

## ПРОЦЕССЫ ФОТОИОНИЗАЦИИ ФЕНИЛГАЛОИДОВ

Ю. Л. Сергеев, М. Е. Аюпян, Ф. И. Вилесов и В. И. Клейменов

Методами масс-анализа образующихся ионов и фотоэлектронной спектроскопии исследованы процессы фотоионизации свободных молекул хлор-, бром-, иодбензолов. Получены кривые эффективности фотоионизации в области энергий до 13 эв, определены потенциалы ионизации молекул и потенциалы появления осколочных ионов. Обсуждается схема ионизационных переходов в исследованной спектральной области.

Продолжая цикл работ по изучению процессов фотоионизации производных бензола [1-3], мы исследовали фотоионизацию свободных молекул хлор-, бром- и иодбензолов. Наличие неподеленных электронов атомов галоида, как способных, так и не способных участвовать в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца, должно привести к более сложной, чем для изученных ранее молекул, системе ионизационных переходов. Представляла интерес и проверка вывода о различной структуре ионов  $C_6H_5^+$ , образующихся при ионизации бензола и фенилгалоидов электронным ударом [4].

Большая часть измерений выполнена на масс-спектрометре МХ-1311. Аппаратура и методика подробно описаны ранее [5]. Давление исследуемых паров в ионизационной коробочке выбиралось в интервале  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  тор; спектральная ширина монохроматора составляла 2 Å. Фотоэлектронные спектры (спектры распределения электронов фотоионизации по кинетическим энергиям) снимались на отдельной установке в цилиндрической ионизационной камере методом задерживающего потенциала. Давление паров в камере не превышало  $5 \cdot 10^{-3}$  тор; монохроматичность световых потоков равнялась 8 Å.

Результаты масс-спектрометрических исследований приведены на рис. 1—3 в виде кривых полной эффективности фотоионизации и кривых эффективности фотоионизации с образованием молекулярных ионов и ионов  $C_6H_5^+$ . В табл. 1 собраны данные о наблюдаемых масс-спектрах при энергии фотонов 13.75 эв, первых адиабатических потенциалах ионизации молекул, потенциалах появления и теплотах образования ионов  $C_6H_5^+$ . При вычислении последних использовались следующие значения теплот образования молекул:  $\Delta H_f^0(C_6H_5Cl) = 12.2$  [6],  $\Delta H_f^0(C_6H_5Br) = 21.6$  [6],  $\Delta H_f^0(C_6H_5I) = 40.5$  [7] и  $\Delta H_f^0(C_6H_6) = 20$  [8] ккал./мол. Для сравнения в табл. 1 приведены значения потенциалов ионизации, полученные методом фотоионизации без масс-анализа [9, 10].

Кривые эффективности фотоионизации всех трех молекул обладают сложной плохоразрешенной структурой, часть которой обусловлена процессами автоионизации. Наиболее четко автоионизационная структура выражена на кривой эффективности фотоионизации бромбензола в спектральной области 133—118 нм, где наблюдается несколько достаточно резких максимумов и один широкий слабоструктурный максимум. Большинство резких полос может быть уложено в ридберговскую серию с квантовым дефектом 0.5, сходящуюся к потенциалу ионизации  $10.22 \pm 0.02$  эв (табл. 2). Еще три полосы (132.7, 128.6 и 126.3 нм), по-видимому, являются



членами второй ридберговской серии с близким к нулю квантовым дефектом, сходящейся к тому же потенциалу ионизации.

Вертикальными стрелками на рисунках обозначены значения потенциалов ионизации, полученные из фотоэлектронных спектров при энергии фотонов 21.2 эв [11] (сплошные стрелки) и спектров, снятых при энергии фотонов в области 9.3—13.0 эв (штриховые стрелки). Существует определенная корреляция между положением возбужденных уровней молекулярных ионов и структурой кривых эффективности фотоионизации. Полного соответствия не наблюдается по двум причинам: 1) вертикальные потенциалы ионизации, определенные по максимумам в энергетическом

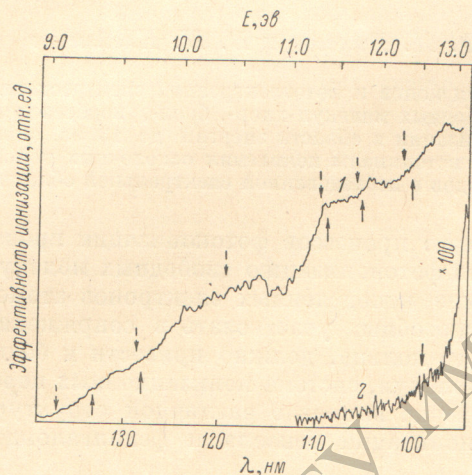


Рис. 1. Кривые эффективности фотоионизации  $C_6H_5Cl$  с образованием молекулярного иона (1) и иона  $C_6H_5^+$  (2).

