

H50

H₂S O₃*

Оттиск 3473

1975

6 Б964. Реакция озона с сероводородом и его органическими производными. Becker K. H., Inocencio M. A., Schurath U. The reaction of ozone with hydrogen sulfide and its organic derivatives. «Int. J. Chem. Kinet.», 1975, 7, Symp. № 1, 205—220. Discuss., 235—247 (англ.)

спектр
Хемиллю-
минесценция

На струевом реакторе и в статич. реакторе объемом 220 м³ изучены хемиллюминесцентные (ХЛ) и темновые р-ции O₃ с малыми кол-вами H₂S, MeSH и Me₂S — газов, важных для аэрономии. В системе O₃—H₂S максимум скорости окисления и интенсивности ХЛ в статич. условиях достигается после периода индукции длительностью до нескольких минут. Скорость окисления сильно зависит от конц-ии O₃. Верхний предел константы скорости прямой бимолек. р-ции O₃ с H₂S найден равным $2 \cdot 10^{-20}$ см³/молекула·сек. Следы NO₂ тушат ХЛ и снижают скорость расходования O₃. Р-ции O₃ с H₂S и его Me-производными сопровожда-

X 1976 №6

ются синглетной ХЛ SO_2 . Триплетная ХЛ SO_2 полностью тушится при средних конц-ях горючего. Нижние пределы констант скорости тушения $\text{SO}_2(a^3B_1)$ различными молекулами (10^{-11} см³/молекула·сек): равны H_2S 5,6; MeSH 12,3; Me_2S 23,4; CS_2 8,3. В системе $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_3$ наблюдался новый спектр ХЛ при $\lambda > 5200$ А, предположительно приписанный электронно-возбужденному HSO^* . В системах $\text{MeSH}-\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{S}-\text{O}_3$ вместо него обнаруживаются полосы Мейнела колебательно-возбужденных радикалов $\text{OH}(X^2\Pi)$. Предложен цепной механизм р-ции, в к-ром носителями цепи являются радикалы SH и OH , а также нек-рый долгоживущий промежут. продукт, вероятно HSO , к-рый делает р-цию более чувствительной к присутствию акцепторов свободных радикалов.

В. Е. Скурат

HSO

1976

11 Б1045. Спектр хемилюминесценции радикалов HSO. Weber M., Schurath U., Becker K. H. Das Chemilumineszenzspektrum des HSO—Radikals. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1976, 80, № 11, 1244 (нем.)

При р-ции O_3 с радикалами SH наблюдали хемилюминесценцию в красной и ИК-области, связанную с переходом $^2A' \rightarrow ^2A''$ в радикале HSO. В спектре хемилюминесценции HSO выделены прогрессии ν_3' и ν_3'' слабо ангармоничного валентного колебания HS—O (ν_3' и ν_3'' равны 702 и 1018 cm^{-1} соотв.). В присутствии паров воды происходит эффективная релаксация. Спектр радикалов DSO более сложный: имеются полосы ν_3' , ν_3'' и ν_2' , ν_2'' (ν_2' и ν_2'' равны 600 и 770 cm^{-1} соотв.), переход 000—000 смещен в красную сторону на 10 Å, в присутствии паров воды также наблюдается релаксация.

А. Шведчиков

2.
спектр
хемилю-
минесц.

X, 1977. №11

1974

№ 3, 381—389 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты радикала SOH в основном $^2A''$ и первом возбужденном $^2A'$ состояниях. Принят сжатый гауссовский базис $[6|4][4|2]$, $[2|1]$ для S, O и H соответственно. Рассчитаны участки потенц. кривых по трем внутренним координатам вблизи равновесной геометрии и оценены силовые постоянные и колебательные частоты. Ряд расчетов выполнен с частичным учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) (все однократно и двукратно возбужденные конфигурации с пороговым отбором по энергии и учетом остальных по теории возмущений). Результирующие геометрии и дипольные моменты: $^2A''$ ($R_{\text{OH}}=1,802 \text{ \AA}$, $R_{\text{SO}}=3,08 \text{ \AA}$, $\angle \text{SOH}=109^\circ$), $^2A'$ ($R_{\text{OH}}=1,807 \text{ \AA}$, $R_{\text{SO}}=3,15 \text{ \AA}$, $\angle \text{SOH}=111^\circ$). Отмечена заметно бо́льшая, чем в SO и SO_2 , длина связи R_{SO} , а также сравнительно небольшие из-

4.1974
 N-10

менения геометрии при переходе в возбужденное состояние. Дипольные моменты соответственно 1,82 и 1,76 ед. Дебая. Проведен расчет сил осцилляторов перехода ${}^2A' \leftarrow {}^2A''$ как ф-ций R_{SO} и $\angle SOH$ в приближениях длины и скорости, результаты заметно различаются, приближение длины приводит к более корректным результатам. Оцененное время жизни ${}^2A' \tau \sim 3 \cdot 10^{-2}$ сек. Сделан расчет факторов Франка—Кондона для трех внутренних координат, обсуждена структура полосы поглощения, энергия перехода ${}^2A'(OOO) \leftarrow {}^2A''(OOO) \Delta E = 0,57$ эв, с учетом общей тенденции в ошибке таких расчетов оценивается $\Delta E \sim 0,6 \div 0,7$ эв. Обсуждены причины большей стабильности SOH по отношению к изомеру HSO (на 12 ккал/моль), сравниваются рассчитанные свойства этих изомеров.

Г. М. Жидомиров

SON

XU-18249

1977

19 B36. Неэмпирическое исследование радикала SON методами ССП и КВ. Sannigrahi A. B., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. Non-empirical SCF and CI study of the SON radical. «Chem. Phys.», 1977, 20, № 3, 381—389 (англ.)

Вблизи равновесных геометрич. конфигураций рассчитаны поверхности потенциальной энергии основного ($^2A''$) и 1-го возбужденного ($^2A'$) состояний радикала SON. Использован базис гауссовых функций s- и p-типа, центрированных на ядрах атомов, дополненный функциями s- и p-типа, центрированными на середине связи SO. В базисе одно- и двукратно возбужденных конфигураций проведены расчеты методом конфигурац. взаимодействия. Найденные значения равновесных межъядерных расстояний составляют: для связи OH 1,802 ат. ед. ($^2A''$) и 1,807 ($^2A'$), для связи SO 3,08 ($^2A''$) и 3,15 ($^2A'$), значения углов между связями равны 109° ($^2A''$) и 111° ($^2A'$). Отмечено, что при переходе

кв. мех.
расчет
поверхности
потенциальной
энергии

Х. 1977 N 19

1

от основного к 1-му возбужденному состоянию мало меняется значение равновесного угла, но сильно изменяется кривизна потенциала, отвечающего изгибу молекулы. Рассчитанная величина электронного перехода T_0 составляет 0,6—0,7 эв. При равновесных геометрич. параметрах основного состояния вычисленные величины дипольных моментов составляют 1,82 и 1,76 D для состояний ${}^2A''$ и ${}^2A'$ соотв. Найдено, что радикал SONH оказывается на 12 ккал/моль стабильнее, чем его изомер HSO .

А. В. Немухин

SOH

*9-18249

1977

Kb. Mex.
fractet

M. N.

S6: 177757d Non-empirical SCF and CI study of the SOH radical. Sannigrahi, A. B.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. (Univ. Bonn, Bonn, Ger.). *Chem. Phys.* 1977, 20(3), 381-9 (Eng). Ab-initio SCF and CI calens. with a double-zeta plus polarization AO basis were done to det. the geometries and dipole moments of the SOH radical in its ground (X^2A'') and first excited $^2A'$ state; the $^2A' \leftarrow ^2A''$ electronic transition including its vibrational characteristics was also studied. The radiative life time of the $^2A'$ state is the order of 3×10^{-2} s; the transition energy T_0 is predicted to be 0.6-0.7 eV.. The absorption max. was calcd. to occur when all three vibrational modes of the upper state possess their lowest quantum no. (i.e., there is almost no difference in geometry between the two states). The dipole moment in the ground-state equil. geometry. (O-H = 1.802 bohr, S-O = 3.08 bohr, and S-OH angle = 103°) is 1.82 D for the X^2A'' and 1.76 D for the $^2A'$ states, respectively. Extensive comparison with the HSO isomer was made; SOH is more stable than HSO by 12 kcal/mol.

C. A. 1977. 86 N24

HSO

С.Н.

XII-1424

X. 1977
N 16

16 Б31. Неэмпирическое исследование основного и первого возбужденного состояния радикала HSO методами ССП и КВ. Sannigrahi A. B., Thunemann K. H., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. Ab initio SCF and CI study of the ground and first excited state of the HSO radical. «Chem. Phys.», 1977, 20, № 1, 25—33 (англ.)

