

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, А. П. САДОВСКИЙ,
Л. Н. МАЗАЛОВ, Г. Н. ДОЛЕНКО, Е. С. ГЛУСКИН

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ SO_2

В предыдущих работах ^(1, 2) нами изучалась электронная структура SO_2 по SK_β -флуоресцентному спектру. Из анализа спектра определялись сравнительные вклады $3p$ -орбиталей в м.о. и делалось предположение о значительной примеси $3d$ -орбиталей серы в уровень a_2 . К подобному заключению пришли и авторы работы ⁽³⁾, предполагая значительные вклады $3d$ -орбиталей в верхние валентные уровни a_2 и b_2 на основании полученных фотоэлектронных спектров молекулы. Вообще вопрос об участии $3d$ -орбиталей серы в химической связи в ее соединениях в настоящее время стал довольно актуальным. Если для высокосимметричных соединений типа SO_4^{2-} и SF_6 участие $3d$ -орбиталей предполагалось сравнительно давно ^(4, 5) и было доказано рентгеноспектральными данными ⁽⁶⁻⁸⁾, то для молекул невысокой симметрии типа SO_2 этот вопрос остается открытым. Так, в точных расчетах ⁽⁹⁻¹⁴⁾ приводятся результаты, полученные с учетом и без учета $3d$ -орбиталей серы. Эти расчеты удовлетворительно устанавливают порядок молекулярных уровней, но не решают вопрос об их строении. К настоящему времени известны лишь две попытки оценить вклады а.о. в м.о., пользуясь приближенными расчетными методами, МВГ ⁽¹⁾ и ПДДП ⁽¹²⁾ *.

Целью настоящей работы является получение полной информации о строении валентных уровней SO_2 из анализа полного набора рентгеновских спектров молекулы и, в частности, однозначное решение вопроса о вкладе $3d$ -орбиталей серы в химическую связь.

На рентгеновском спектрометре «Стеарат» получены флуоресцентные K_α , K_β и L -спектры серы и K -спектры кислорода в замороженном газе SO_2 . Газ через натекатель подавался на вторичный анод рентгеновской трубки, намораживаясь на алюминиевую или иридиевую подложки, находящиеся при температуре жидкого азота. Рентгеноспектральное исследование подложек после разморозки образцов показало отсутствие сколько-нибудь заметных продуктов взаимодействия SO_2 с подложками. K -спектры серы возбуждались серебряным анодом при режиме работы рентгеновской трубки $U=8$ кВ, $I=0,4$ а и анализировались кристаллом кварца (плоскость ромбоэдра). L -спектры серы возбуждались CK -излучением при режиме $U=3$ кВ, $I=1,0$ а и анализировались псевдокристаллом стеарата бария. K -спектры кислорода возбуждались $\text{Cu}L$ -излучением при режиме $U=6$ кВ, $I=0,8$ а и анализировались кристаллом CaF_2 .

На рис. 1 представлены полученные флуоресцентные SK_β -, SL - и OK -спектры в SO_2 . В K -спектре серы виден широкий и интенсивный максимум N , с его коротковолновой стороны имеется слабо выраженный максимум O и четкий пик P , а далее слабые максимумы Q и R , которые относятся нами к коротковолновым сателлитам. С длинноволновой стороны основного максимума N видны максимумы L и M и далее слабые широкие пики F и K . В L -спектре серы наблюдаются два интенсивных максимума V и W , с длинноволновой стороны максимума V лежит наплыв T и далее слабый широкий пик S . Происхождение наплыва T объясняется, по-видимому, наличием длинноволнового сателлита, аналогичного встречающемуся в L -спектрах хлора ⁽¹³⁾. В K -спектре кислорода самым интенсивным является

* Значения s^2_{ij} , полученные из расчета ⁽¹²⁾, были любезно предоставлены нам С. П. Долиным.

ся максимум *D*. С коротковолновой стороны от него расположен интенсивный максимум *E*, вызванный аномальным отражением от используемого кристалла КАР (¹⁴), а с длинноволновой — максимум *C* и далее слабые, показанные при десятикратном увеличении наплывы *A* и *B*.

