

*Посвящается академику РАН Б. А. Трофимову
в связи с его 70-летием*

**А. Б. Трофимов^{а,б}, И. Л. Зайцева^{а,в}, Т. Э. Московская^а,
Н. М. Витковская^а**

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ФУРАНА, ПИРРОЛА, ТИОФЕНА
И СЕЛЕНОФЕНА**

Спектры ионизации фурана, пиррола, тиофена и селенофена рассчитаны в рамках неэмпирического квантово-химического метода одночастичной функции Грина в приближении алгебраического диаграммного построения третьего порядка [ADC(3)]. Рассчитанные энергии и интенсивности вертикальных переходов, относящихся к ионизации внешне- и внутривалентных оболочек, сопоставлены с новейшими экспериментальными данными. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов позволяет провести подробное отнесение и интерпретацию наблюдаемых фотоэлектронных спектров. Обсуждаются вопросы нарушения картины орбитальной ионизации; объяснен механизм возникновения низколежащих фотоэлектронных сателлитов. Рассмотрены некоторые общие закономерности и тенденции поведения спектров изучаемых систем.

Ключевые слова: пиррол, селенофен, тиофен, фуран, ионизация, метод функций Грина, неэмпирические квантово-химические расчеты, фотоэлектронные спектры.

Фуран, пиррол и тиофен являются фундаментальными представителями класса пятичленных гетероароматических соединений. Эти ключевые молекулы играют исключительно важную роль во многих областях современной химии, биохимии и технологии. Их структурные единицы входят в различные природные продукты и биологически активные вещества, а их производные являются строительными блоками для синтеза более сложных гетероатомных молекул и получения проводящих полимеров [1–6].

Спектры ионизации фурана, пиррола и тиофена служат одним из важнейших источников информации об электронном строении этих систем, в связи с чем они часто становились предметом различных экспериментальных исследований, результаты которых нашли отражение в справочных изданиях [7–9] и обзорных статьях [10–14].

Ранние работы, выполненные с использованием источников возбуждения He I и He II, посвящены преимущественно спектрам внешневалентной ионизации [15–19]. В этих работах охарактеризованы низко лежащие по энергии катионные состояния рассматриваемых систем, а также получены

данные о колебательной структуре соответствующих фотоэлектронных

полос. Изучение угловых распределений для установления симметрии конечных состояний в спектрах фурана, пиррола и тиофена проводилось в работах [20–24]. Следует также упомянуть работы, относящиеся к ионизации Пеннинга [25, 26] и электронной импульсной (e , $2e$) спектроскопии [27].

Полученные при использовании новейших источников монохроматического синхротронного излучения фотоэлектронные спектры фурана, пиррола, тиофена [28], селенофена [29] и галогенозамещенных тиофенов [30–32] характеризуют наиболее современный уровень спектроскопических исследований. При этом спектральный диапазон включает в себя также внутривалентную область, а варьирование энергии возбуждения делает возможным изучение ионизационной динамики.

Возрастание объема и усложнение доступной в таком виде спектроскопической информации влечет за собой необходимость применения теоретических подходов для интерпретации результатов наблюдений. Отмечаемые при этом трудности обусловлены резким увеличением числа переходов с энергией выше 15–18 эВ, а также нарушением в этой области орбитальной картины ионизации. Напомним, что последний эффект состоит в смещении спектральной интенсивности от основных "однодырочных" катионных состояний к близко лежащим фотоэлектронным сателлитам [33]. По своей сути эффект является проявлением многоэлектронных взаимодействий, связанных с процессами ионизации, и может быть описан только при использовании теоретических методов, адекватно учитывающих эффекты электронной корреляции.

Теоретические исследования ионизации фурана, пиррола и тиофена имеют давнюю историю [19, 28, 34–37]. К сожалению, существенным недостатком многих из перечисленных работ, в том числе и недавних [28, 37], является, на наш взгляд, то, что они сфокусированы преимущественно на внешневалентных переходах. Кроме того последующие расчеты часто лишь повторяют на несколько более точном уровне предшествующие, привнося при этом сравнительно мало нового в понимание природы спектров. В большинстве случаев за рамками обсуждения находятся переходы, относящиеся к внутривалентному диапазону, а также низко лежащие фотоэлектронные сателлиты, природа которых представляет значительный интерес. До настоящего времени практически полностью отсутствуют попытки выявления общих закономерностей в спектрах рассматриваемых молекул, принадлежащих к одному классу.

Предпринятое нами в данной работе исследование призвано до некоторой степени восполнить имеющиеся пробелы в теоретическом изучении вопросов ионизации пятичленных гетероциклов. Кроме того, проведенные нами в рамках единого подхода, основанного на теории одночастичных функций Грина [38–40], систематические расчеты фотоэлектронных спектров пиррола, фурана, тиофена и селенофена способны стимулировать надежную интерпретацию и наиболее полное отнесение фотоэлектронных спектров данных систем [28–30].

Описание подхода. Энергии и интенсивности вертикальных переходов в спектрах ионизации фурана, пиррола, тиофена и селенофена рассчитаны

вались в приближении алгебраического диаграммного построения третьего порядка [ADC(3)] для одночастичной функции Грина [38–40], которое хорошо зарекомендовало себя в подобных расчетах (см., например, работы [38, 29–32, 41–43]). Метод ADC(3) последовательно учитывает все основные эффекты, связанные с ионизацией (электронную корреляцию и орбитальную релаксацию) и позволяет рассчитывать энергии (E) и относительные интенсивности (P) переходов напрямую, минуя отдельные вычисления для основного и конечного состояний.

