ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1188—1193

В. Д. Юматов, Н. П. Ерчак, Э. Лукевиц

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2*. ТИОФЕН

Методом рентгеновской спектроскопии исследовано электронное строение тиофена. Получены S$K\beta$-, S$L_{2,3}$- и C$K\alpha$-спектры. Проведены квантовохимические расчеты методом *ab initio* и MNDO, на основании которых построены теоретические спектры. Интерпретированы экспериментальные данные. Показано, что ВЗМО является орбиталью, электронная плотность которой локализована на атомах углерода. На основании эксперимента делается вывод о низкой 3*d*-заселенности.

Существует довольно большое число работ, посвященных исследованию электронного строения тиофена методом ФЭ спектроскопии и квантовохимическими расчетами (см., например, работу [2] и ссылки к ней). Рентгеноэлектронные (РЭ) спектры были получены ранее [3, 4]. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия представлена в работах [5—9], причем о регистрации S$K\beta$-спектра сообщалось в [5—8], S$L_{2,3}$ — в [6, 7, 9]. Данные по эмиссии углерода молекулы тиофена до настоящего времени в литературе отсутствуют.

Задачей настоящей работы является полное рентгеноспектральное исследование заполненных оболочек молекулы тиофена. Нами повторно получены S$K\beta$- и S$L_{2,3}$-спектры; C$K\alpha$-эмиссия зарегистрирована впервые (рис. 1). Спектры привязаны к шкале потенциалов ионизации (I) по методике, изложенной, например, в [10]. Здесь же дан ФЭ спектр с возбуждением линией HeI, воспроизведенный из [11], а также высокоэнергетическая часть рентгенофотоэлектронного (РФЭ) спектра, возбуждение которого производилось Mg$K\alpha$-линией. Последний взят из [3].

Основное состояние молекулы тиофена (точечная группа симметрии C_{2v}) было рассчитано *ab initio* и MNDO. Рентгеновские спектры, синтезированные на основании этих расчетов, представлены на рис. 2 (см. также табл.).

Используя полученные результаты, проведем идентификацию экспериментальных спектров. Отметим, что молекулярные орбитали (МО) симметрии a_1 и b_2 относятся к σ—системе (лежат в плоскости молекулы), а МО a_2 и b_1 — к π-системе (перпендикулярно плоскости молекулы).

Верхним заполненным уровнем молекулы является $1a_2$. Согласно правилам симметрии, волновые функции s- и p-типа атома серы не входят в эту МО и она сформирована из $2p\pi$—АО (атомных орбиталей) углерода. Переходы электронов с $1a_2$ на $1s$-углерода ($1a_2 \rightarrow C_{2,5}1s$ и $1a_2 \rightarrow C_{3,4}1s$) проявляются в C$K\alpha$-спектре в виде линии A. Энергетическое различие между ними невелико, поскольку экспериментальное расстояние между $C_{2,5}1s$ и $C_{3,4}1s$ составляет по энергии ~ 0,34 эВ [3].

Далее, в порядке увеличения энергии связи электронов (шкала I), следует уровень $3b_1$, заселенный наряду с $2p\pi$-электронами углерода и $3p\pi$—серы. Переходы с него проявляются в C$K\alpha$- и S$K\beta$-спектрах. Следовательно, линия A представляет собой суперпозицию четырех

* Сообщение 1 см. [1].

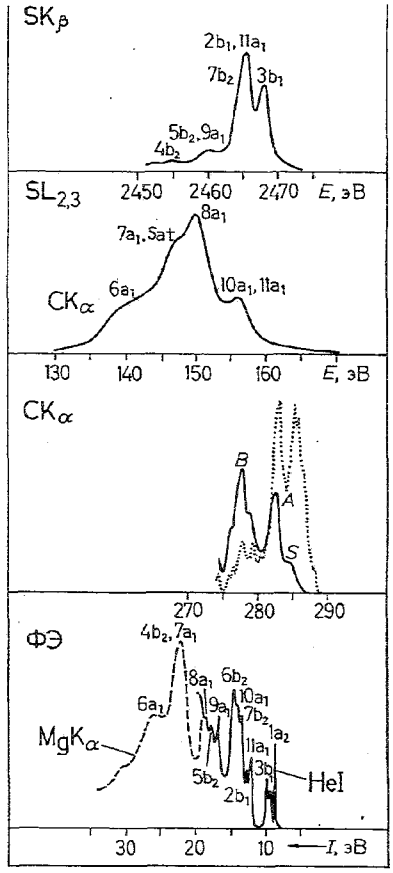


Рис. 1. Рентгеновские и ФЭ спектры тиофена. $SK\beta$- и $SL_{2,3}$-спектр: —— сглаженный; $CK\alpha$-спектр: ..... эксперимент, —— сглаженный и исправленный на эффективность кристалла-анализатора