Вблизи равновесных геометрич. конфигураций рассчитаны потенциальные поверхности основного ($^2A''$) и первого возбужденного ($^2A'$) состояний радикала HSO. Использован базис гауссовых функций s - и p -типа, центрированных на ядрах атомов, дополненный связевыми ф-циями s - и $p\pi$ -типа, центрированными в точке, равноотстоящей от атомов S и O. В рамках процедуры ССП осуществлялась оптимизация пяти параметров — двух показателей экспонент связевых функций и трех внутренних молек. координат — длин связей H—S и S—O и угла между ними. Показано, что за счет варьирования параметров связевых ф-ций можно добиться понижения полной энергии до 0,017 ат.ед., практически одинакового как для основного, так и для возбужденного состояний. Найденные значения равновесных расстояний составляют: $R_e(\text{H—S}) = 2,55$ ат.ед. ($^2A''$) и $2,53$ ($^2A'$), $R_e(\text{S—O}) = 2,98$ ($^2A''$).

1977

05081-57*

и $3,22 (^2A')$, значения валентных углов равны $100,6^\circ$ и 95° соотв. По отношению к основным хартри-фоковским конфигурациям построены одно- и двукратно возбужденные конфигурации и для 5 фиксированных наборов геометрич. параметров проведены расчеты энергии методом конфигурац. взаимодействия (КВ). Вследствие учета КВ полная энергия понижается на 0,20 ат. ед. для основного состояния и на 0,18 — для возбужденного. Из изменений геометрич. параметров отмечено уменьшение равновесного расстояния $R_e(S-O)$ в основном состоянии до 2,91 ат. ед. Рассчитанная величина электронного перехода T_0 между основным и 1-м возбужденным состояниями 1,56 эв хорошо согласуется с эксперим. значением 1,778. При равновесных геометрич. параметрах состояния $^2A''$ вычисленные величины дипольных моментов составляют 2,27 и 1,78 D для основного и возбужденного состояния, соответственно.

HSO

*4-18050

1977

86: 147937v Ab initio SCF and CI study of the ground and first excited state of the hydrogen-sulfur-oxygen (HSO) radical. Sannigrahi, A. B.; Thunemann, K. H.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. (Univ. Bonn, Bonn, Ger.). *Chem. Phys.* 1977, 20(1), 25-33 (Eng). Potential surfaces for all 3 internal coordinates of the HSO radical in both its ground ($^2A'$) and 1st excited ($^2A'$) state were calcd. using ab initio SCF and CI methods. The T_0 value for the transition between these 2 electronic states is calcd. as 1.56 eV compared to the obsd. result of 1.778 eV. The half-life for this process is calcd. as 21 ms using the dipole length operator (a value of 7 ms is obtained when the generally less reliable dipole velocity is employed). In agreement with expt. the most probable vibrational transitions are calcd. to be $1 \leftarrow 0$ for SO stretch and $0 \leftarrow 0$ for both the bending and SH stretching modes. The SO bond length in the best treatment employed is 2.91 bohr in the ground state compared to 3.22 bohr for the $^2A'$ species, while much smaller changes are indicated for the other 2 coordinates upon excitation (100 vs 95° for internuclear angle and 2.55 vs 2.53 bohr for the SH bond length). At the calcd. ground state geometry the dipole moments of the lower and upper states are predicted to be 2.27 and 1.78 D, resp., with an O $\rightarrow$ S charge transfer indicated to occur as a result of the excitation process.

KB. Mex.
jaeger

C.A. 1972,
86 N20

147937-111X

H3O

ХЧ-18050

1977

~~8 Д157.~~ Неэмпирическое исследование основного и первого возбужденного состояний радикала HSO методами ССП и КВ. Sannigrahi A. B., Thunemann K. H., Peyerimhoff S. D., Buenker R. J. Ab initio SCF and CI study of the ground and first excited state of the HSO radical. «Chem. Phys.», 1977, 20, № 1, 25—33 (англ.)

Рассчитаны потенц. поверхности вблизи равновесной геометрии для основного $^2A''$ и первого возбужденного $^2A'$ состояний радикала HSO. Расчеты производились методами ССП и КВ (учитывалось ~2000 конфигураций) в двойном экспоненц. базисе с добавлением поляризующих ф-ций на атоме Н и ф-ций s- и p-типа, центрированных на линии связи S—O. При возбуждении эта

(УД.

ВЛЫ

кв. мех.
расчет

ЭГ; м.п.

1977-1724

9.1977. №8

связь заметно удлиняется (с 2,91 до 3,22 ат. ед); угол H—S—O незначительно уменьшается (со 100° до 95°), а длина связи H—S практически не изменяется. Расчетная энергия возбуждения равна 1,56 эв (эксперим. значение 1,778). Оценено время жизни возбужденного состояния ($\tau_{1/2}=21$ мсек). Расчет факторов Франка — Кондона показал, что при возбуждении для валентного S—H и деформационного колебаний наиболее вероятны переходы типа $0 \leftarrow 0$, а для валентного колебания S—O типа $1 \leftarrow 0$, что объясняется заметным изменением $R(\text{S—O})$. Переход в возбужденное состояние сопровождается переносом электронной плотности с O на S , что связано не только с характером вовлеченных в переход орбиталей ($n \rightarrow \pi^*(\text{S—O})$), но и с заметной перестройкой MO . Это осложняет применение простых качественных соображений при анализе перераспределения заряда при электронных переходах в рассматриваемой молекуле.

В. И. Барановский

HSO

87: 93013r Electronic spectrum and structure of the HSO radical. Schurath, U.; Weber, M.; Becker, K. H. (Inst. Phys. Chem., Univ. Bonn, Bonn, Ger.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(1), 110-19 (Eng). A chemiluminescence spectrum in the range 5200-9600 Å is assigned to the $^2A'-^2A''$ transition of the HSO radical. The 0-0 band is obsd. at 6960 Å. The deuterated radical was also studied. The vibrational frequencies deduced from the vibronic transitions are $\nu'_2(\text{HSO}) = 828$, $\nu''_2(\text{HSO}) = 1063$, $\nu'_2(\text{DSO}) = 600 \pm 10$, and $\nu''_2(\text{DSO}) = 770 \pm 10$ for the bending vibration, and $\nu'_3(\text{HSO}) = 702 \pm 5$ and $\nu''_3(\text{HSO}) = 1013 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for the SO bond stretch. The latter does not change significantly upon deuteration. The SH bond stretch ν_1 is not manifested in the spectrum, and is assumed to come close to the SH group frequency of 2570 cm^{-1} in the electronic ground state. The frequency increases slightly upon excitation to the $^2A'$ state, as follows from the shift of the 0-0 band to 6958 cm^{-1} upon deuteration. Approx. bond lengths and angles of HSO in both electronic states are deduced from the partially resolved subband structure of the vibronic bands, which is compared with computed band contours. Relative Franck-Condon factors obtained from the intensities within the ν''_3 progressions are in accordance with an increase of the SO bond length from $r''_{\text{so}} = 1.54$ to $r'_{\text{so}} = 1.69 \text{ Å}$. Emission from HSO ($^2A'$) is obsd. up to $\nu'_3 = 7$ in the system $\text{O}/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_3$. Excitation is believed to occur through the chemiluminescent reaction $\text{SH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SHO}^* + \text{O}_2$, leading to an upper limit of $\Delta H^\circ_f(\text{HSO}) \leq 14.9 \text{ kcal/mol}$.

1977

27/1/77

(41)

ΔHf

Di, Cipynt.

ΔHf

C. A. 1977

87 v 12

HSO

1977

✓ 12 Д696. Электронные спектры и строение радикала HSO. Schurath U., Weber M., Becker K. H. Electronic spectrum and structure of the HSO radical. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 1, 110—119 (англ.)

Исследованы спектры хемилюминесценции системы $O/H_2S/O_3$ в диапазоне 520—960 нм. Свечение отнесено к переходу ${}^2A' \rightarrow {}^2A''$ в радикале HSO, получающемся в реакции $SH + O_3 \rightarrow SHO + O_2$. Исследована вибронная структура спектров хемилюминесценции HSO и DSO. Сделаны выводы относительно геометрии радикала HSO. Эксперим. данные сопоставлены с результатами квантовохимич. расчетов стабильности, структуры, энергии возбуждения и колебательных частот HSO в основном и первом возбужденном состояниях. Библ. 23.
М. И. С.