Все спектры приводятся к единой энергетической шкале следующим образом. *K_β*- и *L*-спектры серы сопоставляются путем вычитания энергии

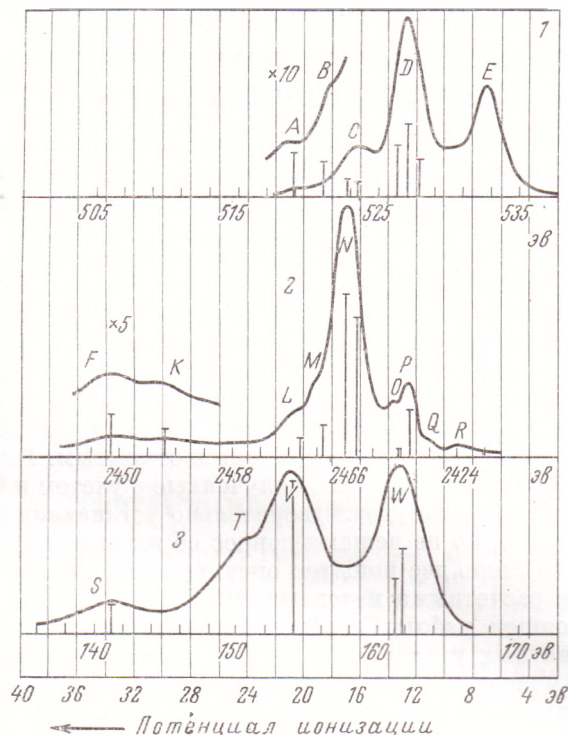


Рис. 1. ОК-(1), *SK_β*-(2) и *SL*-(3) спектры SO_2 . Спектры привязаны друг к другу в энергетической шкале относительно уровня вакуума. Для каждого спектра приведена шкала абсолютных энергий, соответствующая рентгеновским переходам

K_{α} -линий (2307,9 эв) из соответствующих энергий K_{β} -спектра, а затем, используя рентгеноэлектронные данные о потенциалах ионизации внутренних уровней SO_2 (¹⁵) ($\text{ПИ}_{\text{S}_{2p}}=174,8$ эв, $\text{ПИ}_{\text{O}_{1s}}=539,6$ эв), сопоставляем спектры серы и кислорода в энергетической шкале относительно уровня вакуума, соответствующей ПИ валентных электронов молекулы.

Все полученные спектры разлагались на отдельные линии дисперсионной формы на ЭВМ «Минск-32» по программе, составленной в Вычислительном центре Института неорганической химии СО АН СССР (¹⁶). Данные по положению линий разложения и их интенсивности приведены в табл. 1. Приведенные интенсивности нормированы к наибольшему максимуму соответствующего спектра*.

Возможна идентификация полученных рентгеновских спектров при использовании только групповых свойств молекулы SO_2 , принадлежащей к группе симметрии C_{2v} , и дипольных правил отбора. Всего в SO_2 имеется 18 валентных электронов, которые должны разместиться на девяти м.о. Информация, полученная из трех «привязанных» рентгеновских спектров, суммируется в табл. 1.

* Линии разложения обладают следующими ширинами: в SK_{β} -спектре — 1,5 эв, в SL -спектре — 3,0 эв, в OK -спектре — 1,2 эв. Исключение составляют линии, образующие слабые максимумы *F* и *K* в SK_{β} -спектре и *S* в SL -спектре и обладающие несколько большими ширинами.

В таблице приводятся *ПИ*, соответствующие линиям разложения спектров, и нормированные интенсивности линий разложения, соответствующие вкладам а.о. в м.о. ($I \sim c_{ij}^2$). Истинная симметрия получена в результате согласования с данными лучших расчетов (¹⁰, ¹¹).

Самый глубокий уровень проявляется в виде слабых широких максимумов в *L*- и *K_β*-спектрах. Отсюда следует, что в наших спектрах не проявляется та а.о., которая вносит основной вклад в этот уровень. Такой а.о.