Конечные катионные состояния здесь трактуются в терминах конфигураций типа "дырка" (h) и "две-дырки-одна-частица" ($2h-1p$), что позволяет описать как основные линии в спектре, так и сателлиты, а также ситуации с нарушением орбитальной картины ионизации, распространенные во внутривалентных областях спектров. Метод ADC(3) характеризуется средней ошибкой расчета энергий основных фотоэлектронных линий ~ 0.2 эВ (точность для $2h-1p$ -сателлитов ниже) и сравнительно небольшими вычислительными затратами, что делает его достаточно надежным и практичным инструментом для изучения спектров ионизации широкого круга молекулярных систем.

Для сравнения расчеты проводились также более простым методом внешневалентных функций Грина (OVGF) [38], который описывает в 3-м порядке теории возмущений энергии и интенсивности основных фотоэлектронных переходов, но не более энергоемких, конечные состояния которых имеют сложный многоконфигурационный характер.

Равновесные молекулярные геометрии основного состояния оптимизировались в рамках теории возмущений Мёллера–Плессета 2-го порядка (MP2) с использованием базисных наборов 6-31G* [44–47]. Расчеты методами ADC(3) и OVGF проводились в трехэкспонентных базисных наборах 6-311G* [44–49], дополненных поляризационными функциями (во всех случаях применялось 6-компонентное представление базисных d -функций). В приближении ADC(3) были "заморожены" орбитали К- и L-оболочек, а из расчета селенофена методом OVGF были исключены орбитали M-оболочки селена.

Описанная методика, на наш взгляд, является теоретически более адекватной по сравнению с подходом, где используются экспериментальные геометрии. В частности, она позволяет непосредственно сравнивать результаты для разных молекул, что особенно важно в случае анализа, проводимого в работе.

Расчеты методом ADC(3) выполнены с помощью программы AGAMIP [50], имеющей интерфейс к стандартному квантово-химическому пакету программ GAMESS [51]. Оптимизация геометрии в рамках схемы MP2 и расчеты в приближении OVGF проведены при использовании программы GAUSSIAN [52].

Огибающие теоретических фотоэлектронных спектров построены путем свертки рассчитанных спектров с функциями гауссова типа, имеющими полуширину линии (FWHM) 0.5 эВ, призванную приближенно скомпенсировать не учтенные в расчетах неразрешенные в спектрах колебательные структуры и другие факторы.

Общая характеристика спектров ионизации. Валентные электронные конфигурации Хартри–Фока (ХФ) для молекул фурана, пиррола, тиофена и селенофена в основном состоянии 1A_1 за вычетом орбиталей

внутренних К-, L- и M-оболочек могут быть записаны следующим образом:

внутривалентная часть – $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 2b_2^2 3a_1^2$;

внешневалентная часть – $4a_1^2 1b_1(\pi_1)^2 3b_2^2 4b_2^2 5a_1^2 6a_1^2 2b_1(\pi_2)^2 1a_2(\pi_3)^2$,

где порядок молекулярных орбиталей (МО) показан для фурана и может несколько отличаться для других молекул.

Во всех рассматриваемых молекулах π -система включает три занятые МО $1b_1(\pi_1)$, $2b_1(\pi_2)$, $1a_2(\pi_3)$ и две вакантные МО $b_1(\pi_4^*)$ и $a_2(\pi_5^*)$. Наиболее глубоко лежащая орбиталь $1b_1(\pi_1)$ представляет собой связывающую комбинацию p -орбиталей всех кольцевых атомов со значительным вкладом гетероатома. МО $1a_2(\pi_3)$ описывает связь между атомами C_α и C_β , а МО $2b_1(\pi_2)$ по своему происхождению может быть отнесена к неподеленной электронной паре гетероатома. Вакантные МО $b_1(\pi_4^*)$ и $a_2(\pi_5^*)$ могут рассматриваться как разрыхляющие по отношению к МО $1b_1(\pi_1)$ и $1a_2(\pi_3)$ соответственно. Свойства локализации обсуждаемых орбиталей в определенной степени отражают результаты расчетов атомных заселенностей (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Малликеновские заселенности на атомах в молекулах пятичленных гетероциклов для внешневалентных МО (ХФ/6-311G*) *

Атом	Молекулярные орбитали						
	$1b_1(\pi_1)$	$3b_2$	$4b_2$	$5a_1$	$6a_1$	$2b_1(\pi_2)$	$1a_2(\pi_3)$
	Фуран						
O	1.29	0.46	0.01	0.67	0.46	0.45	0.01
C_α	0.27	0.41	0.28	0.04	0.25	0.09	0.69
C_β	0.09	0.07	0.41	0.43	0.43	0.69	0.31
	Пиррол						
N	1.00	0.41	0.07	0.36	0.01	0.63	0.01
C_α	0.34	0.48	0.24	0.16	0.19	0.03	0.71
C_β	0.16	0.02	0.44	0.39	0.63	0.65	0.29
	Тиофен						
S	0.56	0.01	0.43	0.04	1.25	1.08	0.02
C_α	0.11	0.30	0.40	0.56	0.08	0.01	0.72
C_β	0.48	0.39	0.39	0.24	0.24	0.45	0.27
	Селенофен						
Se	0.43	0.01	0.56	0.04	1.25	1.30	0.00
C_α	0.39	0.39	0.48	0.24	0.24	0.01	0.72
C_β	0.40	0.30	0.11	0.56	0.08	0.34	0.28

* Сумма заселенностей для каждой МО (включая опущенные в таблице атомы водорода) равна 2.