переходов: с МО $1a_2$ и $3b_1$ на $C_{2,5}1s$ и $C_{3,4}1s$ (см. рис. 1 и 2). При привязке она совпадает с высокоэнергетической (шкала энергий переходов E) линией $SK\beta$-спектра, а также с двумя первыми полосами ФЭ спектра. Энергия перехода рассматриваемой линии $SK\beta$-спектра составляет $\approx 2468{,}1 \pm \pm 0{,}1$ эВ. В шкале потенциалов ионизации это соответствует $\approx 9{,}4 \pm 0{,}2$ эВ. Таким образом, можно говорить о ее совпадении со второй полосой ФЭ

Идентификация отдельных линий теоретических $CK\alpha$-спектров, приведенных на рис. 2

Линия	Переход		Линия	Переход	
	STO-3G	MNDO		STO-3G	MNDO
1	$1a_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$1a_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	14	$6b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$6b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$
2	$1a_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$1a_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	15	$9a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$9a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
3	$3b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$3b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	16	$9a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$9a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
4	$3b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$3b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	17	$5b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$5b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$
5	$11a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$11a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	18	$5b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$5b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$
6	$11a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$11a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	19	$8a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$8a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
7	$7b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$2b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	20	$8a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$8a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
8	$7b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$2b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	21	$4b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$7a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
9	$2b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$7b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	22	$7a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$7a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
10	$2b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$7b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	23	$4b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$4b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$
11	$10a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$10a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	24	$7a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$4b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$
12	$10a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$6b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	25	$6a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$6a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
13	$6b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$10a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	26	$6a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$6a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$

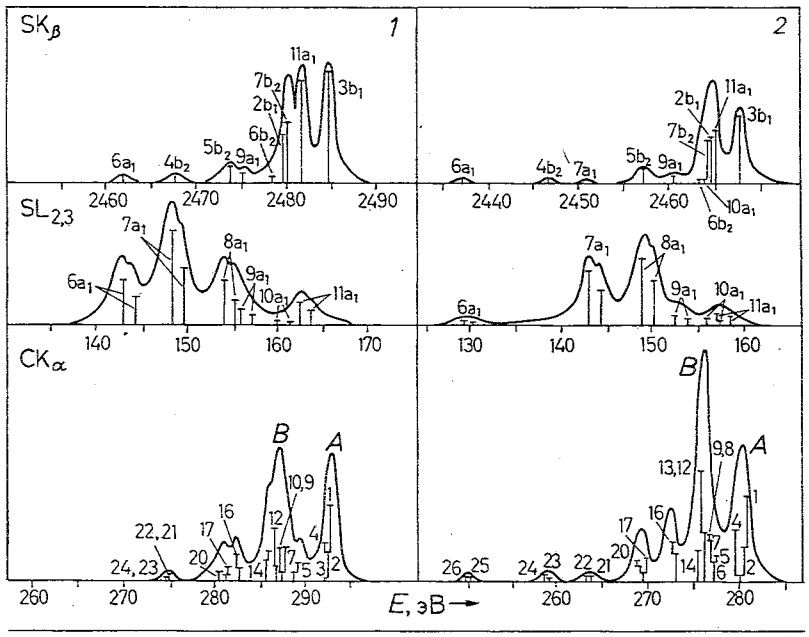


Рис. 2. Теоретические рентгеновские спектры тиофена: в базисе STO-3G (*1*); MNDO (*2*)

Примечание: в $SL_{2,3}$-спектре из двух линий, соответствующих одной МО, большая по интенсивности сопоставляется с переходом на $S2p_{3/2}$, меньшая — на $S2p_{1/2}$; в $CK\alpha$-спектре ряд линий, не обозначенных цифрами, соответствуют переходам, идентифицированным в табл. по порядку следования; одна линия, стоящая под двумя номерами, соответствует сумме двух переходов, отстоящих друг от друга по энергетической шкале не более 0,1 эВ.

спектра (I = 9,5 эВ [2]). Для первой полосы I = 8,9 эВ [2]. Линия S $CK\alpha$-спектра, как уже отмечалось в [1], не связана с МО и, по-видимому, является результатом собственной флуоресценции кристалла-анализатора.