Электр.
Спектр

Р., 1977, № 12

H80

1977

Toby Sidney, et al.

J. Photochem. 1977,
6 N4, 297-300

(спектры
химиче.)

(Cell. CN; III)

HSO

SON

HS₂ ✓

государственный
физический институт

(+1) В

19 F21. О геометрии радикалов HSO, SON и HS₂ в основном и первом возбужденном электронных состояниях. Sannigrahi A. B. On the geometry of HSO, SON and HS₂ radicals in their ground and first excited electronic states. «J. Mol. Struct», 1978, 44, № 2, 223—229 (англ.)

На примере молекул HSO, SON и HS₂ исследована применимость 3 моделей для качеств. предсказания геометрии и ее изменений при возбуждении. Рассмотрены модели Малликена—Уолша и Деба, основанные на представлениях теории МО, и модель Шнелле—Парра, в основе которой лежит метод валентных схем. Предсказания каждой из моделей сопоставлены с опубликованными автором ранее результатами неэмпирич. расчетов методом конфигурац. взаимодействия. Показано, что ни одна из моделей не в состоянии правильно описать изменение геометрии при возбуждении. В качестве главной причины расхождений в случае моделей Малликена—Уолша и Деба указано неправильное предсказание зависимости энергий валентных орбиталей от геометрич. параметров в рамках качеств. теории МО. А. В. А.

1978

Х11-1942

2.1978, N19

HSO
SOH

1979

Buehner R. J.; et al.

Коседем.
компьютер.

„Excited States Quantum
Chem. Proc. NATO Adv.
Study Inst. Kos. 1978“
Dordrecht, 1979, 63-74.

(see. O₂; III)

HSO

1979

93: 57199w Microwave spectroscopy of HSO radical. Endo, Hiroki; Saito, Shuji; Hirota, Eiichi (Bunshi Kenkyusho, Japan). *Koen Yoshishu - Bunshi Kozo Sogo Toronkai* 1979, 172-3 (Japan). Chem. Soc. Japan: Tokyo, Japan. The rotational spectra of HSO and DSO were obtained at 70-160 GHz, and their mol. consts. for the electronic ground state were compared with those obtained by using laser-excited spectroscopy. In general, good argument was found in the mol. consts. obtained by the 2 methods. The H hyperfine interaction const. revealed that HSO is a π -type radical.

Spangam.
enerip

CA 1980.93 N6

Оттиск 9904 1980

HOS

HNP

HSiC

Кв. мех.
расчет

(42) ☒

Х. 1981 N 3

3 Б34. Неэмпирические расчеты молекул HAV методом КВ—НИК. I. Энергии изомеризации HOS, HNP, HCSi и их положительных ионов. Buёпкер Robert J., Bruna Pablo J., Peyerimhoff Siegrid D. Ab initio MRD-CI calculations for HAV molecules. I. Isomerization energies. for HOS, HNP and HCSi and their positive ions. «Isr. J. Chem.», 1980, 19, № 1—4, 309—316 (англ.)

Методом конфигурац. взаимодействия (КВ) с учетом одно- и двукратных возбуждений относительно нескольких исходных конфигураций (НИК) и с использованием процедуры экстраполяции по энергии выполнены расчеты энергий и равновесных геометрич. параметров изомерных молекул HSO, HOS, HNP, HPN, HSiC, HCSi и их положит. ионов. Использован двухэкспонентный базис сгруппированных гауссовых ф-ций, дополненный поляризац. ф-циями. Рассматриваемые системы являются представителями трехатомных молекул типа HAV, содержащих от 8 до 13 валентных электронов, причем тяжелые атомы А и В относятся к разным периодам, но входят в одну и ту же группу периодич. системы. Полученные результаты показывают, что более устойчивым.

Во всех случаях является изомер с атомом из 3-го периода в концевой позиции, причем энергия изомеризации меняется от 9,7 ккал/моль у HOS—HSO до 87,4 ккал/моль у $\text{HNP}^+—\text{HPN}^+$. При сравнении данных настоящей работы с пред. расчетами авторов для систем того же типа сделан вывод, что в ряду изовалентных молекул НАВ энергия изомеризации возрастает с ростом электроотрицательности атома 3-го периода. Вторым фактором, влияющим на величину энергии изомеризации, является электронная конфигурация рассматриваемого состояния. Для систем с 8, 9 и 12 валентными электронами обнаружено различие электронных конфигураций у изомерных молекул. Найдено, что для систем НАВ с 8—10 валентными электронами характерна линейная геометрич. конфигурация, тогда как при большем числе валентных электронов молекула становится изогнутой. Отмечено согласие полученных результатов с качеств. предсказаниями модели МО Малликена—Уолша.

А. В. Абраменков

1980

DMM-CH 9904

93: 32077s Ab initio MRD-CI calculations for HAB molecules. I. Isomerization energies for HOS, HNP and HCSi and their positive ions. Buenker, Robert J.; Bruna, Pablo J.; Peyerimhoff, Sigrid D. (Gesamthochsch. Wuppertal, D-5600 Wuppertal/Elberfeld, Fed. Rep. Ger.). *Isr. J. Chem.* 1980, 19(1-4), 309-16 (Eng). A series of ab initio calcns. is reported which employs the (multiref. double excitation) MRD-CI method in a std. AO basis of double-zeta plus polarization quality for the HSO-HOS, HPN-HNP and HSiC-HCSi isomers and their corresponding pos. ions. The equil. geometries of each of these twelve systems has been carefully optimized and the structural results are in substantial agreement with the qual. predictions of the Mulliken-Walsh MO model, although some significant deviations from this general pattern are indicated for certain of the more relatively unstable isomeric species. Unusually large isomerization energies are calcd. in a no. of instances and a strong preference for structures with the 2nd-row atom at the terminal position of the mol. is noted generally. The largest and smallest distinctions in the relative stabilities of the isomers occur for systems with 10 and 12 valence electrons resp.

HSO

HNP

HCSi

Кв. илх.
фракт.Эн. изо-
меризации.

(42) M

CA 1980 93 ~ 4

1980

HOS

HSO

FOS

FSO

(93:210650h Structure and properties of hydroperoxy, sulfeno, mercaptoxy, thiosulfeno, fluorothioxy, fluorooxythio, and fluorodithio radicals. Hinchliffe, Alan (Chem. Dep., Univ. Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester, Engl. M60 1QD). *J. Mol. Struct.* 1980, 66, 235-42 (Eng). High quality SCF-MO calcs. are reported for the title mols., including geometry optimization. One-electron properties are presented and discussed, and relative stabilities of (HOS, HSO) and (FOS, FSO) are compared. Little exptl. geometric data are available at present, but the calcd. and exptl. geometries of HO_2 agree well.

Rb. max.

factor

(F1)



C.A. 1980, 93 N 22

H50

литтиса 10045

1980

1 Д638. Ограниченная доплеровским уширением спектроскопия радикала HSO с возбуждением лазером на красителе. Doppler—limited dye laser excitation spectroscopy of the HSO radical. Kakimoto Masao, Saito Shuji, Hirota Eizi. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 2, 334—350 (англ.)

Спектр возбуждения флуоресценции радикала HSO в области $16\,500\text{ см}^{-1}$ исследован с использованием непрерывного лазера на красителе при разрешении $0,03\text{ см}^{-1}$. Радикалы получали в разряде в смеси $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$. Приведены частоты линий, определенные с точностью $\sim 0,004\text{ см}^{-1}$. Выполнен колебательно-вращательный анализ спектра, наблюдаемый переход идентифицирован как $\tilde{A}^2A' \leftarrow X^2A''$. Замечено расщепление линий, связанное со спин-вращательным взаимодействием. Определены вращательные постоянные A , B , C , константы центробежного растяжения и спин-вращательного взаимодействия ϵ в основном и возбужденном состояниях. Определенный теоретически знак ϵ в основном состоянии подтверждается эксперим. данными. Обсуждены реакции, приводящие к образованию HSO в разряде. Библ. 19. М. Т.

спектр
возбужд.
флуоресц.