Рассчитанные методом ADC(3) спектры фурана, тиофена, селенофена и пиррола сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 1–4 [28, 29]. Результаты, относящиеся к внешневалентной области спектра, более подробно анализируются в табл. 2.

Как видно из представленных результатов (табл. 2), средняя ошибка рассчитанных в приближении ADC(3) низших вертикальных энергий ионизации относительно экспериментальных данных составляет ~ 0.2 эВ, а максимальная не превышает 0.5 эВ. Для рассматриваемых переходов результаты методов ADC(3) и OVGf хорошо согласуются друг с другом, а средняя ошибка при использовании OVGf относительно эксперимента лишь немного больше, чем в случае ADC(3). Оба метода обеспечивают заметное улучшение результатов по сравнению с методом ХФ (теоремой Купманса).

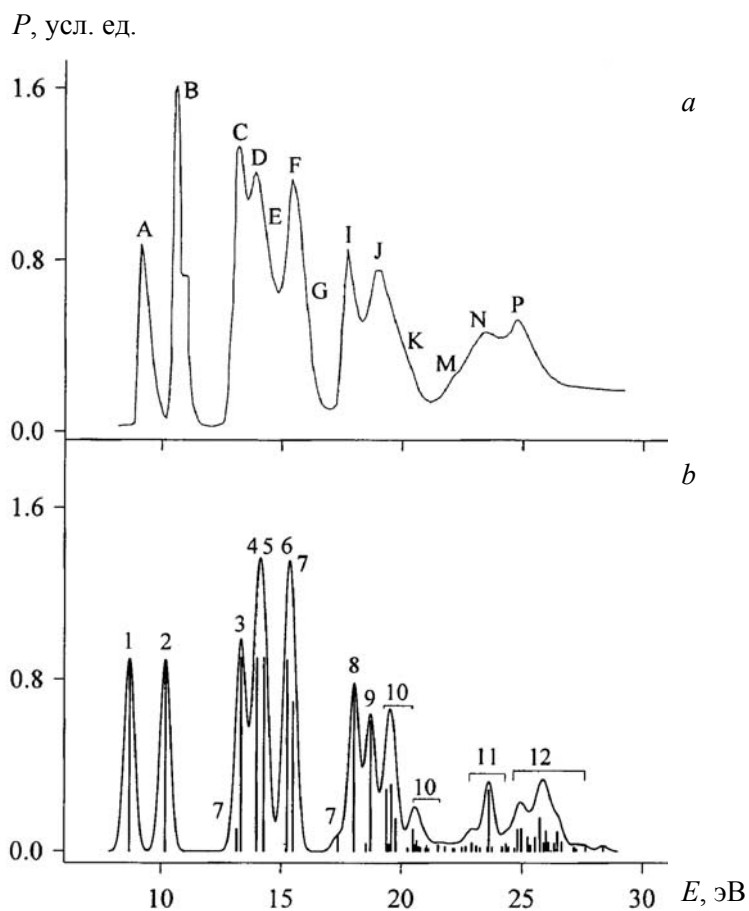


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры фурана: *a* – экспериментальный [28] ($h\nu = 90$ эВ); *b* – теоретический (ADC(3)/6-311G*): 1 – $1a_2(\pi_3)$; 2 – $2b_1(\pi_2)$; 3 – $6a_1$; 4 – $5a_1$, 5 – $4b_2$, 6 – $3b_2$, 7 – $1b_1(\pi_1)$; 8 – $4a_1$, 9 – $3a_1$, 10 – $2b_2$, 11 – $1b_2$, 12 – $2a_1$

