

S_4, S_4^+

1952

 S_8, S_6, S_4, S_2 (D)

Braune, H., Steinbacher E.

Z.Naturforsch., 1952, 7a, 486-93 (Heu.)

The dissociation of sulfur vapor.

Ch.A., 1954, Iii

H₂, H, K

Egon V φ

J (S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, ¹²S₇, S₈) ¹²⁶⁸
XII 17

Bernowitz F., Lifshitz C.

J. Chem. Phys., 1968, 48, no. 1350 (Aug)

Photoionization of high-temperature
sulfur vapors. II Sulfur molecular
species.

See Gray, 1968, 570283

101-50-101
For. 001-50-101

10 B225. Спектр комбинационного рассеяния и силовые коэффициенты S_4^{2-} . Ward A. T. Raman Spectrum and force constants of S_4^{2-} . «Mater. Res. Bull.», 1969, 4, № 8, 581—590 (англ.)

В области 190—500 см^{-1} исследован спектр КР субlimированной серы, р-ренной в насыщенном водн. р-ре Na_2S при комнатной т-ре. Спектр КР возбуждался линией 6328А He—Ne-лазера. Измерена степень деполяризации линий КР. В спектре КР наблюдалось 5 линий. 193 (p), 251 (dp), 419 (p), 454 (p) и 493 см^{-1} (dp) (p — поляризованная, dp — деполяризованная). Эти полосы отнесены молекуле S_4 (точечная группа C_2). Крутильное кол. для S_4 , как ожидается, лежит ниже 100 см^{-1} и не наблюдалось, по-видимому, из-за наложения широкого релеевского крыла возбуждающей линии. Произведен расчет частот наблюдавшихся нормальных кол. S_4 в приближении валентного силового поля с использованием следующих геометрич. параметров $r_{\text{S-S}} = 2,04 \text{ \AA}$ для

S_4^{2-}

симметр;

сил. коэф.;

X. 1970

10

1969

XII - 213

XII - 111

BR

всех трех длин связей, $\angle SSS = 105^\circ$, диэдрич. угол $S-S-S-S = 90^\circ$. Приведен ряд аргументов в пользу того, что в исследованном р-ре существуют не нейтр. молекулы S_4 , а ионы S_4^{2-} . На основании существования в р-ре ионов S_4^{2-} обсужден механизм кристаллизации ромбич. S (I) и тригонального Se (II) из р-ров I, II в водн. р-рах Na_2S . Попытки обнаружения ионов Se_4^{2-} в р-рах полиселенидов методом спектроскопии КР оказались неудачными из-за недостаточной конц-ии II в р-ре.

А. Александров

Sy²⁻

geom.
cup-pr

Pearson R. G.

1970

J. Chem. Phys.,

1970, 52, 5, 2164

(C₆₀ H₂)₁₇

1972

S₄

5 Д404. ИК-спектры S₄. Meyer B., Ströyer Hansen T. Infrared spectra of S₄. «J. Phys. Chem.» 1972, 76, № 26, 3968—3969 (англ.)

Получены ИК-спектры и спектры поглощения в видимой области серы, изолированной в матрицах из Ne, Ar, Kr и Xe при 20° K. Полосы 668; 483; 320 и 270 см⁻¹ в ИК-спектре и 5300 Å в видимом спектре относятся к поглощению молекулами S₄. В некоторых матрицах наблюдается тонкая структура полосы 668 см⁻¹, объясняемая наличием различных центров захвата. Полосы поглощения 647 см⁻¹ и 6250 Å, появляющиеся одновременно, относятся к соединениям типа S₆ или S₈. Обсуждаются возможные структуры молекулы S₄. Библ. 14.
Ю. М. Л.

Ф. 1973 N. 5

S₄

1972

(M.H.)

h) 35837r Infrared spectra of S₄. Meyer, B.; Stroyer-Hansen, T. (Dep. Chem., Univ. Washington, Seattle, Wash.). *J. Phys. Chem.* 1972, 76(26), 3968-69 (Eng). In matrixes contg. S₂ at an M/R ratio of 100 to 500 at 20°K, uv absorption at 530 nm characteristic for S₄ appeared, and ir bands at 668, 483, 320, and 270 cm⁻¹ were found. Both the uv and ir spectrum gained intensity during annealing and irradiation with visible light. Fine structure of the 668-cm⁻¹ absorption, in Kr at 688, 681, 668, 660, 654, 647, 640, and 636 cm⁻¹, is due to different normal vibrations, and to lattice sites and to a transient species which absorbs at 647 cm⁻¹. A very weak absorption around 625 nm, apparently related to the 647-cm⁻¹ peak, belongs to a transient species, probably S₄ chains or S₄ rings.

C.A. 1973, 78, 116.

SO₃; S₂O; S₃; S₄; O₃ (vi) XI 3547 1973

Hopkins A. G., Tang Sheng-yuh,
Brown C. W.

J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N11, 3486-
-3490 (anne.)

Infrared and Raman spectra
of the low-temperature pro-
ducts from discharged sulfur
dioxide.

Proc. Amer. Chem. Soc., 1973, 215 184 10

31119.9131
TE, Ch, Ph, MGU

S₄

96559

1973

1356

Simon W. Bildung negativer Ionen in der Gasphase von Schwefel und Selen durch Elektronenstoss im Bereich der dissoziativen Resonanzanlagerung. "Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.", 1973, 12, N 2, 159-174 (нем., рез.англ.)

987 989 09 99 1006 ммк ВИНТИ

S₄

XII-1448

1974.

Кв. мех.
факт

103466d (Bonding in sulfur containing molecules. Miller, D. J. (Freeport Sulphur Co., Belle Chasse, La.). *Can. Sulphur Symp.*, [Pap.] 1974 (Pub. 1974), A, 12 pp. (Eng). Univ. Calgary, Dep. Chem.: Calgary, Can. A semiempirical MO method was used to study the bonding in S₄, Se₄, Te₄, S₆, S₆²⁻, and S₈.

C.A. 1975. 82 n 16

(45)

17

50326.6191

Ch, Ph, TC

41197

деееерр

19 75

S₄²⁻

(Ji)

X-4-8350

Daly Francis P., Brown Chris W.

Raman spectra of sodium tetrasulfide
in primary amines. Evidence for S₄²⁻
and S₈ⁿ⁻ in rhombic sulfur-amine soluti-
ons. "J. Phys. Chem.", 1975, 79, N4, 350-
354

(англ.)

0326 пик

311 312

0318

ВНИИТИ

S_2^- , S_3^- , S_4^{2+} (χ_{S-S}) XII 1425 1975

Steudel R.,

Z. Naturforsch., B; Anorg. Chem.,
Org. Chem., 1975, 30B (3-4), 281-2.

Determination of S-S bond
distances from vibrational
spectra.

C.A. 1975, 23 n/2. 18378c.

10

⊕₅

S₄²⁻

У - 14/27

1976

22 Б172. Замечание к статье Стейдела «Отнесение нормальных колебаний и силовые постоянные для тетрасульфид-иона S_4^{2-} ». Daly Francis P., Brown Chris W. Comment on «Vibrational assignment and force constants of the tetrasulfide ion, S_4^{2-} » by R. Steudel. «J. Phys. Chem.», 1976, 80, № 13, 1518 (англ.)