ф. 1981 № 1

HSO

Chemica 10045

1980

93:83964m Doppler-limited dye laser excitation spectroscopy of the mercaptooxy radical. Kakimoto, Masao; Saito, Shuji; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 80(2), 334-50 (Eng). The continuous-wave dye laser excitation spectrum of the $A\ ^2A'(000) \leftarrow X\ ^2A''(000)$ vibronic transition of the HSO radical was obsd. between 16,420 and 16,520 cm^{-1} with Doppler-limited resolu. of 0.06 cm^{-1} . The HSO radical was produced by reaction of discharged O with H_2S or MeSH. The obsd. spectra were assigned to 751 transitions of the $K'_n \leftarrow K''_n = 2 \leftarrow 3, 1 \leftarrow 2, 0 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$, and $3 \leftarrow 2$ subbands, and were analyzed to det. the rotational consts.,

centrifugal distortion consts., and spin-rotation interaction consts. with good precision. The signs of the spin-rotation interaction consts. were detd. for both the upper and the lower state. The band origin obtained is 16,483.0252 ($2.5\sigma = 0.0013$) cm^{-1} . The mol. consts. which were detd. reproduce the obsd. transitions with an av. deviation of 0.0045 cm^{-1} .

chem

CA 1980 93 ~ 8

Оттиск 10390 1980

HSO

6 Б1403. Спектры и время жизни радикала HSO ($\tilde{A}^2A' - \tilde{X}^2A''$). Kawasaki Masahiro, Kasatani Kazuo, Sato Hiroyasu. Spectra and lifetime of the HSO radical ($\tilde{A}^2A' - \tilde{X}^2A''$). «Chem. Phys. Lett.», 1980, 75, № 1, 128—131 (англ.)

Получены спектры газовой фазной хемилюминесценции и лазерно-индуцированной флуоресценции радикала HSO в диапазоне длин волн 570—700 нм. Радикал HSO получали в реакциях H_2S с продуктами разряда в смеси H_2S-O_2-Ar . Для возбуждения использовали лазеры на красителях (импульсный и непрерывного действия). Интенсивность хемилюминесценции в переходе $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ растет с увеличением давл. до $50 \cdot 10^{-3}$ мм и падает при дальнейшем повышении давл. Наблюдаемые полосы приписаны валентному колебанию по связи $SO(\nu_3)$. Относит. населенность колебательных состояний не зависит от полного давл. в исследуемом диапазоне $(20-140) \cdot 10^{-3}$ мм и составляет 0,7:1:0,6:0,2 для $\nu_3' = 1, 2, 3$ и 4. В спектре возбуждения флуоресценции ($\tilde{X}^2A'' - \tilde{A}^2A'$) наблюдали переходы $\nu_3(4,0), (3,0)$

спектр
флуоресценции
(?)

2. 1981. № 6

и (2,0), для к-рых определено отношение франк-кондо-
новских факторов $1:1,0:0,71$, хорошо согласующееся
с расчетом в двухатомном приближении функции Мор-
зе. Наблюдали также слабое поглощение при 619 нм
[переход $v_2(2,0)$]. Измерено флуоресцентное время
жизни радикала $\text{HSO} (\tilde{A}^2A')$, полученное путем экстра-
поляции к нулевому давл. зависимости Штерна—Фоль-
мера, равное $11,3^{+2,3}_{-1,7}$ мкс. Константа скорости туше-
ния вибронного уровня $v_3'=4$ в газовой смеси $\text{H}_2\text{S}-$
 O_2-Ar состава $2:1:1$ равна $(4\pm 1) \cdot 10^{-11}$ см³/молеку-
ла·с.

Оптиск 10390

1980

HSO

2 Д792. Спектры и время жизни флуоресценции радикала $\text{HSO}(\bar{A}^2A' - X^2A'')$. Spectra and lifetime of the HSO radical ($\bar{A}^2A' - X^2A''$). Kawasaki Masahiro, Kasatani Kazuo, Sato Hiroyasu. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 75, № 1, 128—131 (англ.)

Спектры хемилюминесценции и индуцированной лазером флуоресценции радикалов $\text{HSO}(\bar{A}^2A' - X^2A'')$ в газовой фазе исследованы в спектральной области 570—700 нм. В спектрах возбуждения и излучения наблюдаются прогрессии в валентном колебании $\text{SO}(\nu_3)$. Два других колебания деформационное (ν_2) и валентное $\text{SH}(\nu_1)$ в спектрах не проявляются, что находится в соответствии с теоретич. предсказаниями. Определено время жизни состояния $\bar{A}^2A'$ ($11,3_{-1,7}^{+2,3}$) мксек.

Е. Н. Викторова

спектр
хемилюмин.
Д. Е. Ем.
(SO, SH)

оп. 1031. N2

HSO

ommua 10390

1980

93: 227876j Spectra and lifetime of the HSO radical ($\bar{A}^2\equiv A'-\bar{X}^2A''$). Kawasaki, Masahiro; Kasatani, Kazuo; Sato, Hiroyasu (Fac. Eng., Mie Univ., Tsu, Japan 514). *Chem. Phys. Lett.* 1980, 75(1), 128-31 (Eng). Chemiluminescence, laser-induced fluorescence spectra and the fluorescence lifetime of HSO ($\bar{A}^2A'-\bar{X}^2A''$) radicals were measured in the gas phase in the wavelength range 570-700 nm. The progression of the SO stretching mode (ν_3) is obsd. in emission and excitation spectra. The zero-pressure lifetime extrapolated from the Stern-Volmer plots is $11.3-1.7^{+2.3}$ μ s for the $\bar{A}^2A'$ state.

спектр
лазерной
флуоресц.

C.A. 1980, 93, N24

HSD

DSO

Ammonia 10963

1980

94: 9535b Doppler-limited dye laser excitation spectroscopy of the DSO radical. Ohashi, Nobukimi; Kakimoto, Masao; Saito, Shuji; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 84(1), 204-24 (Eng). The $\bar{A}^2A'(003) \leftarrow X^2A''(000)$ vibronic transition (16,370 to 16,425 cm^{-1}) of the DSO radical was studied by Doppler-limited dye laser excitation spectroscopy. DSO was produced in a flow system by reacting the products of a microwave discharge in O_2 with D_2S . About 637 obsd. lines are assigned to 987 transitions of the 19 subbands: $K'_a \leftarrow K''_a = 6 \leftarrow 5, 5 \leftarrow 4, 4 \leftarrow 3, 3 \leftarrow 2, 2 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 0, 0 \leftarrow 1, 1 \leftarrow 2, 2 \leftarrow 3, 3 \leftarrow 4, 0 \leftarrow 0, 1 \leftarrow 1, 2 \leftarrow 2, 3 \leftarrow 3, 4 \leftarrow 4, 3 \leftarrow 1, 2 \leftarrow 0, 0 \leftarrow 2$, and $1 \leftarrow 3$. They are analyzed to det. rotational consts., centrifugal distortion consts., and spin-rotation consts. for both the ground and the excited electronic states. The band origin obtained is 16,413.874 ($2.5 \sigma = 0.002$) cm^{-1} . The rotational consts. detd. are combined with the previous result on HSO to calc. the structural parameters for this radical in both the states: $r(\text{S-O}) = 1.494(5) \text{ \AA}$, $r(\text{S-H}) = 1.389(5) \text{ \AA}$, and $\angle\text{HSO} = 106.6(5)^\circ$ for the X^2A'' state, and $r(\text{S-O}) = 1.661(10) \text{ \AA}$, $r(\text{S-H}) = 1.342(8) \text{ \AA}$, and $\angle\text{HSO} = 95.7(21)^\circ$ for the $\bar{A}^2A'(003)$ state, where values in parentheses denote 2.5σ .

М. Н.
Смфукт.
на р. а. м.

С. А. 1981, 94, 192

HSO

статиск 1994.7

1981

8 Б254. Микроволновые спектры радикалов HSO и DSO. Endo Y., Saito S., Hirota E. Microwave spectra of the HSO and DSO radicals. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 9, 4379—4384 (англ.)

Измерены в области частот 79—161 ГГц МВ-спектры радикалов HSO (I) и DSO (II) в основном колебательном состоянии, полученных в тлеющем разряде в смеси $H_2S(D_2S)$ и O_2 . Анализ спектров выполнен в приближении модели асимм. волчка с учетом кватерционного центробежного искажения, спин-вращательного взаимодействия с центробежными поправками и сверхтонкого магнитного взаимодействия. Для I отличие от II сверхтонкая структура, обусловленная ядерным спином водорода, хорошо разрешена. Для I и II соотв. вращательные постоянные равны (в МГц) $A=299484,63(49)$ и $158726,938(71)$, $B=20504,56(59)$ и $19836,533(89)$, $C=19133,93(58)$ и $17570,206(87)$.

С. Н. Мурзин

(H) 

DSO

м.п;

х. 1982, 19, N8.

HSO

Оттиск 12947

1981

4 Д490. Микроволновые спектры радикалов HSO и DSO. Microwave spectra of the HSO and DSO radicals. Endo Yasuki, Saito Shuji, Hirota Eizi. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 9, 4379—4384 (англ.)

УВ спектр,
М. П.