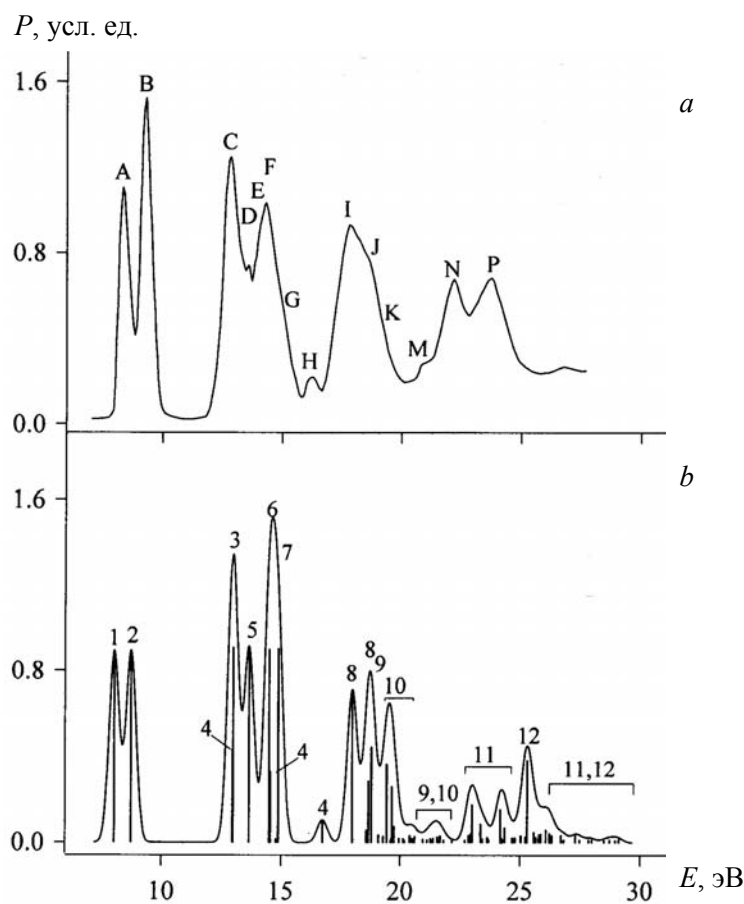


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры пиррола: *a* – экспериментальный [28] ($h\nu = 90$ эВ); *b* – теоретический (ADC(3)/6-311G*): 1 – $1a_2(\pi_3)$; 2 – $2b_1(\pi_2)$; 3 – $6a_1$; 4 – $1b_1(\pi_1)$; 5 – $4b_2$, 6 – $3b_2$, 7 – $5a_1$; 8 – $4a_1$, 9 – $2b_2$, 10 – $3a_1$, 11 – $1b_2$, 12 – $2a_1$

Как следует из рассчитанных интенсивностей рассматриваемых основных фотоэлектронных линий ($P \sim 0.9-0.8$), суммарный вес спутников незначителен и орбитальная картина ионизации выполняется в хорошем приближении во всей внешневалентной области. Одним из исключений является МО $4a_1$, для которой наблюдается небольшое снижение интенсивности в фуране и тиофене ($P = 0.78$ и 0.74 соответственно) и более значительное в селенофене и пирроле ($P = 0.38$ и 0.56 соответственно). Снижение интенсивности основной линии $4a_1$ сопровождается появлением в спектре сопутствующих спутников, хорошо заметных в теоретических спектрах на рис. 1 и 3. Другим значительным отклонением от орбитальной картины ионизации во внешневалентной области является снижение во всех рассматриваемых молекулах интенсивности перехода $1b_1(\pi_1)^{-1}$ ($0.4 \leq P \leq 0.7$) и появление связанных с МО $1b_1(\pi_1)$ "шэйк-ап"

(а в случае фурана – также и "шэйк-даун") спутников в прилегающих к основной линии областях спектра.

В более высокоэнергетической части спектра, захватывающей верх внешневалентного диапазона и весь внутривалентный диапазон, орбитальная картина ионизации перестает выполняться, что делает невозможным соотнесение переходов с ионизацией отдельных орбиталей. В этом случае в спектре наблюдается лишь плотная структура спутничных линий, отражающая сложные реорганизационные процессы и эффекты конфигурационного взаимодействия, характерные для данной области энергий. Выше 15 эВ в спектрах ионизации рассматриваемых пятичленных гетероциклов начинают преобладать переходы с конфигурацией конечного состояния $2h-1p$, образующие перекрывающиеся кластеры спутничных линий низкой интенсивности на месте ожидаемого появления линий ионизации внутривалентных орбиталей.

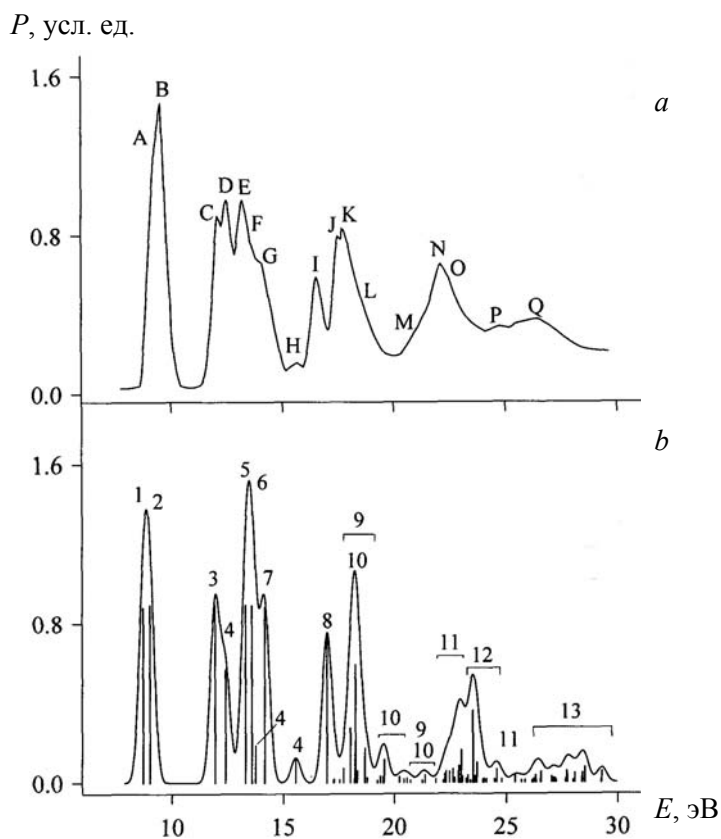


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры тиофена: *a* – экспериментальный [28] ($h\nu = 90$ эВ); *b* – теоретический (ADC(3)/6-311G*): 1 – $1a_2(\pi_3)$; 2 – $2b_1(\pi_2)$; 3 – $6a_1$; 4 – $1b_1(\pi_1)$; 5 – $4b_2$; 6 – $5a_1$; 7 – $3b_2$; 8 – $4a_1$; 9 – $2b_2$; 10 – $3a_1$; 11 – $2a_1$; 12 – $1b_2$; 13 – $1a_1$