С увеличением орбитальной энергии можно выделить группу уровней, расположенных в узком энергетическом интервале, равном $\approx$ 2,8 эВ (по данным ФЭ спектроскопии [2]). Это МО $11a_1$, $2b_1$, $7b_2$, $10a_1$ и $6b_2$. Различные расчеты дают неоднозначный порядок их следования. Довольно подробный анализ структуры этих МО на основании методов квантовой химии представлен в работе [2]. Мы будем придерживаться последовательности, которая предложена в этой же работе и считается наиболее достоверной.

Волновые функции орбиталей $11a_1$, $2b_1$ и $7b_2$ вносят значительный вклад в $3p$—АО, поэтому переходы с соответствующих уровней проявляются в $SK\beta$-спектре в виде линии с максимальной интенсивностью (см. рис. 1 и 2). Орбитали $10a_1$ и $6b_2$ состоят преимущественно из $2p$—АО углерода, и, следовательно, их участие в формировании $SK\beta$-эмиссии незначительно. В состав $11a_1$ и $10a_1$ входят $3s$—АО серы, поэтому эти МО имеют свои аналоги в $SL_{2,3}$-спектре (см. рис. 1 и 2).

Отметим, что при построении теоретических $SL_{2,3}$-спектров учитывалось наличие двух переходов с одной и той же валентной МО: МО(a_1) $\rightarrow$ $S2p_{3/2}(L_3)$ и МО(a_1) $\rightarrow$ $S2p_{1/2}(L_2)$. Энергетическое расстояние между ними, полученное из РЭ эксперимента [3], составляло $\approx$ 1,25 эВ, а соотношение интенсивностей — $SL_3/SL_2 \approx 1{,}6$. Последнее вычислялось как среднее значение из ряда спектров высокого разрешения, полученных для некоторых соединений элементов третьего периода [12—15] (см. рис. 2).

В $CK\alpha$-спектре рассматриваемая группа орбиталей проявляется в виде линий B (см. рис. 1 и 2). Все полосы в рентгеновских спектрах, сопоставляемые с МО $11a_1$, $2b_1$, $7b_2$, $10a_1$ и $6b_2$, совпадают при привязке друг с другом, а также с соответствующими полосами ФЭ спектра (см. рис. 1).

МО $9a_1$, $5b_2$, $8a_1$, $4b_2$, $7a_1$ и $6a_1$ состоят в основном из $3s$—АО серы и $2s$—АО углеродов. Причем эти АО серы не входят в МО типа b_2 по симметрии. Небольшая доля S$3p$—АО в некоторых МО приводит к их проявлению в S$K\beta$-спектре. Согласно расчету *ab initio*, участие $3s$—АО в формировании $7a_1$ и $6a_1$ выше, чем в $8a_1$, хотя, как видно из рис. 1, данные эксперимента приводят к обратному результату. В этом аспекте ближе к экспериментальным данным стоит расчет MNDO (см. рис. 1 и 2). Полосы, соответствующие $7a_1$ и $6a_1$, в S$L_{2,3}$-спектре совпадают при привязке с высокоэнергетическими полосами РФЭ спектра. Отметим, что линия, которая сопоставляется с МО $7a_1$, представляет собой наложение переходов $7a_1 \rightarrow 2p_{3/2,\ 1/2}$ и сателлита (*Sat.*). Природа последнего дискуссионна. Он довольно часто регистрируется в рентгеновских спектрах такого типа (см., например, [8]). Подробное рассмотрение вопроса о природе рентгеновских линий, называемых сателлитами, приводится в работе [16]. И, наконец, последняя линия $L_{2,3}$-спектра соответствует $K\alpha$-эмиссии углерода во втором порядке отражения.

Орбитали $1b_1$(S$2p_z$), $3b_2$(S$2p_y$), $5a_1$(S$2p_x$), $4a_1$(S$2s$), $2b_2$(C$_{3,4}1s$), $3a_1$(C$_{3,4}1s$), $1b_2$(C$_{2,5}1s$), $2a_1$(C$_{2,5}1s$) и $1a_1$(S$1s$) относятся к атомным. Их энергетическое положение определяется методом РЭ спектроскопии (см., например, [3]).