Приведены аргументы, опровергающие сделанное Стейделом (см. пред. реф.) отнесение линии КР 424 см^{-1} к примеси, а не к основным колебаниям аниона S_4^{2-} .
С. С. Букалов

(Di)

х. 1976. N 22.

1976

S⁻
44(V₁)

85:27015a Raman and ir spectra of solid alkali metal polysulfides. Eysel, Hans H.; Wieghardt, Gertraud; Kleinschmager, H.; Weddigen, G. (Anorg.-Chem. Inst., Univ. Heidelberg, Heidelberg, Ger.). *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1976, 31B(4), 415-18 (Ger). The Raman, ir and fir spectra of polycryst. samples of the polysulfides Na₂S₄, K₂S₄, Na₂S₆ were measured. A unique assignment of the internal vibrations of the tetrasulfide ion could be achieved.

C. A. 1976 85 N4

S_4^{2-}

X 13-14/27

1976

22 Б171. Отнесение нормальных колебаний и силовые постоянные для тетрасульфидиона S_4^{2-} . Steudel Ralf. Vibrational assignment and force constants of the tetrasulfide ion, S_4^{2-} . «J. Phys. Chem.», 1976, 80, № 13, 1516—1518 (англ.)

(vi)

В приближении модифицированного силового поля Юри—Бредли выполнен расчет нормальных колебаний аниона S_4^{2-} . Для валентных силовых постоянных центральной и концевой связей получены значения, соотв., 2,32 и 2,37 мдн/А. Показано, что линия КР 424 см^{-1} , относимая ранее к колебаниям иона S_4^{2-} , обусловлена примесью, вероятно, аниона S_5^{2-} . С. С. Букалов

X. 1976. N 22

S_4^{2-}

X 13-14127

1976

85: 54159g Vibrational assignment and force constants of the tetrasulfide ion, S_4^{2-} . Steudel, Ralf (Inst. Anorg. Anal. Chem., Tech. Univ. Berlin, Berlin, Ger.). *J. Phys. Chem.* 1976, 80(13), 1516-18 (Eng). A new normal-coordinate treatment was carried out on S_4^{2-} and the results suggest that the band at 424 cm^{-1} obsd. by F. P. Daly and Ch. W. Brown (*ibid.* 1975, 79, 350) and assigned to S_4^{2-} in the Raman spectrum of solid Na_2S_4 , is due to an impurity.

Chem. notes

Dr.

C.H. 1976. 85. N 8

S₄²⁻

1976

Cur. no. -) 85: 54160a Comment on, "Vibrational assignment and force
constants of the tetrasulfide ion, S₄²⁻" by R. Steudel. Daly,
Francis P.; Brown, Chris W. (Dep. Chem., Univ. Rhode Island,
Kingston, R. I.). *J. Phys. Chem.* 1976, 80(13), 1518 (Eng).
A reply to a polemic by R. Steudel (*ibid.* 1976.80.1516) is given.

C.A. 1976. 85. N8

1977

S₄

87:58789b Sulfur (S₄): an ab initio study. *J. Chem. Phys.* (Res. Sci. Chem., Apat. Natl. Univ., Canberra, Australia) **Chem.** 1977, 16(8), 2085-9 (Engl). The relative stability of ten possible electronic and conformational states of S₄ was studied

by ab initio STO-3G and 4-31G calcs. The STO-3G optimized geometry is significantly different from the 4-31G optimized geometry. Based on the present study in conjunction with previous exptl. and theor. enthalpies of formation for S₄, the triplet helix diradical is predicted to be the most stable among all possible forms including the *c*-S₄. The branched mol., sulfur trithiotrioxide (trigonal S₄), which has been proposed by extended Hueckel calcs., seems unlikely to exist according to the present study. The validity of the use of mol. total overlap population to explain the order of relative stability is also examined.

kl. seck.
pacer

Q: A. 1977. 87 W 8

Оттиски 6676 1978

12 Д165. Объяснение структурных различий S_4^{2+} , S_4^0 и S_4^{2-} . Foti Aniko E., Smith Vedene H., Salahub Dennis R. Explanation for the structural differences of S_4^{2+} , S_4^0 and S_4^{2-} . «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 1, 33—36 (англ.)

Методом рассеянных волн Ха в приближении ячеечного потенциала рассчитаны энергии МО и соответствующие им волн. ф-ции тетрамеров серы S_4^{2+} , S_4^0 и S_4^{2-} . В случае ионов S_4^{2+} и S_4^{2-} расчеты проводились с использованием экспериментально определенной геометрич. структуры: плоского квадрата, симметрия D_{4h} (S_4^{2+}), и неплоской разомкнутой структуры, симметрия C_2 (S_4^{2-}). Для нейтральной молекулы S_4^0 взята промежуточная плоская разомкнутая структура симметрии C_{2v} . Объясняются причины указанных изменений геометрич. структуры тетрамеров серы при последовательном добавлении пары электронов.

О. В. Сизова

касает
энергий
МО, структ.

ф. 1978, N 12

Омтисен 6676

1978

24 Б31. Объяснение структурных отличий S_4^{2+} , S_4^0 и S_4^{2-} . Foti Aniko E., Smith Ir Vedene H., Salahub Dennis R. Explanation for the structural differences of S_4^{2+} , S_4^0 and S_4^{2-} . «Chem. Phys. Lett.», 1978, 57, № 1, 33—36 (англ.)

Методом ССП X_α рассеянных волн рассчитано электронное строение молек. частиц S_4^{2+} , S_4^0 и S_4^{2-} для след. геометрич. конфигураций: S_4^{2+} — плоская квадратная (D_{4h}); S_4^0 — открытая плоская (C_{2v}); S_4^{2-} — неплоская (C_2). На основе полученного одноэлектронного спектра занятых и вакантных орбиталей, а также карт плотности волновых функций дано объяснение структурных отличий, наблюдаемых при переходе от S_4^{2+} к S_4^0 и S_4^{2-} . Основное состояние S_4^{2+} соответствует электронной конфигурации с полностью заполненными оболочками. При переходе от S_4^{2+} к S_4^0 происходит сильная перестройка одноэлектронного спектра. Наибольшее изменение претерпевает вакантная МО e_u (D_{4h}), энергия к-рой при переходе к S_4^0 понижается на 4,5 эв и становится уровнем Ферми. При этом энергия «запрещенной зоны» сильно уменьшается и достигает значения 0,55 эв. При переходе

 S_4^{2+} S_4^0 S_4^{2-} электронн.
строение

2: 1978 N24

от S_4^0 к S_4^{2-} такого сильного изменения энергий МО не наблюдается. Большая «запрещенная зона» (3,4 эв) в S_4^{2-} согласуется со стабильностью молекулы при геометрии C_2 . На основе анализа изменений электронного спектра сделан вывод, что растяжение связи S—S в S_4^{2+} способствует присоединению двух электронов при формировании S_4^0 , а деформация молекулы вне плоскости способствует присоединению дополнительных двух электронов, позволяющих образоваться иону S_4^{2-} .