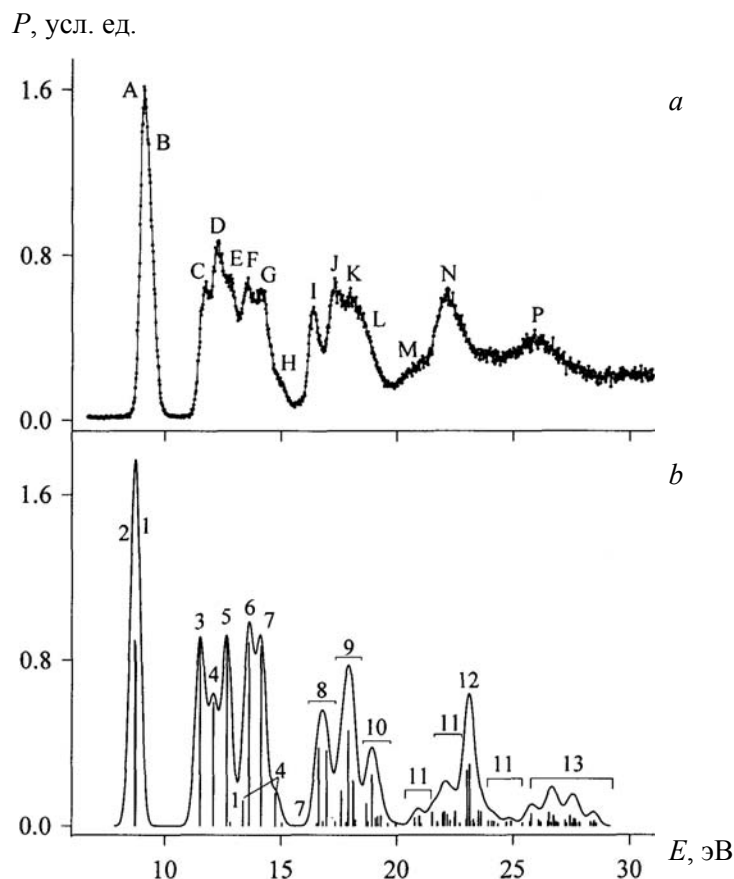


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры селенофена: *a* – экспериментальный [29] ($h\nu = 80$ эВ); *b* – теоретический (ADC(3)/6-311G*): 1 – $1a_2(\pi_3)$; 2 – $2b_1(\pi_2)$; 3 – $6a_1$; 4 – $1b_1(\pi_1)$; 5 – $4b_2$, 6 – $5a_1$, 7 – $3b_2$; 8 – $4a_1$, 9 – $2b_2$, 10 – $3a_1$, 11 – $2a_1$, 12 – $1b_2$, 13 – $1a_1$

Отнесение фотоэлектронных спектров. Результаты расчетов во всех случаях на хорошем качественном уровне воспроизводят основные особенности экспериментальных спектров, включая части спектральной огибающей, относящиеся к наиболее сложной области внутривалентной ионизации. Отнесение фотоэлектронных спектров фурана, пиррола, тиюфена и селенофена, согласно полученным нами результатам, таким образом, не представляет особых трудностей.

Как хорошо видно из рис. 1–4, спектры ионизации рассматриваемых молекул имеют много общего, что, очевидно отражает сходство в их поведении и электронном строении. Во всех спектрах могут быть выделены пять основных областей, визуально хорошо отличимых друг от друга.

Первая область при $E < 11$ эВ включает в себя в спектрах фурана и пиррола два пика (A, B), которые сливаются в один в спектрах тиюфена и селенофена. Эти части спектров образованы за счет переходов $1a_2(\pi_3)^{-1}$ и $2b_1(\pi_2)^{-1}$, первый из которых, по нашим данным, в целом энергетически предпочтительнее второго. Лишь для селенофена расчеты предсказывают

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные (ХФ, OVGf, ADC(3)/6-311G*) и экспериментальные энергии (E) и интенсивности (P) основных вертикальных переходов в спектре внешневалентной ионизации фурана, пиррола, тиофена, селенофена