Исследованы микроволн. спектры радикалов HSO и DSO, образуемых в разряде через смеси H_2S и D_2S с озоном. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 10$ HSO и $J \leq 5$ DSO, а также тонкая структура линий в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен с учетом спин-вращательного взаимодействия, квартичных центробежных, поправок к вращательной энергии и к спин-вращательному взаимодействию и сверхтонкого взаимодействия электронного и ядерного спинов. Определены значения вращательных постоянных и параметров этих взаимодействий. Показано, что основное электронное состояние HSO имеет тип симметрии $^2A''$. М. Р. Алиев

Ф. 1982, 18, № 4.

HSO

[om muck 12347] 1981

46 cнeмp

/ 95: 194695k Microwave spectra of the HSO and DSO radicals. Endo, Yasuki; Saito, Shuji; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Chem. Phys.* 1981, 75(9), 4379-84 (Eng). The microwave spectra of the HSO and DSO radicals in the ground state were obsd. in glow discharges in a mixt. of H₂S or D₂S and O₂. Both *a*-type and *b*-type transitions were assigned and analyzed. The hyperfine coupling consts. of the H nucleus of HSO were detd. for the 1st time. These consts. resulted in a conclusion that the ground electronic state of HSO is $^2A''$. The rotational consts., centrifugal distortion consts., and spin-rotation coupling consts. including their centrifugal distortion terms for both the species were also detd. with good precision. The diagonal components of the magnetic hyperfine interaction for the D nucleus of DSO were not obtained because most of the hyperfine splittings were not resolved or resolved partially. However, the off-diagonal component T_{ab} was detd. from an anal. of a local perturbation between the $3_{12}J = 7/2$ and $4_{04}J = 7/2$ levels connected by the $\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba}$ term.

⚡
(41)

DSO ●

C. A. 1981, 95, N22.

HSO

[Ommex 13762] 1982

HS

HSO⁺

De B.R., Bhattacharjee S.,
et al.

расши-
ренней,
структ.

Int. J. Quantum Chem.
1982, 21, n 3, 665-669

HOS^+

[Ommuck 13762] 1982

HSO^+

De B. R., Bhattacharjee S.,
et al.

расчёт.
рецепт,
свойства.

Int. J. Quantum. Chem.
1982, 21, N3, 665-669.

HSO

1982

98: 9807z. Some applications of cw dye laser in spectroscopic study. Sato, Masayoshi; Ohashi, Nobukimi; Matsuoka, Shinichi (Fac. Sci., Kanazawa Univ., Japan). *Sci. Rep. Kanazawa Univ.* 1982, 27(1), 5-11 (Eng). Exptl. studies using the tunable dye laser were made on unstable mols.; exptl. methods and preliminary results are described. The $A^2A', (004) \leftarrow X^2A'', (000)$ vibronic transition of the HSO radical was studied. Laser-induced fluorescence of the HCF radical was studied.

$A^2A' \leftarrow X^2A''$

лазер. спек.

18
(41)

HCF (лазер. спект. физ.)

C.A. 1983, 98, N2.

HSO
(SE)

- образование
в р-те
реакции
 $O + H_2S$

X. 1983, 19,
43

1982

3 Б984. Механизм реакции $O(^3P) + H_2S$. Отрыв или присоединение? Mechanism of the $O(^3P) + H_2S$ reaction or addition? Singleton Donald L., Paraskevopoulos George, Irwin Robert S. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 14, 2605—2609 (англ.)

Взаимодействие атомов $O(^3P)$ с H_2S может протекать как процесс прямого отрыва атома H (канал 1a), либо через образование долгоживущего промежут. комплекса

OSH_2 , к-рый распадается с образованием HSO и H (канал 1b), а также др. продуктов (канал 1c). Для решения вопроса о преобладающем механизме р-ции выполнен газохроматографич. анализ продуктов фотосенсибилизированного ртутью взаимодействия в смеси N_2O , H_2S и CO. Смесь непрерывно циркулировала через цилиндрич. кварцевый сосуд, облучаемый Hg-лампой низкого давл. Продукты р-ции подвергались дальнейшему окислению на раскаленной окиси меди, фракционировались на хол. ловушке и анализировались. Проведен анализ матем. моделей различных механизмов, включающих каналы (1a), (1b) и (1c), а также соотв-щие р-ции продуктов этих процессов (механизм I). Механизм II

включал каналы (1a) и (1b), а механизм III составляли каналы (1a) и (1c) с соотв-ящими втор. р-циями. Для механизма I лучшее совпадение с эксперим. получено при величинах отношения констант скорости каналов (1a), (1b) и (1c) к суммарной константе k_1 $0,52 \leq k_{1a}/k_1 \leq 1,0$; $0 \leq k_{1b}/k_1 \leq 0,2$ и $0 \leq k_{1c}/k_1 \leq 0,48$. Механизм II приводит к значениям $k_{1a}/k_1 \leq 1$ и $k_{1b}/k_1 \leq 0,2$. Механизм III, по-видимому, не реализуется, т. к. требует очень высоких скоростей р-ций продуктов, чтобы объяснить полученные результаты. Состав продуктов и матем. моделирование хорошо согласуются с данными по хим. рассеянию атомов O на H_2S в молек. пучках, где обнаружено образование HSO с пороговой энергией $3,3 \pm 0,5$ ккал/моль (Смело А. Р., Davidson F. E., Duncan G. L., Grice R. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, 509).
Л. Ю. Русин

HSO

1982

/ 97: 30692x Determination of the electric dipole moment of the hydrosulfinyl radical in its $\tilde{X}^2A''(000)$ and $\tilde{A}^2A'(003)$ electronic states. Webster, Christopher R.; Brucat, Philip J.; Zare, Richard N. (Dep. Chem., Stanford Univ., Stanford, CA 94305 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 92(1), 184-202 (Eng). Stark shifts were measured for the zero-field-allowed $0_{00}-1_{10}$, $1_{10}-0_{00}$ and zero-field-forbidden $0_{00}-1_{11}$, $1_{11}-0_{00}$ lines of the HSO $\tilde{A}^2A'(003)-\tilde{X}^2A''(000)$ transition. A single-mode dye laser was used to record the Doppler-limited fluorescence excitation spectrum as a function of applied elec. field (0-11 kV/cm) for excitation polarizations parallel and perpendicular to the applied field direction. The elec. dipole moment along the a -axis of this near-prolate asym. top is $\mu_a'' = 2.20 \pm 0.08$ D and $\mu_a' = 1.05 \pm 0.08$ D, in close agreement with recent ab initio calcs.

 $\tilde{A}'(003)-\tilde{X}^2A''$

(000)

C.A. 1982, 97, N4

HSO

1982

18 Б146. Определение электрического дипольного момента радикала HSO в электронных состояниях:

$X^2A''(000)$ и $A^2A'(003)$. Webster Christopher R., Brucat Philip J., Zare Richard N. Determination of the electric dipole moment of the HSO radical in its $X^2A''(000)$ and $A^2A'(003)$ electronic states. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 92, № 1, 184—202 (англ.)

С использованием одномодового перестраиваемого лазера на красителе с разрешением, ограниченным доплеровским контуром, измерены спектры возбуждения флуоресценции радикалов HSO, связанные с переходом $A^2A'(003) \rightarrow X^2A''(000)$. Радикалы HSO генерировали при р-ции атомов O, образующихся при пропускании O_2 через МВ-разряд с молекулами H_2S непосредственно во флуоресцентной штарковской ячейке. Изучена зависимость спектров от напряженности приложенного к штарковским электродам электрич. поля (0—11 кВ/см) при поляризации возбуждающего излу-

дипольн.
момент

x. 1982, 19,
418.

чения как параллельно, так и перпендикулярно направлению поля. Измерены штарковские сдвиги для разрешенных в нулевом поле переходов $0_{00} \rightarrow 1_{10}$ и $1_{10} \rightarrow 0_{00}$ и запрещенных в нулевом поле переходов $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ и $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ системы $A-X$. Определены электрич. дипольные моменты радикала HSO , являющегося асимм. волчком, близким к вытянутому, вдоль оси a : $\mu_a'' = 2,20 \pm 0,08 D$, $\mu_a' = 1,05 \pm 0,08 D$ и отмечено хорошее согласие полученных значений с результатами неэмпирич. расчетов.

С. Б. Осин



HSO

1982

9 Д463. Определение электрического дипольного момента радикалов HSO в электронных состояниях. $\tilde{X}^2A''(000)$ и $\tilde{A}^2A'(003)$. Determination of the electric dipole moment of the HSO radical in its $\tilde{X}^2A''(000)$ and $\tilde{A}^2A'(003)$ electronic states. Webster Christopher R., Brucat Philip J., Zare Richard N. «J. Mol. Spectrosc.», 1982, 92, № 1, 184—202 (англ.)