Остановимся в заключение на роли вакантных $3d$-орбиталей серы в образовании химической связи молекулы тиофена. Необходимым условием участия S$3d$—АО в химическом связывании какого-либо соединения является образование положительного заряда на атоме серы. Это достигается, например, при переносе электронной плотности по σ- системе на соседние атомы, которые должны обладать соответственно большей электроотрицательностью. Под действием такого перераспределения электронов происходит сокращение диффузных S$3d$—АО, что, в свою очередь, делает возможным их перекрывание с π-системой атомов окружения и заселение электронами с нее [10]. Эта гипотеза, носящая несколько иллюстративный характер, раскрывает механизм участия $3d$—АО серы в химической связи. Однако для молекулы тиофена отсутствует первое необходимое условие: заряд на атоме серы, согласно рентгеноспектральным исследованиям, близок к нулю [10]. С другой стороны, например, в SO_4^{2-}, где, по данным теории, отмечается наиболее высокая S$3d$-заселенность [17], заряд равен $\approx$+2,6e [10].

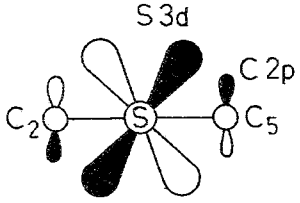


Рис. 3. Схема $p\pi$—$d\pi$-взаимодействия в молекуле тиофена

Орбиталь $1a_2$ молекулы тиофена по симметрии может быть построена как из $2p\pi$—АО углеродов, так и из $3d\pi$—АО (см. рис. 3). Однако малый положительный заряд на атоме серы делает невозможным перекрывание S$3d\pi$- и C$2p\pi$—АО. Причем, если бы $3d$-заселенность серы была существенной, то в области $\approx$ 161 эВ (шкала E) экспериментального S$L_{2,3}$-спектра, где возможно проявление орбитали $1a_2$, была бы зарегистрирована линия (см. рис. 1), соответствующая переходу $1a_2 \rightarrow 2p_{3/2,\ 1/2}$.

Таким образом, вклад $3d$—АО серы в образование химической связи молекулы тиофена несущественен, иными словами S$3d\pi$—C$2p\pi$-сопряжение экспериментально не наблюдается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание рентгеноспектральной аппаратуры, используемой в эксперименте, дано в работе [7]. $SL_{2,3}$-спектры тиофена получены для твердого состояния по методике, представленной в этой же работе. $K\alpha_{1,2}$- и $K\beta$-спектры серы зарегистрированы для соединения, которое находилось в газовой фазе (о роли $SK\alpha_{1,2}$-линии будет сказано далее). В качестве метода возбуждения рентгеновского излучения использовался электронный удар. Способ калибровки серы изложен в работе [18].

$CK\alpha$-эмиссия получена также для газовой фазы методом электронной бомбардировки. Способ такого возбуждения подробно описан в [19]. В качестве калибровочных линий использованы линии $CrL\alpha_{1,2}$ и $VL\alpha_{1,2}$ чистых металлов во втором порядке отражения, энергетическое положение которых взято из работы [20]. Алгоритм исправления спектра на эффективность кристалла-анализатора разработан в работе [19].

Среднеквадратичные отклонения при измерении энергетического положения доминирующих линий $SK\alpha_{1,2}$-, $SK\beta$-, $SL_{2,3}$- и $CK\alpha$-спектров составили ±0,1 эВ, ±0,1 эВ, ±0,3 эВ и ±0,2 эВ соответственно. Отклонения в интенсивности не превышали $\approx$ 3...5%.

Все спектры представлены сглаженными по методике, данной в работе [21]. Интервалы сглаживания подбирали эмпирически с учетом полуширины (полной ширины на половине высоты) отдельных линий того или иного спектра, значения которой оценивали из эксперимента. Для $SK\beta$-, $SL_{2,3}$- и $CK\alpha$-эмиссии полуширина составила 1,3 эВ, 1,8 эВ и 1,2 эВ соответственно.

Потенциал ионизации самой глубокой орбитали $1a_1(S1s)$, поскольку он использовался при привязке $SK\beta$-спектра, был определен как сумма энергий уровня $S2p_{3/2}$ [3] и $SK\alpha_1$-линии (2307,8 ± 0,1 эВ). Его значение составило 2477,7 ± 0,2 эВ. В работе [8] эта величина, измеренная на основании K-спектра поглощения серы,имела значение 2477,6 эВ.

