中的氢键时发现了与上述情况相反的蓝移现象,即 X—H 键长缩短且其振动频率升高而非降低. 蓝移氢键的发现引起了科学家的广泛兴趣<sup>[4-7]</sup>. 对于氢键或者锂键产生蓝移的原因,近年来人们试图从静电吸引作用和排斥作用<sup>[6]</sup>、相互竞争的吸引作用<sup>[7]</sup>、价键理论<sup>[3]</sup>进行解释,但尚未得到一致的结论. 锂及其化合物是重要的电池电极材料<sup>[11-12]</sup>. 锂与氢类似,只有 1 个价电子,这使得它可以与其它原子形成单键,如 HF 或 LiF. 1970 年, KOLLMAN, LIEBMAN 和 ALLEN 等提出锂键后,锂键也成为化学领域的研究热点之一<sup>[13-14]</sup>. 与氢键相似,在锂键连接的 X—Li…Y 中,由于 Y 的作用导致 X—Li 的振动频率降低,表现为红移<sup>[14]</sup>. FENG 等<sup>[15]</sup>在 MP2/6-311++G(d,p) 水平下对一系列含锂键复合物进行理论研究,发现 F<sub>3</sub>C—Li…NH<sub>3</sub> 中 C—Li 键长虽然增加了 0.002 nm,但其振动频率增加了约 100 cm<sup>-1</sup>,即蓝移锂键.

锂键、氢键都是分子间的弱相互作用. 在讨论化学键及其成键方式时,常用 X…Y 复合物(X=N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 等孤对电子供体; Y=LiF、HF、HLi 等)作为研究对象<sup>[13]</sup>. 最近 SHAHI 和 ARUNAN<sup>[16]</sup>在 MP2/aug-ccpVTZ 的水平下对上述复合物进行了理论研究,以讨论不同 X、Y 间形成的锂键或氢键,并预测了复合物的结合能、红外光谱等性质. 本文选择 LiF、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 分别与 LiF、HF 形成的复合物为研究对象,采用更为精确的研究方法进行理论计算,并结合定域分子轨道方法讨论其中氢键、锂键的成键方式和特点. 研究提供了更准确的结合能以及红外光谱结果,为研究含氢键、锂键化合物的实验研究提供一些理论线索.

## 1 计算方法

在 CCSD(T)/cc-pVTZ 水平下<sup>[17-18]</sup>,对本文讨论的所有复合物进行优化得到其平衡几何构型. 在相同水平下,对所有构型进行谐振频率计算以获得振动频率和零点校正能(ZPVE). 本文采用 wB97X-D 方法<sup>[19]</sup>结合 cc-pVTZ 基组计算所有构型的自然原子电荷(Natural atomic charge)、Wiberg 键级<sup>[20]</sup>,并用定域化分子轨道讨论了其中的化学键的性质. 所有的密度泛函理论计算均用 Gaussian 09 程序<sup>[21]</sup>完成;CCSD(T)计算由 CFOUR 程序<sup>[22]</sup>完成;自然原子电荷以及 Wiberg 键级由 Gaussian09 软件包中的 NBO 3.1 程序计算获得;定域化的分子轨道

(LMOs)采用 Pipek-Mezey<sup>[23]</sup>的方法,通过对正则分子轨道(CMOs)进行酉变换得到.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HF、LiF、NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O 单体的计算

首先对 HF、LiF、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 分子进行计算研究. 优化得到的 H—F 键长为 0.091 6 nm,其伸缩振动频率  $\nu(\text{HF})$  为 4 162 cm<sup>-1</sup>,强度为 104 km/mol. NBO 计算得到 H—F Wiberg 键级为 0.71,原子自然电荷为 0.54(H), -0.54(F). Li—F 键长为 0.157 7 nm,其伸缩振动频率  $\nu(\text{LiF})$  为 907 cm<sup>-1</sup>,强度为 142 km/mol. Li—F 键的 Wiberg 键级为 0.18, Li 和 F 原子的原子自然电荷分别为 0.91、-0.91. 计算得到的 H<sub>2</sub>O 分子中 O—H 键长为 0.095 8 nm, H—O—H 键角 104°. NH<sub>3</sub> 中 N—H 键长 0.101 4 nm,键角 113°. 上述构型的几何参数与实验数据基本一致<sup>[24-26]</sup>,表明计算方法合理可靠.