МО	E , эВ	E , эВ	P	E , эВ	P	E , эВ
	ХФ	OVGF		ADC(3)		Экспе- римент *
Фуран						
$1a_2(\pi_3)$	8.6	8.61	0.91	8.7	0.90	9.0
$2b_1(\pi_2)$	10.8	10.0	0.90	10.2	0.89	10.4
$6a_1$	14.7	13.1	0.91	13.3	0.90	13.0
$5a_1$	15.2	13.8	0.91	14.0	0.90	12.6
$4b_2$	15.6	14.0	0.91	14.3	0.90	14.2
$3b_2$	16.5	15.1	0.90	15.2	0.89	15.2
$1b_1(\pi_1)$	17.1	15.0	0.82	15.5	0.70	15.6
$4a_1$	20.0			18.0	0.78	17.5
Пиррол						
$1a_2(\pi_3)$	8.1	7.9	0.91	8.1	0.89	8.3
$2b_1(\pi_2)$	9.3	8.7	0.90	8.8	0.89	9.3
$6a_1$	14.2	12.7	0.90	13.0	0.90	12.8
$1b_1(\pi_1)$	15.4	13.3	0.82	13.0, 16.6	0.40, 0.10	12.8
$4b_2$	15.0	13.2	0.91	13.6	0.90	13.6
$3b_2$	15.8	14.3	0.90	14.5	0.90	14.3
$5a_1$	16.2	14.4	0.90	14.8	0.90	15.0
$4a_1$	20.1	17.8	0.85	17.9	0.56	17.9
Тиофен						
$1a_2(\pi_3)$	8.8	8.6	0.90	8.7	0.88	9.0
$2b_1(\pi_2)$	9.4	9.0	0.91	9.0	0.90	9.5
$6a_1$	12.9	11.9	0.90	11.9	0.90	12.1
$1b_1(\pi_1)$	14.2	12.6	0.84	12.4, 15.6	0.57, 0.13	12.5, 15.6
$4b_2$	14.4	13.1	0.90	13.3	0.90	13.3
$5a_1$	15.0	13.2	0.90	13.6	0.89	13.7
$3b_2$	15.6	13.9	0.90	14.2	0.89	14.2
$4a_1$				17.0	0.74	16.6
Селенофен						
$2b_1(\pi_2)$	9.0	8.7	0.91	8.7	0.90	9.0
$1a_2(\pi_3)$	8.8	8.6	0.90	8.7	0.87	9.1
$6a_1$	12.3	11.4	0.90	11.5	0.90	11.7
$1b_1(\pi_1)$	13.6	12.2	0.84	12.1, 14.7	0.59, 0.16	12.1
$4b_2$	13.6	12.4	0.90	12.6	0.89	12.9
$5a_1$	15.1	13.2	0.89	13.6	0.89	13.5
$3b_2$	15.7	13.8	0.89	14.1	0.87	14.2
$4a_1$	18.8	16.7	0.85	16.6	0.38	16.5

* Для фурана, пиррола и тиофена значения получены из спектра, приведенного в работе [28], для селенофена – данные работы [29].

обратный порядок переходов, однако он ввиду очень малого различия между рассчитанными энергиями ионизации (~ 0.04 эВ) не может быть установлен однозначно.

Второй области отвечает интервал 11–15 эВ с довольно сложной системой полос, в которой может быть выделено до пяти спектральных максимумов (С–G). В эти части спектров вносят вклад переходы $6a_1^{-1}$, $1b_1(\pi_1)^{-1}$, $4b_2^{-1}$, $5a_1^{-1}$ и $5b_2^{-1}$, последовательность которых в каждом конкретном случае определяет конечный вид спектральной огибающей и количество максимумов в ней.

Наряду с основными линиями в рассматриваемой области присутствует небольшое количество сателлитов. В основном, это сателлиты, связанные с переходом $1b_1(\pi_1)^{-1}$, линия которого отсутствует "в чистом виде", так как расщепляется на несколько более слабых компонентов. Каждый из таких переходов связан с конечными состояниями, в которых конфигурация $1b_1(\pi_1)^{-1}$ смешивается с различными конфигурациями типа $2p-1h$ (где обе "дырки" находятся на внешних занятых МО π_2 или π_3). Поскольку для других переходов, находящихся в рассматриваемой области, не наблюдается столь интенсивного образования сателлитов, можно говорить о том, что для МО $1b_1(\pi_1)$ "выборочно" нарушается орбитальная картина ионизации.

Третья спектральная область (16–20 эВ) по сравнению с предыдущими заметно более диффузна и содержит до четырех максимумов (I–L). Спектральные полосы в данной области имеют значительно более сложную структуру, обусловленную процессами ионизации МО $4a_1$, $3b_2$ и $3a_1$. Каждая полоса включает помимо большого числа слабых сателлитов несколько компактно расположенных компонентов, относящихся к упомянутым МО.

Четвертая и пятая области спектров (20–23.5 и 23.5–26 эВ соответственно) характеризуются еще более диффузным строением. В данных областях превалирует режим ионизации с полным выходом за рамки обычной орбитальной картины, при котором основную роль начинают играть многоэлектронные эффекты. Реализующиеся здесь переходы $2p-1h$ -типа интенсивны преимущественно за счет взаимодействия с конфигурациями, имеющими вакансии на МО $2a_1$ и $2b_2$ (структуры M–O), а также $1a_1$ (структуры P, Q). При этом спектральная интенсивность распределена между большим числом слабых сателлитных линий, лишь суммарный эффект которых приводит к изменениям формы спектральной огибающей.