Таблица 1

Идентификация рентгеновских спектров на основании групповых свойств молекулы

ПИ, эв			Вклады АО в МО (c_{ij}^2)				Предполагаемая симметрия уровня	Истинная симметрия
<i>SK_β</i>	<i>SL</i>	<i>OK</i>	3s	3p	3d	2p		
12,3		11,7		0,17		0,32	a_1, b_1, b_2	$4a_1$
	13,0	12,6			0,5	0,62	a_2	$1a_2$
13,3	13,5	13,3		0,02	0,4	0,46	b_2	$3b_2$
16,1		15,7		0,55		0,17	a_1, b_1	$1b_1$
16,9		16,9		0,60		0,17	a_1, b_1	$3a_1$
18,6		18,6		0,13		0,03	b_2	$2b_2$
20,3	20,9	20,6	0,9	0,06		0,04	a_1	$2a_1$
29,8				0,02			b_2	$1b_1$
33,5	33,6		0,2	0,03			a_1	$1a_1$

может быть лишь $2s_o$. Учитывая наибольшую вероятность проявления этого уровня в *SL*-спектре в основном из-за $3s$ -заселенности, необходимо отнести его к симметрии a_1 . На основании аналогичных рассуждений, два последующих уровня идентифицируются как b_2 и a_1 соответственно. Следующий уровень проявляется в *SK_β*- и *OK*-спектрах, но довольно слабо, поэтому в его составе есть $2s_o$ -орбитали и, следовательно, он проявляется в *OK*-спектре из-за $2p_o$ -орбиталей. Учитывая малую вероятность того, что уровни одной симметрии будут расположены рядом, этот уровень необходимо отнести к симметрии b_2 . Далее следует пара уровней, которые не разрешаются ни в *SK_β*-спектре (широкий интенсивный максимум *N*), ни в *OK* (максимум *C*). С учетом того, что ближайшим к ним уровнем является b_2 , эти неразрешенные уровни надо отнести к симметрии a_1 и b_1 . Тогда следующий уровень, проявляющийся в *SL*-спектре из-за $3d$ -орбиталей, а также в *OK*- и *SK_β*-спектрах имеет симметрию b_2 . Вышележащий уровень совсем не проявляется в *SK_β*-спектре, поэтому его необходимо отнести к симметрии a_2 . Так как уровень a_2 не должен обладать вкладом от $3s$ -орбиталей серы, то в *SL*-спектре он проявляется вследствие $3d$ -заселенности. Идентификация

Таблица 2

Потенциалы ионизации и одноэлектронные энергии связи для валентных уровней в SO_2

М. о.	Экспериментальные ПИ, эв		Одноэлектронные энергии связи			
	данная работа	из фотоэлектронных спектров (¹¹)	по (⁹)	по (¹⁰)	по (¹¹)	по (¹²)
$4a_1$	11,7—12,3	12,3	12,0	13,4	12,7	14,4
$1a_2$	12,6—13,0	13,0	13,0	14,0	13,3	15,1
$3b_2$	13,3—13,5	13,2	13,5	14,7	14,0	15,1
$1b_1$	15,7—16,1	16,0	17,7	18,0	17,6	16,3
$3a_1$	16,9	(16,7)	18,4	18,9	18,4	16,5
$2b_2$	18,6—18,8		17,8	14,0	18,4	19,2
$2a_1$	20,3—20,9		22,9	23,6	23,3	24,9
$1b_2$	29,8		38,5	38,2	37,8	38,8
$1a_1$	33,5—33,6		41,3	41,0	40,8	39,7

самого верхнего уровня, проявляющегося в SK_p - и OK -спектрах, неопределенна. Он может обладать любой из симметрии, a_1 , b_1 , b_2 .

