

В. Д. Юматов, Н. П. Ерчак, Э. Лукевиц

РЕНТГЕНОВСКАЯ ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3*. ПИРРОЛ

Методом рентгеновской эмиссии исследовано электронное строение молекулы пиррола. Получены $NK\alpha$ - и $СК\alpha$ -спектры. Проведены неэмпирические расчеты, на основе которых построены теоретические спектры. Подробно исследуется структура ВЗМО. Достигнутое высокое разрешение в $СК\alpha$ -спектре позволило идентифицировать рентгеновские переходы с верхних орбиталей на основные уровни атомов углерода, занимающих различное положение относительно азота.

Результаты исследования электронной структуры пиррола методами ФЭ спектроскопии и квантовой химии довольно подробно освещены в ряде работ обзорного характера (см., например, [2—5] и ссылки к ним). Энергетическое положение внутренних (атомных) уровней изучалось методом рентгеноэлектронной (РЭ) спектроскопии и представлено в [6, 7].

В задачу настоящей работы входил анализ электронного строения пиррола и проявление его в рентгеновских эмиссионных спектрах. Основной проблемой в решении данной задачи явилось получение $K\alpha$ -спектров азота ($NK\alpha$). Известно, что зарегистрировать $NK\alpha$ -эмиссию удалось только некоторым исследователям для небольшого ряда относительно простых молекул (см., например, [8]). Результаты наших работ по созданию методики получения $K\alpha$ -спектров азота подробно изложены в [9, 10].

$NK\alpha$ - и $СК\alpha$ -спектры пиррола представлены на рис. 1. Спектры приведены к единой энергетической шкале потенциалов ионизации (I) по известной методике, изложенной, например, в работе [11]. Однако использование такой процедуры по отношению к спектру углерода приводит к некоторой неопределенности из-за наличия двух $C1s$ -уровней ($C_{2,5}1s$ и $C_{3,4}1s$). Аналогичная ситуация уже встречалась в [12] при исследовании молекулы фурана. На рис. 1 приведен $СК\alpha$ -спектр, совмещенный с общей шкалой потенциалов ионизации при использовании $C_{3,4}1s$ -уровня. Здесь же воспроизведен (из работы [13]) ФЭ спектр с возбуждением линией HeI , а также представлена высокоэнергетическая часть рентгенофотоэлектронного (РФЭ) спектра с возбуждением линией $MgK\alpha$ (последний воспроизведен из работы [6]).

На рис. 2 (см. также табл.) представлены спектры, полученные на основании квантовохимического расчета *ab initio* в базисах 4-31G и STO-3G по программе GAUSSIAN-80 (версия В. Л. Бугаенко, В. Г. Закжевского и Н. Б. Кузьминского). Согласно этому расчету, ВЗМО пиррола (точечная группа симметрии — C_{2v}^{**}) является орбиталью симметрии $1a_2$. Она состоит из $2p\pi$ —АО (атомных орбиталей) углерода, причем вклад $C_{2,5}2p\pi$ —АО приблизительно в два раза выше, чем $C_{3,4}2p\pi$ —АО. $2p\pi$ —АО центрального атома азота, согласно операциям симметрии, в эту МО не входит. Проявление такой структуры в рентгеновском спектре углерода выражается

* Сообщение 2 см. [1].

** Орбитали симметрии a_2 и b_1 относятся к π -системе (перпендикулярной плоскости молекулы), а орбитали a_1 и b_2 — к σ -системе (в плоскости молекулы).