При привязке $SL_{2,3}$-спектра к шкале потенциалов ионизации использовался уровень $S2p_{3/2}$ с энергетическим положением, равным 109,9 эВ [3]. $CK\alpha$-спектры, как теоретические, так и экспериментальные, были совмещены с применением уровня $C_{3,4}1s$, причем для спектров из расчета MNDO значение этого уровня было взято из эксперимента [3].

Расчет *ab initio* выполнен по программе GAUSSIAN-80 (версия В. Л. Бугаенко, В. Г. Закжевского, Н. Б. Кузьминского) в базисе STO-3G, без учета 3*d*-функций. Полуэмпирический расчет был проведен по программе MNDO-86, являющейся дальнейшим развитием MNDO-85 [22].

Теоретические спектры были синтезированы как сумма лоренцевых кривых с полуширинами, указанными выше. Для полуэмпирического расчета высота отдельных линий соответствовала квадрату коэффициента вклада АО в МО [6], а для неэмпирического интенсивность линий рассчитывали с учетом матричных элементов рентгеновских переходов в приближении замороженных орбиталей [6].

В заключение авторы выражают признательность Н. А. Осмаковой (Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск) за помощь, оказанную в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юматов В. Д., Мурахтанов В. В., Окотруб А. В., Ерчак Н. П., Лукевиц Э.* // ХГС. — 1991. — № 12. — С. 1631.
2. *Von Niessen W., Kraemer W. P., Cederbaum L.* // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. — 1976. — Vol. 8. — P. 179.
3. *Gelius U., Allan C. J., Johansson G., Siegbahn H., Allison D. A., Siegbahn K.* // Phys. Scripta. — 1971. — Vol. 3. — P. 237.
4. *Chambers S. A., Thomas T. D.* // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67. — P. 2596.
5. *Phillips D. R., Andermann G.* // Phys. Fenn. — 1974. — Vol. 9, Suppl. — P. 141.
6. *Мазалов Л. Н., Юматов В. Д., Мурахтанов В. В., Гельмуханов Ф. Х., Доленко Г. Н., Глускин Е. С., Кондратенко А. В.* Рентгеновские спектры молекул. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 280.
7. *Юматов В. Д.* Исследование электронной структуры экстрагентов методом длинноволновой и ультрадлинноволновой рентгеновской спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1976. — С. 57.
8. *Perera R. C. C., LaVilla R. E.* // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 84. — P. 4234.
9. *Taniguchi K., Henke B. L.* // J. Chem. Phys. — 1976. — Vol. 64. — P. 3021.
10. *Мазалов Л. Н., Юматов В. Д.* Электронное строение экстрагентов. — Новосибирск: Наука, 1984. — С. 29.

11. *Derrick P. J., Åsbrink L., Edqvist O., Jonsson B.-Ö., Lindholm E.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. — 1971. — Vol. 6. — P. 177.
12. *Andermann G., Henke B., Urch D. S., Wiech G.* // Japan J. Appl. Phys. — 1978. — Vol. 17, Suppl. 17-2. — P. 428.
13. *Gilberg E., Hanus M. J., Foltz B.* // Rev. Sci. Instr. — 1981. — Vol. 52. — P. 662.
14. *Ågren H., Nordgren J., Selander L., Nordling C., Siegbahn K.* // Phys. Scripta. — 1978. — Vol. 18. — P. 499.
15. *Nordgren J., Ågren H., Nordling C., Siegbahn K.* // Phys. Scripta. — 1979. — Vol. 19. — P. 5.
16. *Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р.* Рентгеновские спектры и химическая связь. — Киев: Наукова Думка, 1981. — С. 45.
17. *Murakhtanov V. V.* // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. — 1991. — Vol. 56. — P. 297.
18. *Юматов В. Д., Мазалов Л. Н., Окотруб А. В., Тополь И. А.* // ЖСХ. — 1984. — Т. 25, № 5. — С. 63.
19. *Юматов В. Д., Окотруб А. В., Мазалов Л. Н., Беликова Г. С., Охрименко Т. М.* // ЖСХ. — 1985. — Т. 26, № 4. — С. 59.
20. *Bearden J. A.* // Rev. Mod. Phys. — 1967. — Vol. 39. — P. 78.
21. *Savitzky A., Golay M. J. E.* // Anal. Chem. — 1964. — Vol. 36. — P. 1627.
22. *Близнюк А. А., Войтюк А. А.* // ЖСХ. — 1986. — Т. 27, № 4. — С. 190.

Институт неорганической химии СО Российской академии наук, Новосибирск 630090

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 19.04.93