Отдельно в рассматриваемых спектрах можно выделить область 15–16 эВ, где для тиофена и пиррола наблюдается слабый, но хорошо заметный максимум, а для селенофена – плечо спектральной огибающей (H). Как хорошо видно из результатов расчетов, обсуждаемая структура обусловлена сильным "шэйк-ап" сателлитом, связанным с основным переходом $1b_1(\pi_1)^{-1}$. Согласно полученным нами результатам, относительная высокая спектральная интенсивность данных сателлитов ($P \sim 0.2$) является следствием сильного взаимодействия между конфигурацией $1b_1(\pi_1)^{-1}$ и различными конфигурациями, в которых две дырки находятся на внешних занятых МО π -типа.

Нарушение орбитальной картины ионизации для π_1 -МО. Выше уже

отмечалось, что наблюдаемые во внешневалентной области $2h-1p$ -спутники могут быть классифицированы как "шэйк-ап" спутники [33], связанные с π_3 - и π_1 -МО. Эффекты смещения интенсивности от $1h$ к $2h-1p$ -переходам наиболее сильны в случае глубоко лежащей МО $\pi_1(1b_1)$. Это приводит, в частности, к снижению интенсивности основной линии перехода $1b_1(\pi_1)^{-1}$. Похожий эффект, затрагивающий внутренние π -МО, был обнаружен ранее при теоретическом изучении фотоэлектронных спектров ароматических систем [41].

Как показывает анализ, для π_1 -МО одноэлектронный режим ионизации нарушается из-за ее специфических пространственных свойств, которые близки к свойствам соответствующей ей незанятой МО π_4^* . Сходные пространственные характеристики этих МО способствуют сильному взаимодействию конфигураций $(\pi_1)^{-1}$ и $(\pi_i)^{-1}(\pi_i)^{-1}(\pi_4^*)$, где $i = 2, 3$. Сила такого взаимодействия приближенно описывается двухэлектронным интегралом $(\pi_1\pi_4^* | \pi_i\pi_i)$, который может принимать достаточно большие значения, поскольку орбитали π_1 и π_4^* занимают одну и ту же область пространства.

Аналогичное происходит в случае π_3 - и π_5^* -МО, но образование спутников здесь не столь выражено. МО π_2 связана по своему происхождению с неподделенной парой (НП) гетероатома и не имеет соответствующей вакантной π -МО. По причине своего, в значительной мере, несвязывающего характера МО π_2 лишь в малой степени перекрывается с вакантными МО других типов. Конфигурация $(\pi_2)^{-1}$, таким образом, не может эффективно взаимодействовать с подходящими по энергии $2h-1p$ -конфигурациями, чем объясняется отсутствие в спектрах спутников, связанных с π_2 -МО.

Аспекты ионизации $2a_2(\pi_3)$ - и $4b_1(\pi_2)$ -орбиталей. Одним из различий между спектрами обсуждаемых молекул является уменьшение энергетического интервала между состояниями $2a_2(\pi_3)^{-1}$ и $4b_1(\pi_2)^{-1}$ в ряду фуран, пиррол, тиофен, селенофен, что обусловлено приближением по энергии π_2 -МО к π_3 -МО. Такое поведение легко объясняется свойствами обсуждаемых МО. Энергия π_3 -МО во всех случаях практически неизменна (за исключением пиррола, где сказывается появление дополнительного атома водорода), поскольку данная МО описывает общий для всех молекул бутадиеновый фрагмент. Уменьшение энергии ионизации π_2 -МО происходит по причине ее родства с НП гетероатома, потенциал ионизации которого уменьшается в ряду O, N, S, Se.

Согласно результатам метода ADC(3), зазор между состояниями $^2A_2(\pi_3^{-1})$ и $^2B_1(\pi_2^{-1})$ составляет 1.48, 0.74, 0.30 и 0.04 эВ для фурана, пиррола, тиофена и селенофена соответственно. При сближении данных состояний вероятным становится их вибронное взаимодействие посредством колебательных мод симметрии b_2 . Наличие такого взаимодействия и усиление неадиабатических эффектов в ряду фуран–пиррол–тиофен подтверждается нашей работой [53]. Очевидно, что еще более сильные неадиабатические эффекты следует ожидать в случае селенофена, где, согласно полученным данным, энергетический интервал между состояниями $^2A_2(\pi_3^{-1})$ и $^2B_1(\pi_2^{-1})$ наименьший.