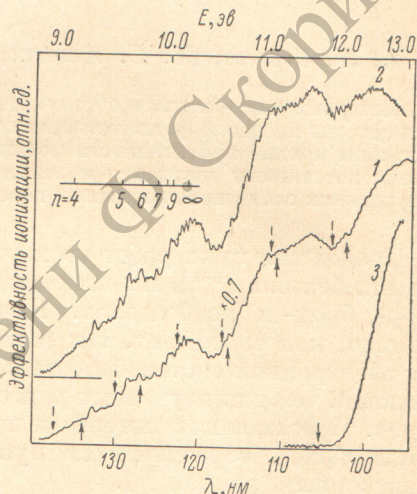


Рис. 2. Кривая полной эффективности фотоионизации  $C_6H_5Br$  (1) и кривые эффективности фотоионизации с образованием ионов  $C_6H_5Br^+$  (2) и  $C_6H_5^+$  (3).

распределении фотоэлектронов, должны соответствовать точкам максимальной кривизны на кривых эффективности фотоионизации, а не точкам излома, сопоставляемых адиабатическим потенциалам ионизации; 2) процессы автоионизации маскируют подъемы кривых эффективности фотоионизации, связанные с образованием возбужденных ионов. Именно второе обстоятельство не позволяет определить из кривых эффективности фотоионизации потенциал ионизации, соответствующий удалению  $np_x$ -электрона (ось  $z$  совпадает с осью симметрии молекул, ось  $x$  перпендикулярна плоскости кольца). Фотоэлектронные спектры при разных энергиях фотонов свидетельствуют о том, что рост сечения ионизации в области энергий между потенциалами ионизации, связанными с удалением  $np_y$ - и  $np_x$ -электронов, в значительной степени обусловлен процессами автоионизации.

Таблица 1

Молекула	Масс-спектр $E = 13.75$ эв		Потенциал ионизации, эв			Потенциал появления $C_6H_5^+$ , эв	$\Delta H_f^0$ ( $C_6H_5^+$ ), ккал./моль
	$C_6H_5X^+$	$C_6H_5^+$	настоящая работа	[9]	[10]		
$C_6H_6$	100	—	$9.24 \pm 0.01$	$9.24_5 \pm 0.01$	9.25	$13.80 \pm 0.03$	$286 \pm 1$
$C_6H_5Cl$	92.8	7.2	$9.08 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.02$	$9.03_5$	$12.55 \pm 0.07$	$273 \pm 2$
$C_6H_5Br$	61.8	39.2	$9.03 \pm 0.01$	$8.98 \pm 0.02$	$8.95_0$	$11.75 \pm 0.05$	$266 \pm 2$
$C_6H_5J$	57.8	42.2	$8.73 \pm 0.01$	$8.73 \pm 0.03$	$8.68_5$	$11.06 \pm 0.04$	$270 \pm 1$



В табл. 3 приведены полученные значения энергий электронных состояний положительных ионов фенилгаллоидов (в первой строке для каждой молекулы приведены значения, полученные из кривых эффективности фотоионизации; во второй — методом фотоэлектронной спектроскопии). В табл. 3 включены также значения энергий возбуждения по данным других авторов [10, 11] и результаты известных нам теоретических расчетов  $\pi$ -электронной системы фенилгаллоидов [12-14].

Полная интерпретация ионизационных переходов на основании имеющихся данных невозможна. Спектры фотоэлектронов, снятые при энергии 21.2 эВ, когда процессы автоионизации, по-видимому, не играют существенной роли, в интересующей нас области энергий состоят из 5 пиков, два из которых уже остальных [11]. Узкие пики были приписаны образованию ионов в процессах удаления неподеленных электронов  $np_y$  и  $np_x$  атома галоида. Остальные три пика связывались с вырыванием  $\pi$ -электронов бензольного кольца. При этом полагалось, что сопряжение с электронами  $np_x$  приводит к снятию вырождения в системе  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца и слабому изменению энергий этих орбиталей. Такая интерпретация качественно подтверждается расчетами по методу Хюккеля с учетом перекрытия [12] и методу Паризера—Парра—Пошла [13]. Расчет в простейшем варианте метода МО ЛКАО [14] свидетельствует о заметном сопряжении неподеленных электронов с  $\pi$ -электронами бензольного кольца. Количественные сопоставления с расчетами (табл. 3) показывают,

Таблица 2

Положение ридберговских полос  $C_6H_5Br$  (в  $cm^{-1}$ )

n	Эксперимент	Расчет
4	—	72050
5	77100	77010
6	78680	78800
7	79810	79830
8	80520	80480
9	80910	80910
10	—	81440

для молекул, содержащих атомы хлора, брома и иода соответственно. Так как спин-орбитальное взаимодействие сильно зависит от эффективного заряда ядерного остова, а сопряжение приводит к его увеличению, то для  $np_x$ -электронов фенилгаллоидов расщепление должно быть несколько больше.