### 2.2 X…Y 复合物

优化得到的 9 个 X…Y (X=LiF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O; Y=HF, LiF) 复合物的几何构型(图 1)及能量最低异构体的相关参数(表 1).

HFLiF 分子得到环型结构 1 和直线型结构 2. 结构 1 的能量比结构 2 的低 63 kJ/mol. 直线型结构 2 含有 2 个虚频,其数值均为 218i cm<sup>-1</sup>. 沿着这 2 个虚频的振动方向进一步优化发现结构 2 变为环型结构 1. 这表明结构 2 不是一个稳定的异构体.

与 HFLiF 相似, LiFLiF 也得到环型结构 3 和直线型结构 4. 环型结构 3 的能量比直线型结构 4 低 117.7 kJ/mol. 直线型结构 4 的振动频率计算结果没有发现虚频,说明 LiFLiF 的直线型结构是稳定的异构体.

计算发现了 2 个能量接近的 H<sub>3</sub>N…LiF 结构,其中对称性为 C<sub>3v</sub> 的结构 5 比结构 6 能量低约 0.6 kJ/mol. 2 个结构的频率计算表明其均为稳定的异构体. 具有 2 个能量相近的异构体表明 H<sub>3</sub>N…LiF 沿 F(6)—Li(5)…N(1) 键角折叠时所需能量很小,即 H<sub>3</sub>N…LiF 的锂键不具有固定的方向性. 而 H<sub>3</sub>N…HF 的优化计算只得到 C<sub>3v</sub> 的结构 7,与结构 6 相似的 H<sub>3</sub>N…HF 结构在优化过程中转变为 C<sub>3v</sub> 的结构 7. 表明氢键结合的 H<sub>3</sub>N…HF 具有一定的方向性. H<sub>2</sub>O…LiF 的结构 8 为 C<sub>2v</sub> 对称性,频率计算证明其无虚频是稳定的异构体. 而 C<sub>2v</sub> 对称性的 H<sub>2</sub>O…HF 却存在 1 个约 220i cm<sup>-1</sup> 的虚频,沿着虚频的振动模式继续优化得到 C<sub>s</sub> 对称的结构 9.

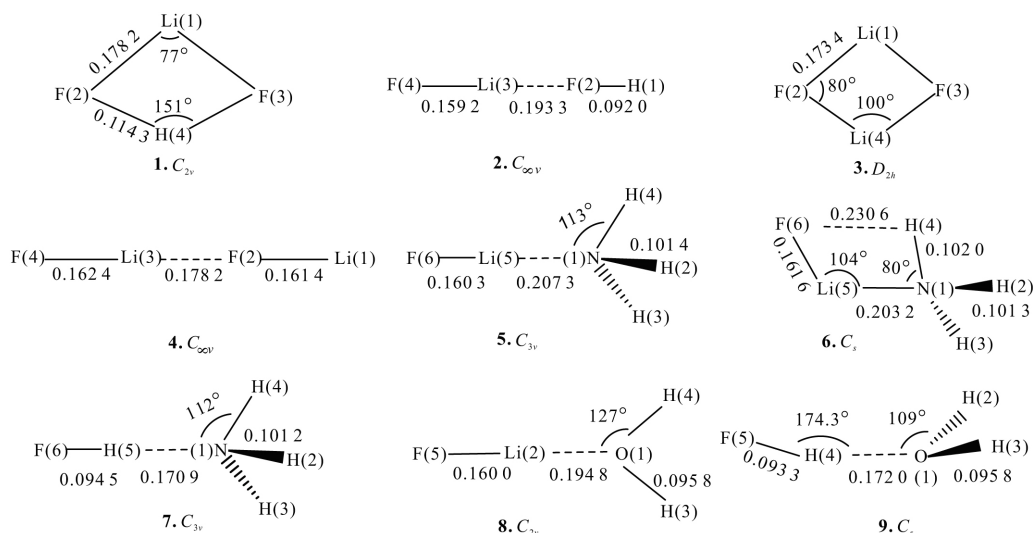
图 1 在 CCSD(T)/cc-pVTZ 水平下,  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{H}_3\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) 复合物的几何结构