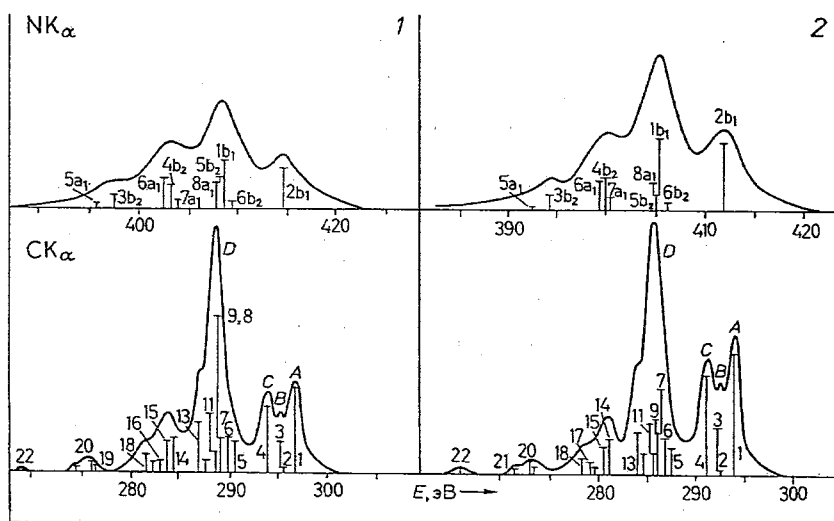


Рис. 2. Теоретические рентгеновские спектры пиррола.
Расчет *ab initio* в базисах 4-31G (1) и STO-3G (2)

Структура $CK\alpha$ -спектра, отражающего переходы с ВЗМО $1a_2$ и $2b_1$ на $C1s$ -уровни, представлена на рис. 3, где проводится сравнение с результатами, полученными на основании РЭ исследований [6]. Линия S $CK\alpha$ -спектра, по-видимому, связана с собственным излучением кристалла-анализатора и не имеет отношения к переходам с МО пиррола.

Более высокой орбитальной энергии соответствуют группа уровней σ -связи — $9a_1$, $6b_2$, $5b_2$, $8a_1$, а также один уровень π -связи — $1b_1$. Переходы с МО этой группы можно сопоставить с интенсивной линией в $NK\alpha$ -спектре и линией D в $CK\alpha$ -спектре, совпадающими при их привязке. Кроме того, они совпадают с широкой полосой ФЭ спектра, которая, в свою очередь, имеет более тонкую структуру (см. рис. 1 и 2).

Орбитали $7a_1$, $4b_2$, $6a_1$, $3b_2$, $5a_1$ и $4a_1$ отражаются в $K\alpha$ -спектрах азота и углерода в виде низкоэнергетических (шкала E) наплывов. Они совпадают с последними полосами ФЭ и РФЭ спектров (см. рис. 1). Эти МО σ -связи сформированы в основном из $2s$ —АО азота и углерода. В рентгеновских спектрах они проявляются вследствие небольшого вклада $2p\sigma$ —АО.

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

Линия	Переход		Линия	Переход	
	4-31G	STO-3G		4-31G	STO-3G
1	$1a_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$1a_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	12	$1b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$1b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
2	$2b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$2b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	13	$8a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$8a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
3	$1a_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$1a_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	14	$7a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$7a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
4	$2b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$2b_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	15	$4b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$4b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$
5	$9a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$9a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	16	$6a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$7a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
6	$6b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$6b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	17	$7a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$4b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$
7	$1b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$9a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	18	$4b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$6a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
8	$9a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$1b_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	19	$3b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$3b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$
9	$5b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	$5b_2 \rightarrow C_{2,5}1s$	20	$5a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$5a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$
10	$8a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$8a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	21	$5a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$	$5a_1 \rightarrow C_{3,4}1s$
11	$6b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	$6b_2 \rightarrow C_{3,4}1s$	22	$4a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$	$4a_1 \rightarrow C_{2,5}1s$