При анализе кривых полной эффективности фотоионизации фенилгаллоидов Момини включил в рассмотрение добавочно три перехода с  $\sigma$ -ор-

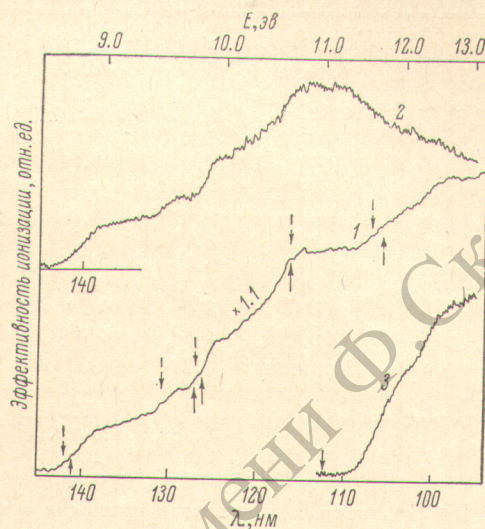


Рис. 3. Кривая полной эффективности фотоионизации  $C_6H_5J$  (1) и кривые эффективности фотоионизации с образованием ионов  $C_6H_5J^+$  (2) и  $C_6H_5^+$  (3).

что простейший вариант метода Хюккеля с кулоновским интегралом гетероатома, выбранным из сопоставления рассчитанных и наблюдаемых спектров поглощения [14], лучше описывает расщепление вырожденных орбиталей бензольного кольца, чем более сложные полуэмпирические расчеты.

Интерпретация Тернера [11] не учитывает спин-орбитального расщепления возбужденных состояний ионов, связанных с удалением неподеленных электронов атомов галоида. Такое расщепление теоретически предсказано Малликемом [15] и экспериментально обнаружено для гидридгаллоидов [16], метил- и этилгаллоидов [17, 18]. Величина расщепления составляет 0.08, 0.32 и 0.64 эВ



Таблица 3

Энергии электронных состояний положительных молекулярных ионов  
фенилгалоидов (в эв, отсчет от основного состояния молекулы)

Молекула	Источник	$(\pi b_2)^{-1}$	$(\pi a_2)^{-1}$	$(np_y)^{-1}$	$[\sigma(C-X)]^{-1}$	$(np_y)^{-1}$	$(np_x)^{-1}$	$(\pi b_2)^{-1}$
$C_6H_5Cl$	Настоящая работа	9.08 (9.08) *	9.58 9.64		10.4	10.98		12.07
	[11]	9.31	9.71			11.32	11.68	12.26
	[10]	9.03	9.2—10.0			11.42	11.76	12.35
	[14]	(9.1)	9.6			11.01	11.80	12.13
	[12]	9.04	9.24				11.8	14.6
	[13]	9.12	9.22				10.49	11.08
$C_6H_5Br$	Настоящая работа	9.03	9.6	10.22		10.55		11.9
	[11]	8.99	9.56	10.12		10.57		11.88
	[10]	9.25	9.78			10.65	11.14	12.10
	[14]	8.95	9.60			10.51	11.20	11.87
	[12]	(9.0)	9.5				11.25	11.87
	[12]	8.99	9.04				11.65	14.15
$C_6H_5I$	Настоящая работа	8.73 (8.73) *	9.7 9.46			9.7		11.3
	[11]	8.78	9.75			9.74	10.60	11.56
	[10]	8.68	8.7—9.9			9.8	10.59	11.70
	[14]	8.8	10.0			9.44	10.1—10.6	11.59
							11.3	13.0

\* Эти значения потенциалов ионизации использовались для калибровки шкалы энергий фотоэлектронов.

биталей [10]. Это было сделано по аналогии с предложенной им схемой ионизационных переходов в бензоле и фторбензоле [10]. Основанием для этой схемы послужили некоторые расчеты, предсказавшие существование двух заполненных  $\sigma$ -орбиталей бензола, расположенных выше  $\pi_1$ -орбитали [19]. Экспериментальным подтверждением своей схемы Момини считает форму фотоэлектронных спектров, полученных при энергиях фотонов 10—11 эв в нашей лаборатории [20]. Однако повторное исследование фотоэлектронных спектров бензола показало, что наблюдавшаяся ранее структура появляется только при больших давлениях паров бензола в ионизационной камере и обусловлена, по-видимому, резонансным рассеянием электронов фотоионизации. Поэтому, на наш взгляд, не существует надежных экспериментальных данных, подтверждающих участие  $\sigma$ -электронов в ионизационных процессах при энергиях 9—12 эв. Добавим также, что более точные расчеты [21] не дают основания для принятия предложенной Момини схемы.