Figure 1 Optimized geometry (bond length in nm, angle in degree) for  $X \cdots Y$  ( $X = \text{LiF}, \text{H}_3\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ ;  $Y = \text{HF}, \text{LiF}$ ) complexes obtained at CCSD(T)/cc-pVTZ level

表 1 不同结构零点能校正的结合能、原子自然电荷  $N$  以及 Wiberg 键级 WBITable 1 Binding energies with ZPVE ( $\Delta E$ ), natural atomic charge ( $N$ ), and Wiberg bond index (WBI) for different structures

| 结构                                | $N$                           | WBI                                     | $\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 文献值 <sup>[16]</sup> |
|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|---------------------|
| HFLiF (1)                         | H: +0.53, F: -0.74, Li: +0.94 | Li $\cdots$ F: 0.04, H $\cdots$ F: 0.36 | 104.1  | —                   |
| LiFLiF (3)                        | Li: +0.95, F: -0.95           | Li $\cdots$ F: 0.05                     | 250.4  | —                   |
| H <sub>3</sub> N $\cdots$ LiF (5) | Li: +0.83, N: -1.11           | N $\cdots$ Li: 0.09                     | 76.9   | 80.7                |
| H <sub>3</sub> N $\cdots$ HF (7)  | H: +0.55, N: -1.06            | N $\cdots$ H: 0.11                      | 40.1   | 54.4                |
| H <sub>2</sub> O $\cdots$ LiF (8) | Li: +0.85, O: -0.96           | O $\cdots$ Li: 0.07                     | 66.9   | 66.7                |
| H <sub>2</sub> O $\cdots$ HF (9)  | H: +0.55, O: -0.92            | O $\cdots$ H: 0.06                      | 26.3   | 35.8                |