И. Тополь



S₄

S₄²⁻

S₄²⁺

chem. 6676

1978

89: 118181a Explanation for the structural differences of sulfur (S₄²⁺, S₄⁰ and S₄²⁻). Foti, Aniko E.; Smith, Vedene H., Jr.; Salahub, Dennis R. (Dep. Chem., Queen's Univ., Kingston, Ont.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 57(1), 33-6 (Eng). An explanation for the geometry changes upon successive double redns. of S₄²⁺ (square planar, D_{4h} sym.) to neutral S₄ (for which the structure is unknown) and finally to S₄²⁻ (nonplanar, C₂ sym.) is given on the basis of orbital eigenvalues and wave functions calcd. with the SCF X α scattered-wave MO method.

структ.
молекул.

C.A. 1978, 84, N14

оттиск 9227

1979

13 Б30. Теоретическое исследование дикатионов тетрасеры, тетраселена и тетрателлура методом МО. Tanaka Kazuyoshi, Yamabe Tokio, Tera-
ma-e Hiroyuki, Fukui Kenichi. An MO the-
oretical study on the dications of tetrasulfur, tetrasele-
nium, and tetratellurium. «Inorg. Chem.», 1979, 18,
№ 12, 3591—3595 (англ.)

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО типа ЧПДП («Bull. Chem. Soc. Japan.», 1969, 42, 933) про-
ведены расчеты электронного строения дикатионов X_4^{2+} , $X=S, Se, Te$. В расчетах использована эксперим.
геометрия — D_{4h} в случае серы и C_{4h} в случае селена
и теллура с углами, близкими к прямым. Обсуждение
электронного строения проведено с использованием
локализованных МО, к-рые получены методом Эдми-

кв. мех.
расчет



(+2)

№ 1980 N 13

стона—Руденберга. Отмечена высокая степень локализации МО. Приведены значения орбитальных заселенностей, порядков π -связей, зарядов на атомах и двухцентровых вкладов в энергию. Отмечено, что все системы могут рассматриваться как хюккелевские 6π -системы, а их оптич. спектры поглощения могут быть описаны переходами $\pi(\text{ВЗМО}) \rightarrow \pi^*(\text{НВМО})$. Рассчитанные значения сил осцилляторов синглетных переходов хорошо согласуются с наблюдаемыми интенсивностями. Показано, что строение Te_4^{2+} несколько отличается от двух др. дикатионов значительно большим s -характером неподеленных пар.

С. Долин

1980

оптиск 9633

 S_4^{2-} S_4^{2-} кв. сеск.
расчет

18 Б32. Неэмпирическое исследование S_4^{2+} и S_4^{2-} .
Као James. S_4^{2+} and S_4^{2-} : an ab initio study. «J.
Mol. Struct.», 1980, 63, № 2, 293—300 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО с использованием базиса
44—31 Гф рассчитаны различные геометрич. configura-
ции ионов S_4^{2+} и S_4^{2-} . Для каждого иона рассчиты-
вались синглетные электронные состояния в геометрич.
конфигурациях: квадратной и трех возможных цепоч-
ных структурах (син, гоше и анти). Для S_4^{2+} рассмат-
ривались также синглетное состояние в прямоугольной
структуре, и триплетное состояние в квадратной струк-
туре (D_{4h}). Для каждой из рассматриваемых структур
 S_4^{2+} и S_4^{2-} проведены полная оптимизация геометрич.
параметров и анализ заселенностей по Малликену. Из-

X11-2043

X 1980 N 18

менения геометрич. параметров и хим. связи при переходе от одной структуры к другой проанализированы в терминах изменения заселенностей и эффективных зарядов атомов. Для S_4^{2+} установлено, что цепочная анти-форма является на 78,3 кдж/моль более стабильной, чем квадратная структура, что не согласуется с эксперим. данными. В квадратной конфигурации S_4^{2-} триплетное состояние на 47—53 кдж/моль лежит ниже синглетного состояния. Показано, что наиболее энергетически выгодной структурой S_4^{2-} является цепочная анти-структура, причем разность энергий между этой цепочной и прямоугольной структурами S_4^{2-} в синглетном состоянии составляет 173 кдж/моль. Отмечено, что наиболее стабильные возможные структуры S_4^+ и S_4^- должны быть также цепочными.

И. А. Тополь

S_4^{2+}

S_4^{2-}

кв. меш.
расст

8 Д137. S_4^{2+} и S_4^{2-} , неэмпирическое исследование.
 S_4^{2+} and S_4^{2-} : an ab initio study. Као James. «J. Mol. Struct.», 1980, 63, № 2, 293—300 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых ф-ций ОСТ-44-31ГФ исследовано электронное строение S_4^{2+} (I), S_4^{2-} (II) и S_4 (III). Рассмотрены квадратная, син-, анти- и гошконформации, а для III также прямоугольная. Триpletное состояние квадратной конформации II рассчитано в рамках ограниченного и неограниченного метода Хартри—Фока. Проведена оптимизация геометрии. Приведены геометрич. и энергетич. характеристики. Показано, что для I наиболее выгодна антиконформация (квадратная на 78,3 кдж/моль менее выгодна) с валентными углами 104,9°, причем терминальные связи (2,055 Å) короче не только центральной (2,383), но и связей в III (2,19—

XII-2043

Ф 1980 N 8

1980

Винный 9633

2,23), т. е. I обладает бутадиеноподобной структурой. Для II наиболее выгодна антиконформация с углом $105,7^\circ$ и длинами терминальных и центральной связи 2,281 и 2,301 Å; а для III — триплетная гошконформация с углом $104,1^\circ$. На основании полученных результатов высказано предположение, что S_4^+ и S_4^- также должны обладать цепной, а не циклич. структурой.

В. Л. Лебедев

S_4^{2-}

$[XII-2050]$

1980

ab initio Trsic M., Laidlaw W. F.,
pacrim

Int. J. Quantum Chem.,
1980, 17, N5, 969-974.



Sy²⁺

Sy

[Dimmuck 13201] 1981
Bhattacharyya A.H.,
et al.

Кв. вес.
раств.

J. Amer. Chem. Soc.,
1981, 103, N 25, 7458-
- 7465.

●
(вес. SN_2 ; III)

Si_4
 Si_4^{+2}

Cuthbertson A.F., 1981
et al.

Inorg. chim. acta,
1981, 49, N1, 91-97.

кв. мех.
раств.

 (Si_4^{+2} , Si_4^{+2} , Si_4^{+2} , III)

Sy²⁺

Ommuck 16105

1982

Burns R., Gillespie Rj.

коніам-
енекр;
аґаґу,
Сллі-
НОСМ.

Inorg. Chem., 1982, 21,
N11, 3877-3886.