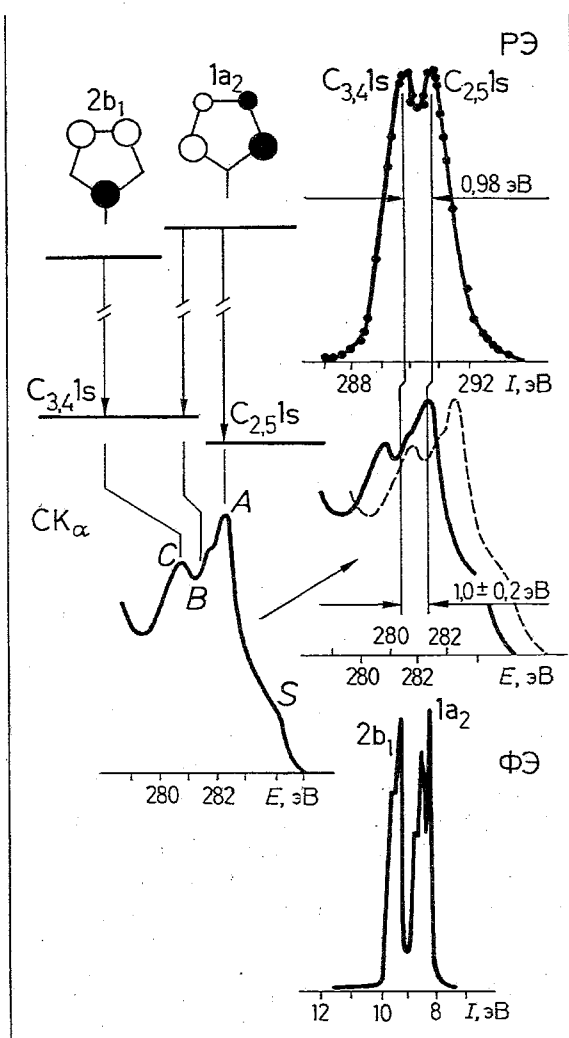


Рис. 3. Идентификация первых линий рентгеновского $SK\alpha$ -спектра пиррола и сопоставление их с РЭ экспериментом.

Привязка к низкоэнергетической части ФЭ спектра: — с использованием $C_{2,5}1s$ -уровня, ---- — $C_{3,4}1s$ -уровня. Верхняя шкала энергий переходов (E) дана для последнего типа привязки

Более глубокие орбитали $2b_2(C_{3,4}1s)$, $3a_1(C_{3,4}1s)$, $1b_2(C_{2,5}1s)$, $2a_1(C_{2,5}1s)$ и $1a_1(N1s)$ являются полностью атомными. Их энергетическое положение определено, как уже отмечалось, методом РЭ спектроскопии.

В заключение отметим, что для молекулы пиррола, как и фурана [12], удалось экспериментально зарегистрировать переходы с ВЗМО $1a_2$ и $2b_1$ на два $1s$ -уровня атомов углерода, которые имеют различное положение относительно атома азота ($C_{2,5}$ и $C_{3,4}$). Энергетическое расстояние между $C1s$ -уровнями, полученное из рентгеновского эксперимента, в пределах погрешности совпадает с результатом РЭ исследований (см. рис. 3). Квантовохимические расчеты, проведенные в настоящей работе, дают значение энергетического расстояния между $C1s$ -уровнями $\sim 1,4$ эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание рентгеноспектральной аппаратуры, используемой в эксперименте, дано в [14]. $NK\alpha$ -спектр получен для соединения, находящегося в твердом состоянии при температуре, близкой к температуре жидкого азота. В качестве кристалла-анализатора для разложения рентгеновского излучения исследуемого вещества в спектр использовали кристалл ОНМ в плоскости с

$2d = 6,35$ нм [15]. Калибровка спектра проводилась с применением линий $AlK\alpha_{1,2}$ (центр тяжести) в третьем и четвертом порядках отражения.

$СК\alpha$ (NH_4AP)-спектр зарегистрирован для соединения в газовой фазе (см. рис. 1). В качестве кристалла-анализатора использовали кристалл NH_4AP с $2d = 5,288$ нм [16]. Поскольку полученные спектры довольно сильно искажены вследствие аномального отражения, проводилось их исправление на эффективность кристалла (см. рис. 1) по методике, изложенной в [17]. В качестве калибровочных использовали линии чистых металлов — $CrL\alpha_{1,2}$ и $VLa_{1,2}$ во втором порядке отражения. Энергетическое положение всех калибровочных линий взято из [18].

$СК\alpha$ (ОНМ)-спектр получен для соединения, находящегося в твердой фазе, с использованием кристалла ОНМ (см. рис. 1). Такая дополнительная регистрация выполнена с целью апробации методики исправления экспериментального спектра, полученного на кристалле NH_4AP , т. е. спектра $СК\alpha$ (NH_4AP). Использование ОНМ для анализа спектра в газовой фазе не имело смысла, так как при этом резко падает интенсивность полос без заметного увеличения разрешения. Методика съемки рентгеновских спектров образцов (в газовом состоянии) представлена в работе [17], в твердом — в [14].

Среднеквадратичное отклонение в определении энергетического положения линий на кристалле ОНМ составило $\pm 0,4$ эВ, а на кристалле NH_4AP — $\pm 0,2$ эВ.