### 2.3 原子自然电荷、Wiberg 键级和定域化轨道

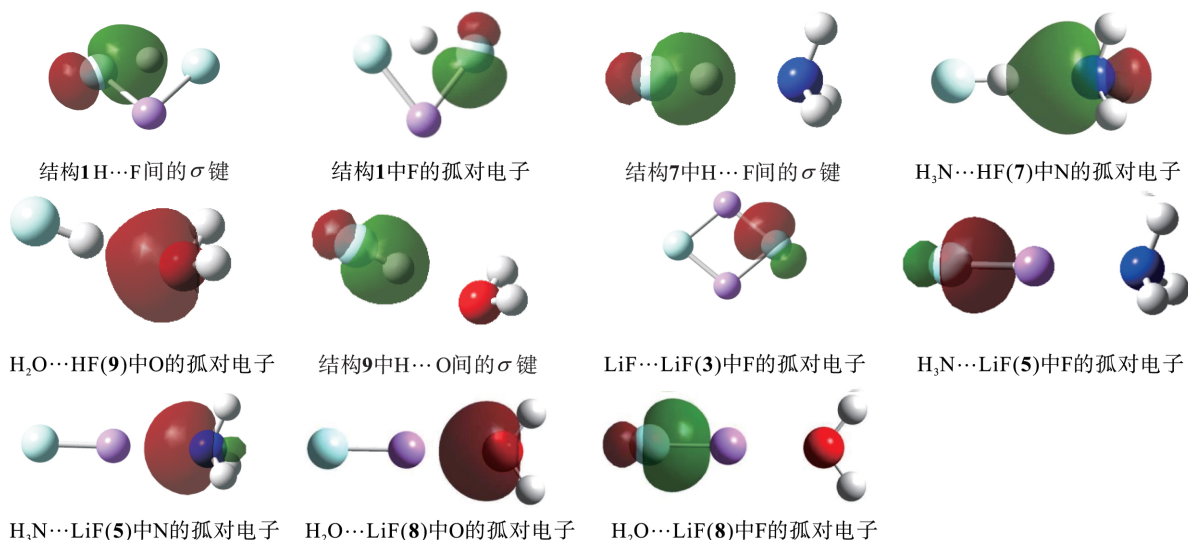
在  $X \cdots \text{HF}$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) 的 3 个能量最低异构体(表 1)中,氢键的键级依次为 0.06(9, O $\cdots$ H)、0.11(7, N $\cdots$ H)、0.36(1, F $\cdots$ H). 原子自然电荷的数据表明 H 原子的电荷值范围 0.53~0.55, 与其形成氢键的 N、O、F 原子的自然电荷分别为 -1.06、-0.92、-0.74. 可见,除 HFLiF 中的 F $\cdots$ H 键外, H<sub>3</sub>N $\cdots$ HF、H<sub>2</sub>O $\cdots$ HF 中的氢键都以静电相互作用为主,共价键成分较少. 由图 2 可知, HFLiF 中存在共享电子的共价键 H—F, 而 H<sub>3</sub>N $\cdots$ HF、H<sub>2</sub>O $\cdots$ HF 中仅能找到 N、O 原子的孤对电子轨道,没有形成共享电子的共价键.

采用与氢键相同的分析方法,  $X \cdots \text{LiF}$  ( $X = \text{LiF}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) 中锂键的 Wiberg 键级均  $\leq 0.09$ . 原子自然电荷的数据, Li 原子的电荷值范围 0.85~0.95, 与之形成锂键的 N、O、F 原子的自然电荷分别为

-1.11、-0.96、-0.74. 可见,上述锂键都以静电相互作用为主,不存在共价键成分. Li 原子与 F、O、N 原子间没有形成共享电子的共价键(图 2).

### 2.4 结合能

复合物的结合能不仅可以反映连接复合物的相互作用的强度,而且体现了复合物的稳定程度. 从表 1 可见, LiFLiF 的结合能最高(250.4 kJ/mol), 而 H<sub>2</sub>O $\cdots$ HF 的结合能最低(26.3 kJ/mol). 其中含锂键的复合物(1~5, 8)的结合能范围 66~250 kJ/mol, 结合能 LiFLiF > LiFNH<sub>3</sub> > LiFH<sub>2</sub>O. 含氢键的复合物结合能分别 26.3、40.1 kJ/mol. 因此,锂键复合物的结合能高于氢键. 与 H<sub>2</sub>O 相比,与 NH<sub>3</sub> 形成的锂键或氢键更强. 文献[17]在 MP2/aug-cc-pVTZ 水平下获得的结合能与本文的数据相比,除 H<sub>2</sub>O $\cdots$ LiF (8) 基本一致外, MP2 方法获得的其他复合物的结合能偏高 3~14 kJ/mol.

图 2  $X \cdots Y$  复合物的能量最低异构体的定域分子轨道Figure 2 Localized molecular orbitals of the lowest energy isomers of  $X \cdots Y$  complexes

## 2.5 红外振动光谱

在 CCSD(T)/cc-pVTZ 水平下得到的结构 5、6、7、8、9 的  $Y-F$  ( $Y = Li, H$ ) 键长及其变化量、 $Y-F$  ( $Y = Li, H$ ) 伸缩振动频率及其变化量列于表 2. HF 与  $NH_3$ 、 $H_2O$  形成氢键后,  $H-F$  键长分别增加了 0.002 9、0.001 6 nm, 相应的  $H-F$  伸缩振动频率降低了 359、644  $cm^{-1}$ , 发生红移. LiF 与  $NH_3$  形成锂键