S₄²⁺

1982

98: 62373f Resonance Raman spectroscopic studies on the Group 6A polyatomic cations S₄²⁺, Se₄²⁺, and Te₄²⁺. Clark, Robin J. H.; Dines, Trevor J.; Ferris, Lindsay T. H. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll., London, UK WC1H 0AJ). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982, (11), 2237-42 (Engl). The Raman and resonance Raman spectra of S₄²⁺ and Se₄²⁺ in oleum at room temp., of Te₄²⁺ in H₂SO₄, and of Te₄(Al₂Cl₇)₂ at ~80 K were recorded with a variety of excitation lines. The resonance spectra display long progressions, $\nu_1\nu_1$, in the $\nu_1(a_g)$ mode in each case, together with shorter progressions of the type $\nu_1\nu_1 = \nu_2(b_g)$. Anal. of the results leads to harmonic wavenos. of 584.7, 321.8, and 219.5 cm⁻¹ for S₄²⁺, Se₄²⁺, and Te₄²⁺, resp., in soln. and anharmonicity consts. of -0.35, -0.55, and -0.30 cm⁻¹, resp. Stretching force consts. (valence force field) in soln. are 2.78, 2.10, and 1.45 mdyne/Å, resp., the trans bond stretch-stretch interaction consts. being more than an order of magnitude greater than the cis bond ones. The ν_1 band excitation profile of each ion maximizes within the band contour of its lowest allowed electronic transition, i.e. those at 330, 410, and 510 nm for S₄²⁺, Se₄²⁺, and Te₄²⁺, resp. These results, coupled with detailed measurements on the Raman band polarizations at resonance, indicate that the assignment of the lowest allowed transition of each ion is $\pi^*(b_{2u}) \leftarrow \pi(e_g)$, ${}^1E_u \leftarrow {}^1A_{1g}$.

CKP, Wi,
WiXi, Cul. not.
~~DATA~~

C.A. 1983, 98, N8.

Sy²⁺

1982

3 Б1042. Расчеты методом ССП МО ЛКАО плоских квадратных молекул халькогенов X_4^{2+} и X_4 ($X=S, Se, Te$). SCF мо calculations on square planar chalcogene molecules X_4^{2+} and X_4 ($X=S, Se, Te$). Grope O., Sathre L. J., Wisloff-Nilssen E. «Curr. Aspects Quantum Chem., 1981. Proc. Int. Conf. and Workshop, Barcelona, 28 Sept.—3 Oct., 1981». Amsterdam e. a., 1982, 427—435 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в приближении эффективного остоного потенциала рассчитано электронное строение и равновесные межъядерные расстояния в плоских квадратных молекулах и ионах халькогенов X_4 и X_4^{2+} , где $X=S, Se, Te$. Исследована зависимость межъядерных расстояний от вида используемых валентных базисов сгруппированных гауссовых функций. Показано, что величины равновесных межъядерных расстояний, близкие к эксперим. значениям, могут быть получены при использовании двухэкспонентных валентных бази-

IX (15)

гометр, см.
м.п.

Х. 1984, 19, №3

Sy, Sec, Tec, Sy²⁺, Te²⁺

сов с учетом поляризац. d -функций, причем необходим тщательный выбор показателей степени экспонент поляризац. функций. Исследована зависимость получаемых результатов от изменения параметров эффективного остовного потенциала. Для атомов S, Se и Te приведены оптимизированные параметры эффективных остовных потенциалов в представлении Хузинаги и оптимизированные показатели степени экспонент поляризац. гауссовых d -функций для каждого из атомов халькогенов.

И. А. Тополь

S_4 , S_4^{2+}

1982

98: 78350g SCF MO calculations on square planar chalcogene molecules X_4^{2+} and X_4 ($X = S, Se, Te$). Gropen, O.; Saethre, L. J.; Wisloeff-Nilssen, E. (Inst. Math. Phys. Sci., Univ. Tromsøe, Tromsøe, Norway). *Stud. Phys. Theor. Chem.* 1982, 21(Curr. Aspects Quantum Chem. 1981), 427-35 (Eng). MO SCF calcs. with effective core potential (V. Bonifacis and S. Huzinaga, 1974) were made on the title mols. with square planar geometry. The results for bond lengths are compared with previous theor. and exptl. data. A double zeta quality basis set augmented with d functions for polarization is necessary to obtain reliable results for compds. contg. chalcogen atoms. The method of effective core potentials has proved to be a reliable procedure for these and similar compds.

meopen.
pacrum

(+2) 

Se_4 , Se_4^{2+}
 Te_4 , Te_4^{2+} 

C. A. 1983, 98, N10.

S_4 (see S_4^-)

1983

Clark Robin M.,
Fairclough David P. et
Time-Resolved Vib. 'al.
Spectrosc., [Proc. Int.
Conf. TRVS] 1982 (Pub. 1983),
213-218. ●

u. n.,
CKP

(see S_2^- ; III)

Sy

(Dmuck 16089)

1983

Rosenger W, Grade M.,
et al.,

Int. J. Mass Spectrom. and
Ion Phys., 1983, 47, 239-

-242.

A.P.

S_4^+

1984

Baird N. Colin.

Diagrams;
structure

J. Comput. Chem.,
1984, 5, n1, 35-43.

($\bullet$ $S^{\hat{n}}$; III)

S_4^{2+}

(DM. 20884)

1984

Clark R. F. M.,

(Vi, We, WeXe)

Chem. Soc. Rev., 1984,
13, N3, 219-244.

S₄

Om. 20334 1984
Feng W. L., Novaro O.,
et al.

неопрем.
распрем
сепрыком.

Chem. Phys. Lett. 1984,
III (3), 297-302.

● (с.м. O₃ ; III)

S₄

(om. 20577)

1984

Feng L., Novaro O.,

поверхн.
потенц.
энергии,
теорет.
расчет.

Int. J. Quantum. Chem.,
1984, 26, N4, 521-533.

Sy²⁺

1985

12 Д94. Некоторые аспекты применения методов МО и ВС для циклических 6-электронных 4-центровых связанных фрагментов и исследование J_4^{2+} методом ВС. Some aspects of the MO and VB theory for cyclic 6-electron 4-centre bonding units, and VB studies for J_4^{2+} . Harcourt Richard D. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 3—4, 235—247 (англ.)

Для циклических 6-электронных 4-центровых связанных фрагментов симметрии D_{4h} или D_{2h} предложена качеств. схема МО с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ). Такие фрагменты имеются в A_4^{2+} ($A=S, Se, Te$), S_2N_2 , $S_6N_4^{2+}$, $[(C_2F_5)_2Se_2]^{2+}$ и J_4^{2+} (I), каждый из которых обладает 2-электронной 4-центральной связью π - или $(\sigma+\pi')$ -типа. Построены локализованные МО, с помощью которых волн. ф-ция представлена в виде линейной комбинации «ковалентных» и «ионных конфигураций», причем ковалентные оказываются более важными. Ковалентные конфигурации генерируют структуры с повышенной валентностью, включающие в

структуры

(+6)

ср. 1985, 18, 112

Se_4^{2+} , Te_4^{2+} , S_2N_2 ...

качестве компонентов 3-электронные связи по Гаулингу, являющиеся первичными валентными структурами (ВС) для основного состояния. Связь в I описана с помощью структур с повышенной валентностью и льюисовских структур. Для I проведена полуэмпирическая и неэмпирич. оценка весов ВС. Обнаружено, что первичными льюисовскими структурами являются структуры с «длинными» связями. Библ. 36. Резюме

S_4^{2+}

1985

3 Б1010. Некоторые аспекты теории циклических фрагментов с 6-электронным 4-центровым связыванием, основанной на методах МО и валентных схем (ВС) и исследование J_4^{2+} методом ВС. Some aspects of the MO and VB theory for cyclic 6-electron 4-centre bonding units, and VB studies for J_4^{2+} . Harcourt R. D. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 3—4, 235—247 (англ.)