Измерены штарковские сдвиги разрешенных и запрещенных в нулевом поле линий ($0_{00}-1_{10}$, $1_{10}-0_{00}$ и $1_{11}-0_{00}$, соответственно) перехода HSO ($\tilde{A}^2(003)-\tilde{X}^2A''(000)$) в спектрах возбуждения флуоресценции, полученных с использованием одномодового лазера на красителе с параллельной и перпендикулярной полям

м.п;

ср. 1982, 18, 29

поляризацией излучения. Определены проекции электрического дипольного момента на ось a (радикал — асимметричный волчок) в обоих состояниях: $\mu_a'' = (2,20 \pm 0,8)$ ед. Дебая и $\mu_a' = (1,05 \pm 0,08)$ ед. Дебая. Полученные значения хорошо согласуются с данными неэмпирич. расчетов. Библ. 27.

В. С. Иванов

H50

1983

22 Б1490. Времена жизни флуоресценции в переходах с индивидуальных колебательных уровней в HSO ($\tilde{A}^2A'$). Fluorescence lifetimes of single vibrational levels in HSO ($\tilde{A}^2A'$). Kawasaki Masahiro, Kasatani Kazuo, Tanahashi Shigeo, Sato Hiroyasu, Fujimura Yuichi. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 12, 7146—7152 (англ.)

 A^2A' ,

↗

Методом оптич. эмиссионной спектроскопии в видимой области изучены времена жизни τ_f флуоресценции (Фл) индивидуальных колебательных уровней HSO ($\tilde{A}^2A'$) (молек. пучок), возбуждаемых светом 505,5—689,0 нм импульсного перестраиваемого лазера на красителе. HSO получали при взаимодействии метил-, этил- или пропилмеркаптана с продуктами СВЧ-разряда в O_2 . Определены τ_f для уровней валентного колебания ν_3 по связи S—O. Для перехода $\tilde{A}^2A' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ с колебательными квантовыми числами (ν', ν'') равными (8,0), (7,0), (4,0), (3,0), (1,0) τ_f равны 26; 31 ± 5 ; 51 ± 5 ; 62; 74 ± 1 мкс соотв. В случае DSO для (ν', ν'') равных (4,0) и (3,0) τ_f равны 67 и 76 мкс соотв. Отмечается, что τ_f не зависит от вращательного возбуждения и

X. 1983, 19, N22

спад Φ л экспоненциален. Рассчитаны относит. величины констант скорости безызлучательных переходов с индивидуальных колебательных уровней с $\nu'=0-4$ для $\text{HSO}(\tilde{A}^2A')$. Ю. И. Дорофеев

HSO

1983

12 Д750. Времена жизни флуоресценции отдельных колебательных уровней радикала HSO ($\tilde{A}^2A'$). Fluorescence lifetimes of single vibrational levels in HSO ($\tilde{A}^2A'$). Kawasaki Masahiro, Kasatani Kazuo, Tanahashi Shigeo, Sato Hiroyasu, Fujimura Yuichi. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 12, 7146—7152 (англ.)

спектр

С использованием импульсного перестраиваемого лазера на красителе измерены времена жизни флуоресценции отдельных колебательных уровней первого возбужденного состояния $\tilde{A}^2A'$ радикалов HSO и DSO. Радикалы получали за счет реакции молекул C_2H_5SH (C_2H_5SD) с продуктами ВЧ-разряда в чистом кислороде при давлении 0,2 мм. рт. ст. и транспортировались с помощью эффузионного пучка в область взаимодействия с лазерным излучением. Величины времен жизни радикала HSO уменьшаются от 74 мкс для $v_3'=1$

ср. 1983, 18, N 12

до 26 мкс для $\nu_3' = 8$. Радикал DSO имеет большие времена жизни соответствующих уровней. Выполнен анализ полученных результатов в рамках модели связывания второго порядка: $\tilde{A}^2A' \rightarrow X^2A'' \rightarrow \text{континуум}$. Получены аналитич. выражения для зависимости константы нерадиационного распада от величины запаса колебательной энергии. Библ. 17. В. А. Е.



HSO

1983

99: 13332d Fluorescence lifetimes of single vibrational levels in HSO ($^2A'$). Kawasaki, Masahiro; Kasatani, Kazuo; Tanahashi, Shigeo; Sato, Hiroyasu (Fac. Eng., Mi'e Univ., Tsu, Japan 514). *J. Chem. Phys.* 1983, 78(12), 7146-52 (Eng). Fluorescence lifetimes of single vibrational levels of the 1st excited state of HSO and DSO were measured under effusive flow conditions following excitation by a pulsed dye laser. The lifetimes show a systematic decrease with ν_3 (S-O stretch) from 74 μs ($\nu_3 = 1$) to 26 μs ($\nu_3 = 8$) for HSO. For DSO, the lifetimes are longer than the corresponding ones of HSO. These results are interpreted in terms of a 2nd-order coupling model ($A \ ^2A'' \rightarrow$ continuum) in which the final states are those of H + SO dissocn. continuum. An anal. expression is given to compute the vibrational energy dependence of nonradiative rates assuming an energy dependent linewidth from the dissocn.

(?)

C.A. 1983, 89, N2

H50

Om. 17957

1983

4 Л254. Спектр лазерного возбуждения полосы $A^2A'(004) \leftarrow X^2A''(000)$ радикала HSO. Laser excitation spectrum of the $A^2A'(004) \leftarrow X^2A''(000)$ band of HSO

radical. Satoh Masayoshi, Ohashi Nobukimi, Matsuoka Shin-ichi. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1983, 56, № 9, 2545—2547 (англ.)

Получен спектр возбуждения лазерной флуоресценции колебательной полосы $A^2A'(004) \leftarrow X^2A''(000)$ радикала HSO. Генерация радикалов HSO осуществлялась при возбуждении смеси $C_2H_5SH + O_2$ в СВЧ-разряде. Выполнен детальный вращательный анализ спектра, в результате определены постоянные центробежного искажения колебательных уровней (000) и (004), а также величины инерциальных дефектов уровней (000), (003) и (004) состояния $\tilde{A}^2A'$.

В. А. Е.

М.П.

ср. 1984, 18, №4

HSO

Om. 17957 1983

6 Б4268. Спектр лазерного возбуждения полосы $\tilde{A}^2A'(004) \leftarrow XA''(000)$ радикала HSO. Laser excitation spectrum of the $\tilde{A}^2A'(004) \leftarrow X^2A''(000)$ band of HSO radical. Satoh Masayoshi, Ohashi Nobukimi, Matsuoka Shin-ichi. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1983, 56, № 9, 2545—2547 (англ.)

С использованием перестраиваемого лазера на красителе в диапазоне волновых чисел 17 132—17 182 см^{-1} зарегистрирован спектр возбуждения вибронного перехода $\tilde{A}^2A'(004) \leftarrow X^2A''(000)$ в радикале HSO, к-рый генерировали по р-ции $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (давл. 30 мТорр) с O_2 , пропущенным через зону СВЧ-разряда (давл. 100 мТорр). Произведено отождествление большинства линий: 414 линий приписаны обычным вращательным переходам с-типа, а 21 линия — переходам типа $\Delta K_a = 0$ и $+2$, разрешенным из-за изменения направления молек. оси, поскольку в возбужденном состоянии

м.п.

x. 1984, 19, № 6

угол HSO на $\sim 11^\circ$ меньше угла в основном состоянии. Обнаружена сравнительно сильная зависимость константы центробежного искажения от колебательного квантового числа. На основании вращательных констант HSO в состоянии $A^2A'(004)$ вычислен дефект инерции для этого состояния, оказавшийся равным 0,518 ед. $\cdot A^2$. В. Е. Скурат

HSO

85 17957

1983

99: 184324g Laser excitation spectrum of the $\tilde{A}^2A'(004) \leftarrow \tilde{X}^2A''(000)$ band of mercaptooxy (HSO) radical. Satoh, Masayoshi; Ohashi, Nobukimi; Matsuoka, Shinichi (Fac. Sci., Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan 920). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56(9), 2545-7 (Eng). Dye-laser-excitation spectrum of the $\tilde{A}^2A'(004) \leftarrow \tilde{X}^2A''(000)$ vibronic band of HSO was obsd. and analyzed in the frequency range 17132-17182 cm^{-1} . A total of 414 spectral lines were assigned to an ordinary c-type transition and 21 lines to an axis-switching transition. The rotational consts. of HSO in the $\tilde{A}^2A'(004)$ state were used to calc. the inertia defect of 0.518 u $\text{\AA}^2$ for this state. A relatively large dependence of the centrifugal distortion const. on the vibrational quantum no. was also found.