后,  $Li-F$  键长增加了 0.002 6 nm (结构 5)、0.003 9 nm (结构 6), 频率则分别减少了 4、78  $cm^{-1}$ , 属于红移锂键. LiF 与  $H_2O$  形成锂键后 (结构 9), 键长增加了 0.001 6 nm, 而  $Li-F$  的伸缩振动频率增加了 2  $cm^{-1}$  出现蓝移的现象. 此结论纠正了前人在 MP2/aug-cc-pVTZ 水平下得到的  $H_2O \cdots LiF$  复合物 LiF 键伸缩振动频率红移 19  $cm^{-1}$  [16] 的结论.

表 2 在 CCSD(T)/cc-pVTZ 水平下得到的不同结构的  $X-F$  ( $X = Li, H$ ) 键长  $r$  及其  $\Delta r$ 、 $Y-F$  ( $Y = Li, H$ ) 伸缩振动频率  $\nu$  及其  $\Delta\nu$

Table 2 Bond lengths  $r$  of  $X-F$  ( $X = Li, H$ ), the  $\Delta r$ ,  $Y-F$  ( $Y = Li, H$ ) stretching frequencies  $\nu$  and the  $\Delta\nu$  for different structures determined at CCSD(T)/cc-pVTZ

| 复合物               | 结构名称 | $r/(nm)$ | $\Delta r/(nm)$ | $\nu/(cm^{-1})$ | $\Delta\nu/(cm^{-1})$ |
|-------------------|------|----------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| $H_3N \cdots LiF$ | 5    | 0.160 3  | 0.002 6         | 903             | -4                    |
|                   | 6    | 0.161 6  | 0.003 9         | 829             | -78                   |
| $H_3N \cdots HF$  | 7    | 0.094 5  | 0.002 9         | 3 518           | -644                  |
| $H_2O \cdots LiF$ | 8    | 0.160 0  | 0.002 3         | 909             | 2                     |
| $H_2O \cdots HF$  | 9    | 0.093 2  | 0.001 6         | 3 803           | -359                  |

## 3 结论

自然原子电荷、Wiberg 键级以及定域轨道分析表明, 对  $X \cdots Y$  ( $X = LiF, NH_3, H_2O$ ;  $Y = HF, LiF$ ) 复合物中的锂键来自于静电相互作用, 可视为离子键而非共价键. 除  $HFLiF$  存在共价键成分的氢键外, 其余复合物中的氢键也以静电相互作用为主.

获得了较精确的结合能, 表明前人采用 MP2 方法计算的结果除  $H_2O \cdots LiF$  外偏高 3~14 kJ/mol. 含锂键的复合物结合能大小依次为  $LiFLiF > LiFNH_3 >$

$LiFH_2O$ . 含氢键的复合物的结合能  $HFNH_3 > HFH_2O$ . 此外  $LiFNH_3$ 、 $LiFH_2O$  的结合能比  $HFNH_3$ 、 $HFH_2O$  的高, 表明锂键的强度比氢键更高.

HF 与  $NH_3$ 、 $H_2O$  形成氢键后,  $H-F$  键长增加, 相应  $H-F$  伸缩振动频率降低 (红移). LiF 与  $NH_3$  形成锂键后,  $Li-F$  键长增加、频率降低, 产生红移. 而 LiF 与  $H_2O$  形成锂键后, 键长增加 0.001 6 nm, 而  $Li-F$  的伸缩振动频率增加 2  $cm^{-1}$ , 表现为蓝移. 这纠正了前人关于复合物  $H_2O \cdots LiF$  中  $Li-F$  键伸缩振动频率红移的结论.