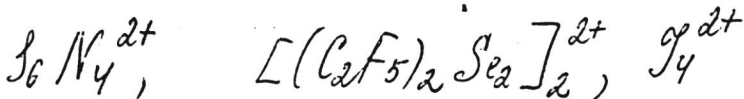
(1) Развита качеств. теория электронного строения циклич. 6-электронных 4-центровых систем симметрии D_{4h} и D_{2h} типа A_4^{2+} ($A=S, Se, Te$), S_2N_2 , $S_6N_4^{2+}$, $[(C_2F_5)_2Se_2]_2^{2+}$, J_4^{2+} . Показано, что подобные системы могут быть описаны как структуры с повышенной валентностью, в к-рых связывание обусловлено резонансом ВС, описывающих двухэлектронные связи $A-B$, $C-D$ и одноэлектронную связь между разрыхляющими МО соотв. фрагментов (3-электронные связи по Полингу). В кач-ве иллюстрации выполнены полуэмпирич.

46

X. 1986, 19, N 3

Se_4^{2+} , Te_4^{2+} , S_2N_2

и неэмпирич. расчеты методом ВС молек. иона J_4^{2+} . В полуэмпирич. расчете использовано приближение нулевого дифференциального перекрывания, а параметры метода оценены по эксперим. данным для атома J и молекулы J_2 . Неэмпирич. расчеты проведены в базисе ОСТ-5 ГФ. Расчеты показали, что наряду со структурами с повышенной валентностью в связывание вносят вклад люонсовские структуры с «длинными» (диагональными) связями. А. А. Багатурьянц



S₄²⁺

(Om. 21365)

1985

ab initio
pacem

/ 103: 11730j Ab initio valence bond calculations and the spin=paired diradical character of S₄²⁺. Skrezenek, Frances L.; Harcourt, Richard D. (Dep. Phys. Chem., Univ. Melbourne; Parkville, 3052 Australia). *Theor. Chim. Acta* 1985, 67(4), 271-4 (Eng). For cyclic S₄²⁺ in the ground state, the π -bond and σ -bond electron densities and total energies corresponding to different VB wts. [W_i] were obtained in ab-initio VB calens. with STO-6G basis sets for the s and p orbitals. Each of the VB calens. gave the largest W_i values to the 2 long-bond (spin-paired diradical) VB structures, the sum of which was ~50% of the total wt.

C.A. 1985, 103, N2

S²⁺
S₄

1985

20 Б1029. Неэмпирический расчет спин-спаренного состояния бирадикала S_4^{2+} методом валентных связей. Ab initio valence bond calculations and the spin-paired diradical character of S_4^{2+} . Skrezenek Frances L., Harcourt Richard D. «Theor. Chim. acta», 1985, 67, № 4, 271—274 (англ.)

Неэмпирическим методом валентных связей в *sp*-базисе (ОСТ-6ГФ) выполнен расчет электронного строения бирадикала S_4^{2+} (I) в основном состоянии при эксперим. геометрии I. Вес структур, соответствующих «удлиненным связям» (аналогично изоэлектронной циклич. 2-электронной 4-центрковой системе S_2N_2) составляет ~50%, при этом структура с локализацией всего заряда иона на одном атоме S имеет пренебрежимо малый вес. Отмечено, что резонанс шести валентных структур с наибольшими весами (с двумя нейтр. и двумя положительно заряженными атомами S) эквивалентен резонансу двух структур «повышенной валентности» с равномерным распределением положительного заряда между всеми атомами S, что приводит к дополнительному понижению полной энергии на ~0,04 ат. ед.

С. П. Долин

расчет

х. 1985, 19,
N 20

S₄²⁺

1985

9 Д130. Расчеты неэмпирическим методом валентных схем и бирадикальный со спаренными спинами характер S_4^{2+} . Ab initio valence bond calculations and the spin-paired diradical character of S_4^{2+} . Skrezenek Frances L., Harcourt Richard D. «Theor. chim. acta», 1985, 67, № 4, 271—274 (англ.)

Неэмпирическим методом валентных схем (ВС) в базе ОСТ-6ГФ, а также неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в том же базисе исследовано электронное строение 4-членной циклич. молекулы S_4^{2+} в основном (с нулевым спином) и низшем по энергии триплетном состояниях. Энергии МО ниже, чем энергии ВС, как и в случае аналогичного расчета S_2N_2 , однако полная энергия ВС на 0,29 ат. ед. ниже. Показано, что метод ВС приводит к большим (порядка 50%) весам структуры с длинной (диагональной) связью, в которой спины спарены. Это результат малочувствителен к выбору орбитальных экспонент.

В. Л. Лебедев

электронное
строение,
ab initio
расчет

cf. 1985, 18, 19.

Sy²⁺
(1)

(DM-22270)

1985

Tang T., Bader R. F. W.,
et al,

U.S.

Inorg Chem., 1985, 24,
N13, 2047-2053.

S_4^{2+}

1987

108: 173814v Electronic structure and bonding properties of sulfur, selenium, tellurium, bismuth, tin and germanium cluster ions S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{2+} , Bi_4^{2-} , Sn_4^{2-} and Ge_4^{2-} . Chen, Zhida; Lin, Yingzhang; Xu, Gungxian (Dep. Chem., Beijing Univ., Beijing, Peop. Rep. China). *Wuji Huaxue* 1987, 3(3), 1-6 (Ch). The electronic structure and bonding properties of cluster ions S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{2+} , Bi_4^{2-} , Sn_4^{2-} and Ge_4^{2-} were studied by EHMO method. The comparison of the bonding property between S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{2+} , Bi_4^{2-} with the plane square geometry and the butterfly geometry was performed. The stability of Sn_4^{2-} and Ge_4^{2-} ions was interpreted by the comparison of the electronic structure between Sn_4^{2-} , Ge_4^{2-} ions and P_4 , As_4 clusters.

структ. и
терм. св-ва,
расчет

(75) S_4^{2+} , Te_4^{2+} , Bi_4^{2-} , Sn_4^{2-} , Ge_4^{2-}

C.A. 1988, 108, n 20

Sy²⁺
Sy (2)

[Om. 27075]

1987

Harcourt R.D., Skrezenex
F.L.,

M.A.

J. Mol. Struct. Theochem,

(Kb. deek.
pachem)

1987, 151, 203-213.

S₄

(AM. 31749)

1988

Mohl D., Jones R.O.
et al.,

смыкнута,
неоп.
рацем

J. Chem. Phys., 1988,
89, 11, 6823-6835.

Sy

com. 30409

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi;

J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 406.



S4

1988

4 Л316. Изучение возбужденных электронных состояний S_4 , S_3 и S_2 пирена методом УФ-резонансного КР. Ultraviolet resonance Raman study of the pyrene S_4 , S_3 , and S_2 excited electronic states / Jones Colleen M., Asher Sanford A. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 5.— С. 2642—2661.— Англ.