лазер возб.
спектр,
граузам.
постоянные

С.А. 1983, 99, 122

HSO

Ом. 17564, 17335) 1983

1 Л188. Спектр лазерного магнитного резонанса полосы ν_3 HSO на 10 мкм. The laser magnetic resonance spectrum of the ν_3 band of HSO at 10 μm . Sears Trevor J., McKellar A. R. W. «Mol. Phys.», 1983, 49, № 1, 25—32 (англ.)

Изучена основная полоса ν_3 (растяжение SO) радикала HSO в области 10 мкм методом внутрирезонаторного лазерного магн. резонанса (лазер на CO_2). Спектры в области от 998 до 1016 cm^{-1} приписываются переходам с $N' \leq 7$ и $K_a' \leq 3$; анализ спектров дает возможность определить природу полосы ν_3 , а также определить вращательные и спин-вращательные параметры для состояния (001). Авторы не смогли приписать определенного перехода полосе ν_2 , лежащей в области несколько больших частот; эти состояния (010) могут вносить возмущение в переходы полосы ν_3 с $K_a \leq 4$ за счет кориолисового взаимодействия.

Д. А.

ν_3 ;

ф. 1984, 18, N1

450

Um. 17564, 17335 1983

24 Б282. Спектр лазерного магнитного резонанса полосы ν_3 HSO вблизи 10 мкм. The laser magnetic resonance spectrum of the ν_3 band of HSO at 10 μm . Sears T. J., McKellar A. R. W. «Mol. Phys.», 1983, 49, № 1, 25—32 (англ.)

Методом внутривибрационной лазерной спектроскопии магнитного резонанса с использованием переходов $P(16) \rightarrow P(32)$ CO_2 -лазера измерен в области частот 998—1016 cm^{-1} колебательно-вращательный спектр основной полосы ν_3 радикала HSO в основном электронном состоянии. Радикал генерировал и в непрерывном потоке газ смеси O_2 , Ar и CH_3SH в МВ-разряде. Анализ спектра выполнен в приближении модели асимм. волчка с учетом центробежного искажения, спин-вращательного взаимодействия и эффекта Зеемана. Определены начало полосы $\nu_3 = 1009,3551(3) \text{ cm}^{-1}$, вращатель-

спектр
лазерного
магнитного
резонанса, ν_3

X. 1983, 19, № 24

ные постоянные в состоянии (001) $A=10,07764(17)$ см⁻¹, $B=0,681703(108)$ см⁻¹, $C=0,631723(92)$ см⁻¹, постоянные центробежного искажения и спин-вращательного взаимодействия. На основе полученных данных рассчитана структура вращательных энергетич. уровней в состоянии (001) для $N \leq 7$ и $K_a \leq 3$. Для более высоких вращательных уровней необходим учет кориолисова взаимодействия с состоянием (010). Окончились неудачей попытки наблюдения полосы ν_2 HSO, что может быть связано с малой ее интенсивностью или локализованностью выше 1100 см⁻¹. Неидентифицированные спектры вблизи 1050 см⁻¹ могут быть отнесены предположительно к изомеру HOS. С. Н. Мурзин

HSO

M. 17564, 17335 1983

/ 99: 168203m The laser magnetic resonance spectrum of the ν_3 band of hydrogen sulfide oxide at 10 μm . Sears, Trevor J.; McKellar, A. R. W. (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Can. K1A 0R6). *Mol. Phys.* 1983, 49(1), 25-32 (Eng). The ν_3 (SO stretching) fundamental band of the HSO radical in the 10- μ region was studied using intracavity CO_2 laser magnetic resonance. HSO is produced in a flow system by reacting the products of a microwave discharge in an $\text{O}_2 + \text{Ar}$ mixt. with CH_3SH . Spectra at 998-1016 cm^{-1} are due to transitions with $N' \leq 7$ and $K' \leq 3$; their anal. yielded values of the ν_3 band origin, and the rotational and spin-rotation parameters for the (001) state. Transitions could not be assigned to the ν_2 (bending) band, which should lie at somewhat higher frequencies, and these (010) state levels may perturb ν_3 band transitions with $K_a \geq 4$ through Coriolis interactions.

(03)

C.A. 1983, 99, N20

Н50

[Om. 19296]

1984

Булатов В. П., Цорзге-М.
и др.

Хим. жур., 1984, 3,
N 7, 988-992.

образование
при ионно-с.
фотоллизе
аммиака



HSO

1984

3 J1504. Распределение энергии и динамика в химилуминесцентном канале реакции: $HS + O_3 \rightarrow HSO^* + O_2$.
Energy partitioning and reaction dynamics in the chemiluminescent channel of the reaction: $HS + O_3 \rightarrow HSO^* + O_2$.
Kendall D. J. W., O'Brien J. J. A., Sloan J. J., Macdonald R. Glen. «Chem. Phys. Lett.», 1984, 110, № 2, 183—190 (англ.)

спектр

Показано, что в реакции $HS + O_3$ образуются электронно-возбужденные молекулы HSO^* со значительным избытком колебательной и вращательной энергии. Внутреннее возбуждение фрагмента HSO совместимо с конкурирующим образованием молекул $O_2(^1\Delta_g)$, а также других реакционных продуктов. Т. А. Ш.

ср. 1985, 18, № 3

HSD+

10 м. 18491

1984

Эюбима Т. С., Чаркин О. П.,

теор. проект
Энергии
изомеризац.,
№

Же. Мортане. Живенсе,
1984, 29, № 3, 598-606.

М50

от. 18491

1984

Зробина Т. С., Чаркин О. П.,

теор. расчёт
Энергии
изомеризац.,
№

ж. неорган. химии,
1984, 29, №3, 598-606.

СОН⁺
СОН

оч. 24195

1986

Чаркин О.П.,
Зюбина Т.С.

расчет
Еином и
барьер
изолер.

Координат. желая,
1986, 12, №8, 1011-1037.



HOS (H50) com. 30490 1988

Jacox u.E.,

Ti, Vi; g. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, n2, 305.



Н50

[30353]

1988

Краснов К.С.,
Филетневко М.В.,

ОНИИТЭХИМ.

д.р.м.

Деп. № 378-ХП-86,

(обзор)

Черкассы, 1988.

HSO
HOS

1990

У 4 Б1035. Теоретическое исследование HSO/HOS и их положительных ионов. A theoretical investigation of HSO/HOS and their positive ions / Plummer Patricia L. Moore // J. Chem. Phys.— 1990.— 92, № 11.— С. 6627—6634.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 6-31ГФ* и D95* с учетом корреляции электронов в 4-м порядке теории возмущений Меллера — Плессета и методом конфигурац. вз-вия исследовано электронное строение изомеров HSO (I) и HOS (II), их катионов и продуктов разл. в основных и низших возбужденных состояниях. Показано, что II энергетически выгоднее, чем I, но ненамного. Обнаружено 5 переходных состояний изомеризации I в II в основных, возбужденных и ионных состояниях с энергиями активации порядка 20—60 ккал/моль. Факт эксперим. обнаружения только I объяснен не высокой р-ционной способностью II, а большой энергией активации изомеризации. С. П. Д.

М.П.

Х. 1991, № 4

HSO, HOS

1990

HSO^+ , HOS^+

113: 65604w A theoretical investigation of mercaptooxy/hydroxythio (HSO/HOS) and their positive ions. Plummer, Patricia L. Moore (Dep. Chem., Univ. Missouri, Columbia, MO 65211 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 92(11), 6627-34 (Eng). The formation and eventual fate of sulfur-contg. aerosols play a central role in global pollution. An understanding of the oxidn. paths for sulfur species and of the formation and stability of radical and ionic intermediates is required for optimum control of acid deposition. To gain insight into these processes ab initio calcs. were performed for ground and first excited electronic states of the isomers HSO/HOS and for the ground and first two excited states for their pos. ions, $\text{HSO}^+/\text{HOS}^+$. A variety of basis sets were used for calcs. at the SCF (SCF) level. (Full details available in supplementary material for this article.). These calcs. included full optimization of the geometry and examn. of the potential surface for transition states. Post Hartree-Fock calcs. were performed and included Moeller-Plesset calcs. through fourth order with quadruple excitations as well as CI including all double excitations. The effect of geometry optimization at the MP4 level and the effect of freezing

paper,
reunited

C.A. 1990, 113, N 8

the core orbitals in the calcs. were examd. Five transition states for the isomerization of HSO to HOS were located for the ground and excited electronic states of the neutral and ion systems. For all transition states in both systems, the geometry resembles an isosceles triangle. The barriers to rearrangement are quite high, ranging from ~ 20 to ~ 60 kcal/mol depending on the state. Two of the barriers were approx. sym. while three were asym. with a lower barrier for HSO to HOS isomerization.