## 参考文献:

- [1] DESIRAJU G, THOMAS S. The weak hydrogen bond [M]. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [2] RATAJCZAK H. Charge-transfer properties of the hydrogen bond. I. Theory of the enhancement of dipole moment of hydrogen-bonded systems [J]. Journal of Physical Chemistry, 1972, 76: 3000–2004.
- [3] CHANG X, ZHANG Y, WENG X, et al. Red-shifting versus blue-shifting hydrogen bonds: a perspective from ab initio valence bond theory [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(17): 2749–2756.
- [4] AND P H, ŠPIRKO V, AND H L S, et al. Anti-hydrogen bond in the benzene dimer and other carbon proton donor complexes [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(15): 2501–2504.
- [5] 杨颢, 张为俊, 裴世鑫, 等. N-H $\cdots$ O 红移氢键和蓝移氢键的理论研究 [J]. 中国科学 B, 2006, 36(3): 218–226.
- [6] LI X S, LIU L, SCHLEGEL H B. On the physical origin of blue-shifted hydrogen bonds [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(32): 9639–9647.
- [7] SCHUSTER P, ZUNDEL G, SANDORFY C. The hydrogen bond: recent developments in theory and experiments: structure and spectroscopy [M]. Amsterdam: North-Holland, 1976.
- [8] JEFFREY G A, SAENGER W. Hydrogen bonding in biological structures [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] SCHEINER S. In Theoretical models of chemical bonding [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
- [10] AND J J, JEMMIS E D. Red-, blue-, or no-shift in hydrogen bonds: a unified explanation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(15): 4620–4632.
- [11] 赵瑞瑞, 杨子莲, 杜鹃, 等. 锂源对固相合成  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料性能的影响 [J]. 华南师范大学学报 (自然科学版), 2015, 47(2): 48–52.  
ZHAO R R, YANG Z L, DU P, et al. Effects of lithium sources on the performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material derived by solid-state method [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2015, 47(2): 48–52.
- [12] 谭春林, 周豪杰, 许梦清, 等. 铋修饰  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池正极材料的研究 [J]. 华南师范大学学报 (自然科学版), 2013, 45(4): 100–103.  
TAN C L, ZHOU H J, XU M Q, et al. Study on bismuth modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode of lithium ion battery [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2013, 45(4): 100–103.
- [13] KOLLMAN P A, LIEBMAN J F, ALLEN L C. The lithium bond [J]. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92(5): 1142–1150.
- [14] AULT B S, PIMENTEL G C. Matrix isolation infrared studies of lithium bonding [J]. Journal of Physical Chemistry, 1975, 79(6): 621–626.
- [15] FENG Y, LIU L, WANG J T, et al. Blue-shifted lithium bonds [J]. Chemical Communications, 2004, 1(1): 88–89.
- [16] SHAHI A, ARUNAN E. Hydrogen bonding, halogen bonding and lithium bonding: an atoms in molecules and natural bond orbital perspective towards conservation of total bond order, inter- and intra-molecular bonding [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(42): 22935–22952.
- [17] DUNNING T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. Journal of Chemical Physics, 1989, 90(2): 1007–1023.
- [18] PRASCHER B P, WOON D E, PETERSON K A, et al. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2011, 128(1): 69–82.
- [19] CHAI J D, HEAD-GORDON M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(44): 6615–6620.
- [20] WIBERG K B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane [J]. Tetrahedron, 1968, 24(3): 1083–1096.
- [21] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.01 [EB/OL]. [http://www.gaussian.com/citation\\_g09.htm](http://www.gaussian.com/citation_g09.htm).
- [22] STANTON J F, GAUSS J, WATTS J D, CFOR version 1.0 [EB/OL]. <http://www.cfour.de>.
- [23] PIPEK J, MEZEY P G. A fast intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions [J]. Journal of Chemical Physics, 1989, 90(9): 4916–4926.
- [24] HUBER K P, HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure, constants of diatomic molecules [M]. vol. 4. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [25] LOVAS F J, TIEMANN E. Microwave spectral tables I. diatomic molecules [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1974, 3(3): 609–770.
- [26] JOHNSON M W, SANDOR E, ARZI E. The crystal structure of deuterium fluoride [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1975, 31(8): 1998–2003.

【中文责编: 谭春林 英文审校: 李海航】