На основе результатов квантово-химических расчетов методом одно-

частичной функции Грина в приближении алгебраического диаграммного построения третьего порядка впервые комплексно проанализированы спектры ионизации внешне- и внутривалентного диапазонов ключевых пятичленных гетероароматических молекул – фурана, пиррола, тιοфена и селенофена. Рассчитанные энергии и интенсивности вертикальных переходов хорошо согласуются с новейшими экспериментальными данными и позволяют провести надежное отнесение и интерпретацию наблюдаемой фотоэлектронной структуры вплоть до 30 эВ. Показано, что эффекты электронной корреляции начинают играть существенную роль уже в верхней части внутривалентного диапазона, чем, в частности, обусловлено появление низко лежащих фотоэлектронных сателлитов, связанных с внутренними π_1 -орбиталями. Выявлен ряд закономерностей и тенденций в поведении фотоэлектронных спектров, которые должны быть в значительной степени общими для всего класса гетероароматических систем и их производных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Acad. Press, Amsterdam, 2000.
2. A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin, 1974.
3. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrroles*, vol. 48, R. A. Jones, E. C. Taylor, A. Weissberger (Eds.), Wiley, New York, 1992, Pt 1.
4. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrroles*, vol. 48, R. A. Jones, E. C. Taylor, A. Weissberger (Eds.), Wiley, New York, 1992, Pt 2.
5. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Thiophene and its Derivatives*, vol. 44, S. Gronowitz, E. C. Taylor, A. Weissberger (Eds.), Wiley, New York, 1991, Pt 4.
6. *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, J.-L. Bredas, R. Silbey (Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1991.
7. E. Weigold, I. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy*, Kluwer, New York, 1999.
8. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted, New York, 1981.
9. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London, 1970.
10. M. H. Palmer, I. C. Walker, C. C. Ballard, M. F. Guest, *Chem. Phys.*, **192**, 111 (1995).
11. E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, M. A. MacDonald, M. A. Hayes, L. G. Shpinkova, *Chem. Phys.*, **236**, 365 (1998).
12. M. H. Palmer, I. C. Walker, M. F. Guest, *Chem. Phys.*, **238**, 179 (1998).
13. E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker, R. Ferguson, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, *Chem. Phys.*, **250**, 217 (1999).
14. M. H. Palmer, I. C. Walker, M. F. Guest, *Chem. Phys.*, **241**, 275 (1999).
15. P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, E. Lindholm, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 2525 (1971).
16. P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, B.-O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **6**, 161 (1971).
17. P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, B.-O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **6**, 177 (1971).

18. P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, B.-O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **6**, 191 (1971).
19. G. Bieri, L. Asbrink, W. von Niessen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **27**, 129 (1982).
20. J. A. Sell, A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 355 (1979).
21. M. Takahasi, K. Otsuka, Y. Udagawa, *Chem. Phys.*, **227**, 375 (1998).
22. M. Takahasi, R. Ogino, Y. Udagawa, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 821 (1998).
23. U. Gelius, C. J. Allan, G. Johansson, H. Siegbahn, D. A. Allison, K. Siegbahn, *Phys. Scr.*, **3**, 237 (1971).
24. A. D. O. Bawagan, B. J. Olsson, K. H. Tan, J. M. Chen, B. X. Yang, *Chem. Phys.*, **164**, 283 (1992).
25. T. Munakata, K. Kuchitsu, Y. Harada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **20**, 235 (1980).
26. N. Kishimoto, H. Yamakado, K. Ohno, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8204 (1996).
27. S. F. Zhang, X. G. Ren, G. L. Su, C. G. Ning, H. Zhou, B. Li, G. O. Li, J. K. Deng, *Chem. Phys.*, **327**, 269 (2006).
28. D. M. P. Holland, L. Karlsson, W. von Niessen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **113**, 221 (2001).
29. I. Powis, I. L. Zaytseva, A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, A. W. Potts, L. Karlsson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **40**, 2019 (2007).
30. A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, L. Karlsson, R. Maripuu, K. Siegbahn, A. W. Potts, *Chem. Phys.*, **263**, 167 (2001).
31. A. W. Potts, A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, L. Karlsson, *Chem. Phys.*, **271**, 337 (2001).
32. A. B. Trofimov, J. Schirmer, D. M. P. Holland, A. W. Potts, L. Karlsson, R. Maripuu, K. Siegbahn, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, 5051 (2002).
33. L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, *Adv. Chem. Phys.*, **65**, 115 (1986).
34. W. von Niessen, L. S. Cederbaum, G. H. F. Diercksen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2066 (1976).
35. W. von Niessen, W. P. Kraemaer, L. S. Cederbaum, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 179 (1976).
36. G. De Alti, P. Decleva, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 413 (1981).
37. M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.*, **122**, 234319-01 (2005).
38. W. von Niessen, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.*, **1**, 57 (1984).
39. J. Schirmer, L. S. Cederbaum, O. Walter, *Phys. Rev. A.*, **28**, 1237 (1983).
40. J. Schirmer, G. Angonoa, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1754 (1989).
41. M. S. Deleuze, A. B. Trofimov, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5859 (2001).
42. A. W. Potts, D. M. P. Holland, A. B. Trofimov, J. Schirmer, L. Karlsson, K. Siegbahn, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 3129 (2003).
43. A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychiev, A. W. Potts, D. M. P. Holland, L. Karlsson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 305 (2006).
44. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257 (1972).
45. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980).
46. T. Clarck, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, **4**, 294 (1983).
47. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta*, **28**, 213 (1973).
48. A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5639 (1980).
49. L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr. L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6104 (1995).
50. One-particle Green's function ADC(3) Code Written by O. Walter and J. Schirmer; The Constant Diagram Code Written by G. Angonoa, O. Walter and J. Schirmer;

Further Developed by M. K. Scheller and A. B. Trofimov. TC/PCI/ Heidelberg University, 1984–2002.

51. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
52. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
53. A. B. Trofimov, H. Köppel, J. Schirmer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1025 (1998).

^aИркутский государственный университет,
Иркутск 664003, Россия
e-mail: atrof@math.isu.runnet.ru
e-mail: abtrof@mail.ru
e-mail: demy@bk.ru
e-mail: vita@cc.isu.ru

Поступило 21.05.2008

^bИркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: atrof@math.isu.runnet.ru
e-mail: abtrof@mail.ru

^вВосточно-Сибирский институт МВД России,
Иркутск 664074
e-mail: demy@bk.ru