Спектры сглаживались по методике, изложенной в [19, 20]. При этом интервалы сглаживания выбирали в зависимости от значения полной ширины на половине высоты (ПШПВ) отдельных линий того или иного рентгеновского спектра, а именно — $0,7 \times$ ПШПВ. Величина ПШПВ, определенная в эксперименте, составила для $NK\alpha$ -спектра 5 эВ, а для $СК\alpha$ -спектра — 1,2 эВ. Эти же значения использовались для построения теоретических спектров, которые синтезировались как сумма отдельных линий лоренцевой формы, причем интенсивность линий рассчитывали с учетом матричных элементов рентгеновских переходов в приближении замороженных орбиталей. Величины ПШПВ в значениях, указанных выше, применяли и при разложении $СК\alpha$ (NH_4AP)-спектра на отдельные составляющие. Эта процедура была проведена для точного определения энергетического положения рентгеновских переходов, соответствующих максимумам А, В и С. На рис. 3 эти положения, полученные при разложении спектра, представлены в виде вертикальных линий.

Теоретические спектры совмещались со шкалой энергий переходов (E) с использованием $N1s$ - и $C2,51s$ -уровней, значения которых взяты из расчетов теоретических спектров.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить профессора Д. С. Уэрча (Колледж королевы Мэри, Лондон) за предоставление кристаллов ОНМ и Н. А. Осмакову (Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск) за помощь, оказанную в проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юматов В. Д., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. // ХГС. — 1993. — № 9. — С. 1188.
2. Rao C. N. R., Basu P. K. Physical Methods in Heterocyclic Chemistry / Ed. R. R. Gupta. — New York; London; Sydney; Toronto: J. Wiley & Sons, Inc, 1984. — P. 231.
3. Rao C. N. R., Basu P. K., Hegde M. S. // Appl. Spectrosc. Rev. — 1979. — Vol. 15. — P. 1.
4. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. — М.: Наука, 1989. — С. 23.
5. Вовна В. И. Электронная структура органических соединений. — М.: Наука, 1991. — С. 183.
6. Gelius U., Allan C. J., Johansson G., Siegbahn H., Allison D. A., Siegbahn K. // Phys. Scripta. — 1971. — Vol. 3. — P. 237.
7. Chambers S. A., Thomas T. D. // J. Chem. Phys. — 1977. — Vol. 67. — P. 2596.
8. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. — Киев: Наук. думка, 1981. — С. 140.
9. Щека О. Л., Юматов В. Д., Окотруб А. В., Уэрч Д., Мазалов Л. Н., Фурин Г. Г. Рентгено-спектральное изучение электронного строения аммиака и метиламинов. Препринт 88-5. — Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1988. — 16 с.
10. Щека О. Л. Рентгеновские спектры и электронное строение β -дикетонатов переходных металлов и алюминия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Владивосток, 1990. — 20 с.
11. Мазалов Л. Н., Юматов В. Д. Электронное строение экстрагентов. — Новосибирск: Наука, 1984. — С. 29.

12. Юматов В. Д., Мурахтанов В. В., Окотруб А. В., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. // ХГС. — 1991. — № 12. — С. 1631.
13. Eland J. H. D. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. — 1969. — Vol. 2. — P. 471.
14. Юматов В. Д. Исследование электронной структуры экстрагентов методом длинноволновой и ультрадлинноволновой рентгеновской спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1976. — С. 57.
15. Rudermann I. W., Ness K. J., Lindsay J. C. // Appl. Phys. Lett. — 1965. — Vol. 7. — P. 17.
16. Okaya Y., Pepisky R. // Acta Crystallogr. — 1957. — Vol. 10. — P. 324.
17. Юматов В. Д., Окотруб А. В., Мазалов Л. Н., Беликова Г. С., Охрименко Т. М. // ЖСХ. — 1985. — Т. 26, № 4. — С. 59.
18. Bearden J. A. // Rev. Modern Phys. — 1967. — Vol. 30. — P. 78.
19. Savitzky A., Golay M. J. S. // Anal. Chem. — 1964. — Vol. 36. — P. 1627.
20. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриттса и М. П. Сиха. — М.: Мир, 1987. — С. 497.

Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 19.04.93

Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006