Исследованы спектры резонансного КР (375—1650 см^{-1}) растворов пирена (I) в ацетонитриле при возбуждении импульсным излучением лазеров с $\lambda = 220—340$ нм. Проведен анализ зависимости интенсивности линий КР полносимметричных колебаний I от частоты возбуждающего света. Установлены корреляции между частотами этих колебаний в спектрах КР и компонент вибронной структуры в спектре поглощения I. Построены профили возбуждения линий КР I, которые интерпретированы с учетом не-кондоновских вкладов в интенсивность линий КР I. Отмечено изменение населенностей уровней и образование промежуточных форм I под действием мощных лазерных импульсов. Библ. 44.

И. В. А.

спектр КР

ср. 1989, № 4

S4

[om. 29854]

1988

теорет.
расчет
структ.
и
стабильн.

Laitinen R. S.,
Randolph B., et al.,
J. Comput. Chem.,
1988, 8, N 5,
658-662

S₄

1990

) 9 Б1024. Решение старой проблемы в химии элементарной серы. Теоретическое исследование тетрамера из атомов серы. Resolution of a long-standing problem in elemental sulfur chemistry: a theoretical study of tetrasulfur / Quelch Geoffrey E., Schaefer Henry F. III, Marsden Colin J. // J. Amer. Chem. Soc.— 1990.— 112, № 24.— С. 8719—8733.— Англ.

М.Н.
Неэмпирическим методом изучена ПВ потенциальной энергии (ППЭ) мало исследованного аллотропа элементарной серы состава S₄. Рассмотрено 11 изомеров различного строения. Расчеты изомеров в синглетном состоянии проведены на уровнях ССП, двух- и трехконфигурац. ССП и конфигурац. взвня с учетом одно- и двухкратных возбуждений. Для наиболее стабильных изомеров расчеты проведены также многоссылочным методом КВ и в рамках различных вариантов теории связанных кластеров. Используются расширенные двух-

X. 1991, N 9

и трехэкспонентные базисные наборы, дополненные двумя наборами поляризац. ф-ций. Для большинства стабильных изомеров рассчитаны гармонич. частоты колебаний, ИК- и КР-интенсивности. Найдено, что глобальному минимуму на ППЭ отвечает синглетная плоская цис-структура с симметрией C_{2v} . Транс-изомер всего на 10 ккал/моль менее стабилен. Триpletный транс- и спиральный изомеры практически вырождены. Дано отнесение частот колебаний в ИК-спектрах и полос поглощения в электронных спектрах для синглетных цис- и транс-изомеров. Результаты расчетов сопоставлены с эксперим. данными. Библ. 76. И. Н. Сенченя



S₄

1990

113: 238298e Resolution of a long-standing problem in elemental sulfur chemistry: a theoretical study of tetrasulfur. Quelch, Geoffrey E.; Schaefer, Henry F., III; Marsden, Colin J. (Cent. Comput. Quantum Chem., Univ. Georgia, Athens, GA 30602 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112(24), 8719-33 (Eng). Theor. studies of the potential energy surface of a poorly understood allotrope of elemental sulfur, S₄, have been performed with use of ab initio electronic structure theory. Eleven different isomers have been considered. Singlet states have been studied with SCF, two-configuration SCF (TCSCF), CISD (single and double excitation CI), and TC-CISD levels of theory, and selected triplet states have also been investigated with SCF and CISD theory. A few studies have also been performed on the most stable isomers with MR (multi-ref.)-CISD, CCSD (coupled cluster theory with single and double substitutions), and CCSDT-1 (CCSD with linearized triple substitutions) methods. Two basis sets, of double- ξ plus polarization (DZP) and triple- ξ plus double polarization (TZ2P) quality, resp., have been used. The

Ti, Vi.
pacemC.A. 1990, 113, N26

effects of f-functions on the S-S bond have been investigated with S_2 as an example with a TZ2P+f basis set. Harmonic vibrational frequencies, IR, and some Raman intensities have been evaluated, as have the ionization energies and the lowest energy electronic transitions for the most stable isomers. Exptl. data for these properties are compared with our theor. results. The global min. of S_4 is predicted to have a singlet cis planar structure (C_{2v} symmetry); there are several low-lying states, of which the closest to the global min. are a singlet trans isomer (≈ 10 kcal/mol above the cis), followed by triplet trans and helical isomers that are almost degenerate, and singlet four-membered puckered ring and branched three-membered ring isomers that are also almost degenerate. We have been able to assign most of the vibrational spectra previously attributed to S_4 to fundamentals of the cis and trans singlet isomers, and the electronic absorptions assigned to two isomers of S_4 match satisfactorily with the theor. predicted transition energies for these isomers.

Sy

1991

Billmers Richard I.
Smith Allan L.

спектры J. Phys. Chem. 1991,
95(11), 4242-5.

(cell. ● S₃; III)

S₄

[DM. 35272] 1991

Brabson G.D., Mielke L.,
Andrews L.,

crekmp.
6
mb. Ar

J. Phys. Chem. 1991, 95,
N1, 79-86.

S₄

1991

116: 28524m Electron affinities, shake-up affinities, and ionization energies of sulfur tetramer isomers. Von Niessen, W. (Inst. Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Germany). *J. Chem. Phys.* 1991, 95(11), 8301-8 (Eng). Nine isomers of $S_4(D_{\infty h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{3h}, D_{2d}, C_{2v}, C_{2h}, C_{3v}, C_s)$ have been studied with large basis sets in Green function, CASSCF, and single and multi ref. CI approaches. The C_{2v} and D_{2h} isomers are found to be nearly equally stable with the C_{2v} isomer 1 kcal/mol below the D_{2h} form and C_{2h} isomer about 10 kcal/mol higher in energy. All isomers have an appreciable electron affinity and some have several bound neg. ion states. Besides normal electron affinities they have shake-up affinities, which may also be strongly pos. The lowest ionization energies of the isomers range from 7.5 to 9 eV.

(Ae, cm adu
g)

C.A. 1992, 116, N 4

84

1991

7 Д110. Сродство к электрону, сродство встряски и энергии ионизации изомеров S_4 . Electron affinities, shake-up affinities, and ionization energies of S_4 isomers / von Niessen W. // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 11. — С. 8301—8308.— Англ.

С применением большого базиса в приближениях функции Грина, метода ССП в полном пространстве активных орбиталей и метода КВ с набором однократно- и двукратно возбужденных исходных конфигураций изучались изомеры S_4 ($D_{\infty h}$, D_{2h} , D_{4h} , D_{3h} , D_{2d} , C_{2v} , C_{2h} , C_{3v} , C_s). Показано, что изомер C_{2v} на 1 ккал/моль стабильнее D_{2h} , а изомер C_{2h} на ≈ 10 ккал/моль выше по энергии. Все изомеры имеют значительное сродство к электрону (0,5—3,5 эВ). Некоторые изомеры имеют несколько связанных состояний отрицат. иона. Проведены также расчеты величин сродства к электрону встряски. Миним. энергии ионизации находятся в интервале 7,5—9 эВ.

М.П.