Таким образом, удалось получить обширную информацию об электронной структуре валентной оболочки молекулы без привлечения расчетных данных. С привлечением последних можно лишь уточнить симметрию некоторых молекулярных уровней. В табл. 2 представлены PI валентных электронов в SO_2 и соответствующие им одноэлектронные энергии связи, определенные различными методами. Из данных табл. 2 видно хорошее соответствие между энергетикой уровней, полученной из лучших расчетов

Таблица 3

Сравнение c_{ij}^2 , полученных из рентгеновских спектров и приближенных расчетов^(1, 12)

М. о.	c_{ij}^2 для а. о. серы								c_{ij}^2 для а. о. кислорода		
	3s			3p			3d		2p		
	данная работа	(1)	(12)	данная работа	(1)	(12)	данная работа	(12)	данная работа	(1)	(12)
$4a_1$		0,0	0,1	0,17	0,22	0,71			0,32	0,48	0,23
$1a_2$							0,5	0,2	0,62	0,49	0,50
$3b_2$				0,02	0,00	0,41	0,4	0,2	0,46	0,50	0,32
$1b_1$				0,55	0,95	0,24		0,1	0,17	0,06	0,45
$3a_1$	0,0	0,4		0,60	0,43	0,05			0,17	0,18	0,44
$2b_2$				0,13	0,26	0,48			0,03	0,26	0,26
$2a_1$	0,9	0,7	1,0	0,06	0,42	0,01			0,04	0,07	0,09
$1b_2$				0,02	0,09	0,13		0,2		0,00	0,01
$1a_1$	0,2	1,0	0,4	0,03	0,00	0,05				0,00	0,03

(¹⁰, ¹¹) и фотоэлектронных данных [³], и результатами настоящей работы, полученными из рентгеновских спектров.

В табл. 3 сравниваются квадраты коэффициентов c_{ij}^2 при а.о., входящих в м.о., нормированные к наибольшему максимуму соответствующего рентгеновского спектра *, определенные в настоящей работе экспериментально и рассчитанные в (¹, ¹²). Расчет (¹) проводится без учета $3d_s$ -орбиталей, но, тем не менее, определенные им $2p_o$ - и $3p_s$ -заселенности удовлетворительно согласуются с экспериментальными. c_{ij}^2 , определенные из расчета (¹²), неплохо сходятся с экспериментальными значениями только для $3s$ - и $3d$ -орбиталей серы. $3d_s$ -орбитали, как следует из рентгеновских спектров, вносят существенный вклад в $1a_2$ и $3b_2$ уровни.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Мазалов, В. М. Бертенёв и др., ЖСХ, **13**, 855 (1972). ² Л. Н. Мазалов, А. В. Николаев и др., Изв. СО АН СССР, № 14, сер. хим., № 4, в. 6, 3 (1971). ³ J. H. D. Eland, C. J. Dauby, J. Mass Spectr. Ion. Phys., **1**, 111 (1968). ⁴ H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **58**, 185 (1954). ⁵ Ф. Роттон, Д. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, М., 1969, ч. 2. ⁶ D. S. Urch, J. Chem. Soc. A, 1969, 3026. ⁷ В. И. Нефедов, ЖСХ, **13**, 332 (1972). ⁸ R. E. Lavilla, J. Chem. Phys., **57**, 899 (1972). ⁹ I. H. Hillier, V. R. Saunders, Trans. Farad. Soc., **66**, 1544 (1970). ¹⁰ S. Rothenberg, P. E. Shaefer, J. Chem. Phys., **53**, 3014 (1970). ¹¹ R. Roos, P. Siegbahn, Theor. chim. acta, **21**, 368 (1971). ¹² С. П. Долин, М. Е. Дяткина, ЖСХ, **13**, 901 (1972). ¹³ F. E. Lavilla, R. D. Deslatters, Coll. int. CNRS, № 196, 160 (1971). ¹⁴ R. J. Liefeld, S. Haurely et al., Advances in X-Ray, **13**, 373 (1970). ¹⁵ K. Siegbahn et al., ESCA Applied to Free Molecules, Amsterdam, 1969. ¹⁶ Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский и др., ЖСХ, **13**, 854 (1972).

* Для нормировки расчетных c_{ij}^2 нужно строить соответствующие рентгеновские спектры, используя расчетные значения энергии и c_{ij}^2 , а также экспериментальные ширины линий в качестве параметров.