HO3

Fournier R., De Pisto A-E., ¹⁹⁹²

первое
свое,
раств

J. Chem. Phys., 1992, 96, N2,
C. 1183-1193.

● (all. HS_2 ; III)

HSO

SOH

1993

24 Б1039. Теоретические исследования соединений серы, важных в атмосферной химии. 1. Идентификация изомеров HSO и SOH. Theoretical studies of sulfurous species of importance in atmospheric chemistry .1 .Characterization of the HSO and SOH isomers /Xantheas: Sotiris S., Dunning Thom H. (Jr) //J. Phys. Chem. .—1993 .—97 ,№ 25 .—С. 6616—6627 .—Англ.

М.А.

Х. 1994, № 24

1993

H3O
SOH

11Д106. Теоретическое исследование соединений серы, представляющих интерес для химии атмосферы. 1. Характеристики изомеров HSO и SOH. Theoretical studies of sulfurous species of importance in atmospheric chemistry. 1. Characterization of the HSO and SOH isomers / Xantheas Sotiris S., Dunning Thom H. (Jr) // J. Phys. Chem.. — 1993. — 97, № 25. — С. 6616—6627. — Англ.

The molecular structures, relative energies, and vibrational frequencies of the two stable isomers formed by the addition of $H(^2S)$ to $SO(X^3\Sigma^-)$, namely, HSO and SOH, are computed using multiconfiguration wave functions and correlation-consistent basis sets of up to quintuple ξ quality. Contrary to results from previous calculations, the HSO isomer is predicted to be more stable than the SOH isomer by 5.4 kcal/mol. The barrier for the migration of the H atom between the two isomers is computed to be 46.3 kcal/mol. The transition state for the isomerization of the two species lies below the dissociation limit to $H(^2S)$ and $SO(X^3\Sigma^-)$, which

2.1.

Ф. 1993, № 11-12

is calculated to be 56.2 kcal/mol above the HSO minimum. The minimum energy paths corresponding to the addition of $\text{H}(^2\text{S})$ to $\text{SO}(X^3\Sigma^-)$ to form HSO and SOH are also computed; a barrier of 2.4 kcal/mol is predicted for the addition of hydrogen to the oxygen side of SO. Finally, upper limits for $\Delta H_{i,298}^\circ$ for HSO and SOH are estimated at -6.1 ± 1.3 and -0.7 ± 1.3 kcal/mol, respectively. The latter implies that HSO can be involved in a catalytic cycle that depletes ozone in the atmosphere.



H3O
SOH

1993

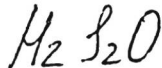
119: 34651d Theoretical studies of sulfurous species of importance in atmospheric chemistry. 1. Characterization of the mercaptooxy (HSO) and hydroxythio (SOH) isomers. Xanthous, Sotiris S.; Dunning, Thom H., Jr. (Theory, Model. Simul., Mol. Sci. Res. Cent., Pac. Northwest Lab., Richland, WA 99352 USA). *J. Phys. Chem.* 1993, 97(25), 6616-27 (Eng). The mol. structures, relative energies, and vibrational frequencies of the two stable isomers formed by the addn. of H(2S) to SO(X³Σ⁻), namely, HSO and SOH, are computed using multiconfiguration wave functions and correlation-consistent basis sets of up to quintuple ξ quality. Contrary to results from previous calcs., the HSO isomer is predicted to be more stable than the SOH isomer by 5.4 kcal/mol. The barrier for the migration of the H atom between the two isomers is computed to be 46.3 kcal/mol. The transition state for the isomerization of the two species lies below the dissoci. limit to H(2S) and SO(X³Σ⁻), which is calcd. to be 56.2 kcal/mol above the HSO min. The min. energy paths corresponding to the addn. of H(2S) to SO(X³Σ⁻) to form HSO and SOH are also computed; a barrier of 2.4 kcal/mol is predicted for the addn. of hydrogen to the oxygen side of SO. Finally, upper limits for ΔH_f° for HSO and SOH are estd. at -6.1 ± 1.3 and -0.7 ± 1.3 kcal/mol, resp. The latter implies that HSO can be involved in a catalytic cycle that depletes ozone in the atm.

См. также,
V. Сидурин,
V₀, $\Delta_f H^\circ_{298}$

(4) (X)

C.A. 1993, 119, N 4

H3O, SOH ($\Delta_f H^\circ_{298}$)

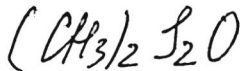


1995

122: 274500f Structures, Energies, and Vibrational Spectra of Several Isomeric Forms of H_2S_2O and Me_2S_2O : An ab Initio Study. Steudel, Ralf; Drozdova, Yana; Hertwig, Roland H.; Koch, Wolfram (Institut fuer Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universitaet Berlin, D-10623 Berlin, Germany). *J. Phys. Chem.* 1995, 99(15), 5319-24 (Eng). High-level ab-initio MO calcns. have been performed to det. the structures, energies, and vibrational spectra of eight isomers (including rotamers) of H_2S_2O and five isomers/rotamers of Me_2S_2O . At the MP2/6-311G**//MP2/6-311G** level of theory, including the zero-point energies (ZPE), the order of decreasing stability of H_2S_2O mols. is trans-HOSSH > cis-HOSSH > HOS(S)H > trans-HSS(O)H > cis-HSS(O)H > trans-HSOSH > cis-HSOSH > HS(O)(S)H. The remarkable stability of the thiono deriv. HOS(S)H over the sulfoxide HSS(O)H is explained by the stabilization of the former by an intramol. OH...S hydrogen bond. The di-Me derivs. of the more stable H_2S_2O isomers have been calcd. at the MP2/6-311G**//HF/6-311G**+ZPE level. The order of decreasing stability is trans-MeOSSMe > cis-MeOSSMe > cis-MeSS(O)Me > trans-MeSS(O)Me > MeOS(S)Me. The geometrical parameters of these species agree well with those of related compds., e.g., MeOSSOMe and RSS(O)R with R = p-tolyl.

ab initio
param
структур,
Pi, стабильн

(7) 17

C.A. 1995, 122, ~222

1997

HSO

(спектр
фотоиониз.)HSO⁺(1) $\Delta_f H_{298}^0$

127: 128203b Photoionization efficiency spectrum and ionization energy of HSO studied by discharge flow-photoionization mass spectrometry. Cheng, Bing-Ming; Eberhard, Jurg; Chen, Wei-Chen; Yu, Chin-hui (Synchrotron Radiation Res. Cent., Hsinchu Sci.-Based Industrial Park, Hsinchu, Taiwan 30077). *J. Chem. Phys.* 1997, 106(23), 9727-9733 (Eng), American Institute of Physics. The photoionization efficiency (PIE) spectrum of HSO was measured in the spectral range (107-130) nm by a discharge flow and a photoionization mass spectrometer coupled to a synchrotron as the radiation source. HSO radicals were generated by reacting O atoms with various organothiol compds., EtSH, 2-PrSH, or HSC₂H₄SH, in the flow tube. The ionization energy of HSO was detd. for the 1st time and is (9.918 ± 0.016) eV. GAUSSIAN-2 Calcns. predict 9.897 eV for ionization to HSO⁺, the singlet ground state of the mol. ion, in satisfactory agreement with the exptl. result. The onset to triplet HSO⁺ may occur at (11.15 ± 0.04) eV. A vibrational frequency of HSO⁺ of (1150 ± 160) cm⁻¹ was derived from the sepn. of steps in the PIE spectrum. The heat of formation of HSO⁺ was also derived and is $\Delta_f H_{298}^0(\text{HSO}^+) = (228 \pm 5)$ kcal mol⁻¹.

C. A. 1997, 127, N 9

H30

1998

Sarkisov O.M. et al.,

J, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt-
Eng. 1998, 3342, 243-268
помощ.
чек

(all. NH₂; III)

H50

(DM. 40686)

2000

Brian L. Decker, Nigel &
Adams et al.,

Ap

J. Phys. Chem. A 2000,

104, 4636-47.

Thermokinetic • Proton Trans-

for and Ab Initio Studies
of the $[2H, 3, O]^+$ system.

The Proton Affinity of
H₃O.