Ф. 1992, № 7

24

1991

16 Б1038. Сродство к электрону, сродство встряхивания и энергия ионизации S_4 изомеров. Electron affinities, shake-up affinities, and ionization energies of S_4 isomers / von Niessen W. // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 11.— С. 8301—8308.— Англ.

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям (метод КВ НИК) рассчитаны изомеры молекулы S_4 симметрии $D_{\infty h}$, D_{2h} , D_{4h} , D_{3h} , D_{2d} , C_{2v} , C_{2h} , C_{3v} и C_s . Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций (13s10p3d)/[8s6p3d]. Орбитали получены многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве. Методом КВ НИК и методом ф-ции Грина для рассмотренных изомеров определены значения сродства к электрону, потенциалов ионизации, а также сродства к электрону для конечного состояния встряхивания. Все изомеры имеют положит. сродство к электрону и для анионов нек-рых из них найдено несколько связанных состояний.

А. А. Сафонов

М.П.

X. 1992, N 16

S₄

Om. 36725

1992

Hassanzadeh P., Andrews L.,

crkmp

manuscript

J. Phys. Chem. 1992, 96,
6579 - 6585.

Vibronic Absorption Spectra of
S₃ and S₄ in solid Argon.

S_4^{2+} , S_4^+ , S_4

1992

117: 137992d Structure and bonding in square-planar chalcogen rings. Saethre, Leif J.; Groppa, Odd (Inst. Math. Phys. Sci., Univ. Tromsø, N-9000 Tromsø, Norway). *Can. J. Chem.* 1992, 70(2), 348-52 (Eng). The mol. structures of square-planar X_4^{2+} , X_4^+ , and X_4 ($X = S, Se, Te$) were calcd. using the effective core potential model. For X_4^{2+} the agreement between exptl. and calcd. values is excellent provided that d orbitals are included in the basis set. For the hypothetical mols. X_4^+ and X_4 the bond lengths increase dramatically as one and, subsequently, two electrons are added to the systems. This increase is almost exclusively due to loss of bonding in the π system, whereas the bonding in the σ system remains relatively unaltered. Covalent single bond radii were predicted for S, Se, and Te for which the influence of π repulsion is removed. From the calcd. variation of bond lengths with at. charge, bond lengths are predicted for a series of planar disulfide rings.

компьютер,
неоп. пакет

(+2) $\otimes$ 11

Se_4^{2+} , Se_4^+ , Se_4

2) Te_4^{2+} , Te_4^+ , Te_4

C. A. 1992, 117, N 14

S₄

om 36856

1992

/ 117: 258621r Complex electron affinity processes in clusters of sulfur and silicon. Von Niessen, W.; Zakrzewski, V. G. (Phys. Theor. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, W-3300 Braunschweig, Germany). *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1992, 96(9), 1225 (Eng). Vertical, and in some cases adiabatic, electron affinities were calcd. for the clusters S_n and Si_n (n = 3-7) by using large basis sets. The effects of electron correlation were taken into account by CI and Green-function techniques. The clusters showed a complex behavior upon electron attachment. The isomers of S₄ showed normal electron-capture processes, as well as electron attachment with shake-up. The Si clusters showed multiple affinity states resulting from capture of an electron into different orbitals: Si₃ C_{2v} has at least three, Si₄ D_{2h} four, Si₅ D_{3h} two, Si₅ D_{4h} one, Si₆ C_{2v} three, and Si₇ two affinity states (vertical processes: Si_n + e⁻ → Si_n⁻ + hν). For the Si_n clusters, in some cases shake-up affinities were calcd. which were pos. The effects of electron correlation on the electron affinities were extremely large for the Si clusters in particular. In several cases, the differences between the adiabatic and vertical electron affinities were very large, amounting up to 1.5 eV.

Ac, meop. fac-
2em

(H) 

C.A. 1992, 117, N 26.

Si_n

n = 3 ÷ 7

S₄

1993

118: 263012t Resonance Raman spectra of the tetrasulfur molecule in the sulfur vapor. Picquenard, E.; Boumedien, M. S.; Corset, J. (Lab. Spectrochim. Infrarouge Raman, CNRS, 94320 Thiais, Fr.). *J. Mol. Struct.* 1993, 293, 63-6 (Eng). Raman spectra of S vapor at 620° under 530.8 nm excitation basically consist of resonance Raman spectra of the S₄ mol. Only the 3 sym. modes are obsd.; valence force field calcs. confirm the trans planar structure C_{2h} of S₄.

CKP, Di, Clu-
NOCM-

C.A. 1993, 118, N 26

S₄

1994

Bicaei Pan; Changkui
Duan, et al.

u.n.

Phys. Rev. B. 1994. 50,
N 23. C. 17556 - 17559.



(ceep. S₂; III)

S_4^{2+}

(DM-37587)

1994

структура, D_{2h}
стабильн.
теор. расчет

, 120: 280784e On the structure of S_4^{2+} and its formation from $2S_2^+$. Ab initio SCF and CASSCF studies. Sannigrahi, Mousumi; Grein, Friedrich (Dep. Chem., Univ. New Brunswick, Fredericton, NB Can. E3B 6E2). *Can. J. Chem.* 1994, 72(2), 298-303 (Eng). Ab initio studies up to the MP2/6-31G* level were performed on the geometry and energy of S_4^{2+} . Eleven different structures were considered. In the RHF/6-31G* method, the square structure is the most stable, followed by the trans-planar C_{2h} structure. S_4^{2+} (square) is 105.9 kcal/mol less stable than $2S_2^+$. Min. energy paths were calcd. for the reactions $2S_2^+ \rightarrow S_4^{2+}$, both in C_{2v} and D_{2h} symmetry. Using RHF/6-31G*, the transition state lies about 50 kcal/mol above the energy of square planar S_4^{2+} . Using CASSCF or MP2 methods this energy can be significantly lowered (to about 33 kcal/mol in MP2/6-31G*). Calcd. vibrational frequencies for the square structure are also given and compared with exptl. values.

C.A. 1994, 120, N22

S₄

1994

Zakrzewski V.G.,
von Niessen W.

Ac, I, Do,
мюр.
рачѣм

Theor. Chim. Acta 1994,
88 (1), 75-96.

(cur.  S₃ ; III)

S₄⁻

1995

F: S4-

P: 3

05.Д.0088. Кольца и цепи в кластерных анионах серы от S{-} до S[9]{-}. Теория (моделированный отжиг) и эксперимент (фотоэлектронный отрыв). Rings and chains in sulfur cluster anions S{-} to S[9]{-}: Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment) / Hunsicker S., Jones R. O., Gantefor G. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 15. - С. 5917-5936. - Англ.

Density functional calculations with simulated annealing have been performed for singly charged anions of sulfur clusters with up to nine atoms. The calculations predict the existence of two classes of structure: open (chain-like) and closed (ring-like), for which the vertical detachment energies (VDE) and the adiabatic electron affinities for transitions to states of the neutral clusters show pronounced differences. These calculations are complemented by photoelectron detachment measurements on sulfur cluster ions with up to 11 atoms using a pulsed arc cluster ion source. The measurements provide unambiguous evidence for the existence of two types

X. 1996, N 5

of isomers in both $S[6]\{-\}$ and $S[7]\{-\}$. Although ring structures are generally energetically more stable than chain structures, the environment used to generate the larger clusters ($n > 7$) favors the formation of the latter. The measured VDE and vibration frequencies agree well with the calculated values.



1999

F: S4

P: 3

131:107089 Vibrational study and molecular structure of two S₄ isomers in sulphur vapor. Boumedien, M. S.; Corset, J.; Picquenard, E. (Laboratoire de Dynamique, Interactions et Reactivite, CNRS UPR 1580, Thiais 94320, Fr.). J. Raman Spectrosc., 30(6), 463-472 (English) 1999 Raman spectra of sulfur vapor for two pressures (0.1 and 0.2 MPa) and various temps. up to 700.degree.C were recorded using several krypton ion and argon ion laser exciting radiation wavelengths. Resonance Raman enhancement effects in conjunction with isotopic effects allow one to distinguish three fundamental vibrational

C.A. 1999, 131

modes (.nu.s, .nu.c, .delta.s) a green absorbing (.lambda.max = 530 nm) chain-like S4 mol. from the mode belonging to S3 and other cyclic S6, S7 and S8 mols. Moreover, using a 647.1 nm excitation wavelength, several vibrational modes of another red absorbing (.lambda.max = 560-660 nm) branched-ring S4 isomer were characterized. Finally, normal coordinate treatments confirm the trans planar C2h structure of the chain-like S4 species, whereas a comparison of the obsd. and calcd. wavenumbers for the red absorbing S4 isomer is in agreement with a branched-ring structure.

F: S42+

P: 3

1999

132:15807 Preference of np.pi.-np.pi. Bonding (n = 3, 4) over Purely .sigma.-Bonded Species in M42+ (M = S, Se): Geometries, Bonding, and Energetics of Several M42+ Isomers. Krossing, Ingo; Passmore, Jack

Chemistry Department, University of New Brunswick Fredericton, NB E3B 6E2, Can. Inorg. Chem., 38(23), 5203-5211 (English) 1999 The dimerization energies of 2M2+ to give M42+ (M = S, Se) were calcd. as input into thermodyn. Born-Fajans-Haber cycle calcns. to det. the relat stabilities of salts of these mono- and dications in the solid state. Computed dimerization energies showed a strong dependence on the basis set and correlated method utilized. Coupled cluster calcns., compd. methods hybrid HF/DFT methods employing large basis sets

C. A. 2000, 132

[CCSD(T)/cc-pv5Z, CBS-Q B3PW91/6-311+G(3df)//B3PW91/6-311+G*] had to be used and showed an av. dimerization energy of 258 (199) kJ/mol for S (Se). Square planar $M42^+$ (S, Se) was fully optimized (B3LYP, B3PW91), and the calcd. vibrational spectra of $M42^+$ were then compared to averaged exptl. data to derive scal factors. The structure, bonding, and energetics of 7 starting geometries the $M42^+$ (M = S, Se) dication were computed (B3PW91), as well as AIM and analyses of these species. The global min. of the examd. S (Se) species the planar, 6. π -arom. $D4h$ sym. square, which is 76 (106) and 155 (115) kJ/mol more stable than a $D2h$ sym. $\pi^*-\pi^*$ -bonded rectangular $(S2^+)_2$ [$(Se2^+)_2$] dimer and a classical, σ -bonded, butterfly-shaped isomer, resp. This supports the thesis that the obsd. geometries of the homopoly cations of groups 16 and 17 and related species maximize pos. charge delocalization, resulting in thermodynamically stable $n\pi-\pi$. ($n \geq 3$) and $\pi^*-\pi^*$ bonds. The formation of chain-like $(Te42^+)_n$, polymeric $Te84^+$, and square planar $Te42^+$ is accounted for semiquant. The published, exptl. enthalpy of formation of gaseous $S4^+$ (1

131 kJ/mol) was computationally shown to be due to a fragmentation of $S6$ to give $S4^+$ and confirming earlier photoionization studies. An enthalpy of formation of kJ/mol was then established for the gaseous $S4^+$ cation, 159 kJ/mol lower the erroneously assigned published exptl. value.

F: S42-

P: 3

133:65365 Polysulfide Anions II: Structure and Vibrational Spectra of the and S52- Anions. Influence of the Cations on Bond Length, Valence, and To Angle. El

Jaroudi, Omar; Picquenard, Eric; Demortier, Antoine; Lelieur, Jean-Pierre; Corset, Jacques

Laboratoire de Dynamique Interactions et Reactivite, Universite P. M. Curie Centre National de la Recherche Scient Thiais 94320, Fr.

Inorg. Chem., 39(12), 2593-2603 (English)

2000 The influence of the cations on bond length, valence, and torsion angle S42- and S52- anions was examd. in solid alkali tetra- and pentasulfides relating their Raman spectra to their known x-ray structures through a fo field anal. The IR and Raman spectra of BaS4.cntdot.H2O and the Raman sp

2000

of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4 \cdot n\text{NH}_3$, $\gamma\text{-Na}_2\text{S}_4$, and $\delta\text{-Na}_2\text{S}_5$ are presented. Similarity of spectra of $\gamma\text{-Na}_2\text{S}_4$ with those of $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suggest similar structures of the S_4^{2-} anions in these 2 compds. with a torsion angle smaller than 90° . The variations of S-S bond length, S-S-S valence angle and dihedral angle of Sn_2^{2-} are related to the polarization of the lone pair electronic charge of the anion by the electric field of the cations. A correlation between the torsion angle and the S-S-S valence angle is shown as that previously reported between the length of the bond around which the torsion takes place and the dihedral angle value. These geometry changes are explained by the hyperconjugation concept and the electron lone-pair repulsion.

2000

F: S42+

P: 3

132:199592 Basis set and correlation effects in the calculation of accurate gas phase dimerization energies of two M_2^+ to give M_4^{2+} ($M = S, Se$). Jenkins, H. Donald B.; Jitariu, Luminita C.; Krossing, Ingo; Passmore, Jack; Suontamo, Reijo Chemistry Department, University of Warwick Coventry CV4 7AL, UK J. Comput. Chem., 21(3), 218-226 (English) 2000 The dimerization energies of two M_2^+ to give M_4^{2+} ($M = S, Se$) were calcd. They depend strongly on the size of the basis set and the correlation method used (ranging from 217 to 522 kJ/mol, $M = S$) and, therefore, a systematic study of basis set and

C.A. 2000, 132

correlation effects was performed [MP2, MP3, MP4(SDQ), CCSD, CCSD(T)]. The introduction of a second set of polarizing d-functions caused a significant redn. of the dimerization energies, but neither of the above limits is reached by the MPn ($n = 2, 3$ theory, even with the largest basis sets [cc-pVQZ]. However, convergence achieved by CCSD(T), compd. methods or hybrid HF/DFT calcns. employing flexible basis sets [e.g., CCSD(T)/cc-pV5Z, CBS-Q or B3PW91/6-311+G(3df)] revealed an av. dimerization energy of 261 (199) kJ/mol for sulfur (selenium), .DELTA.rH298 (2S2+ .fwdarw. S42+) is 257 kJ/mol. In the sele system the dependence on basis set and correlated method was less pronoun