Полученные нами фотоэлектронные спектры фенилгалоидов обнаруживают только один добавочный пик для хлор- и бромбензолов (табл. 3). Для бромбензола этот пик исчезает, когда энергия фотонов становится больше 11.3 эв. Возможно, что при таких энергиях он полностью маскируется более интенсивным пиком, соответствующим удалению  $np_y$ -электрона. Существование ридберговских серий, сходящихся к 10.22 эв, не оставляет сомнения в реальности возбужденного состояния иона бромбензола с энергией 10.1—10.2 эв. Разность по энергиям между этим и следующим потенциалами ионизации равна 0.33 эв и совпадает с ожидаемой величиной дублетного расщепления возбужденного состояния иона, образующегося при удалении  $np_y$ -электрона. Такая интерпретация согласуется с тем, что в ридберговской серии (рис. 2, табл. 2) нет члена с  $n=4$ . Это становится понятным, если приписать серию возбуждению  $4p$ -электронов атома брома. Отсутствие пика, отвечающего потенциалу ионизации 10.22 эв, в фотоэлектронных спектрах при энергии фотонов 21.2 эв, можно объяснить слабым заселением первой компоненты дублета при больших энергиях. При наших условиях процессы автоионизации могут приводить к селективному заселению этого уровня, что облегчает



его обнаружение. Однако следует указать, что при фотоионизации гидрид-галоидов и алкилгалоидов оба состояния ионов заселяются с сравнимой интенсивностью [16-18]. Следует также предположить, что соответствующее состояние в иодбензоле близко по энергии к  $(\pi b_2)^{-1}$ -состоянию и не разрешено в фотоэлектронных спектрах.

Состояние иона хлорбензола с энергией 10.4 эв отвечает, по-видимому, удалению при ионизации  $\sigma$  (C—Cl)-электрона [15].

Значения теплот образования иона  $C_6H_5^+$ , вычисленные по потенциалам появления для различных фенилгалоидов, в пределах погрешности совпадают. Среднее значение (270 ± 2 ккал./моль) значительно ниже, чем теплота образования  $C_6H_5^+$ , вычисленная по потенциалу появления этого иона при фотоионизации бензола (286 ккал./моль). Этот факт свидетельствует о том, что у порогов появления ионы  $C_6H_5^+$  имеют различную структуру. Как и в работе [4], можно полагать, что только при фотоионизации фенилгалоидов ионы имеют структуру фенильного иона, а при фотоионизации бензола происходит перестройка остова бензольного кольца.

Используя полученное нами значение теплоты образования фенильного иона и значение теплоты образования фенильного радикала 72 ± ± 2 ккал./моль, рекомендованное в последних обзорах [22, 23], для потенциала ионизации фенильного радикала получим значение 8.59 эв, что на 0.6 ÷ 0.8 эв ниже значений, полученных прямым методом электронного удара [4, 24]. Еще более низкое значение (8.24 эв) получится, если использовать значение теплоты образования фенильного радикала 80 ккал./моль, полученное недавно кинетическим методом [7].

#### Литература

- [1] М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов. ДАН СССР, 158, 1386, 1964.
- [2] М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов. ЖФХ, 40, 125, 1966.
- [3] М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов. Химия высоких энергий, 2, 107, 1968.
- [4] I. P. Fisher, T. F. Palmer, F. P. Lossing. J. Amer. Chem. Soc., 86, 2741, 1964.
- [5] М. Е. Акопян. Сб. «Успехи фотоники» 1, 48. Изд. ЛГУ, 1969.
- [6] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд. «Химия», М., 1968.
- [7] A. S. Rodgers, D. M. Golden, S. W. Benson. J. Amer. Chem. Soc., 89 4578, 1967.
- [8] Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. М. Татевского ГНТИ нефтяной и горнопл. пром., М., 1960.
- [9] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2, 369, 1962.
- [10] J. Momigny, C. Goffart, L. D'Or. Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1, 53, 1968.
- [11] A. D. Baker, D. P. May, D. W. Turner. J. Chem. Soc., B, 22, 1968.
- [12] J. A. Howe, J. H. Goldstein. J. Chem. Phys., 26, 7, 1957; 27, 831, 1957.
- [13] B. Graber. Acta Chem. Scand., 22, 2237, 1968.
- [14] F. A. Matsen. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5243, 1950.
- [15] R. S. Mulliken. Phys. Rev., 47, 413, 1935.
- [16] H. J. Lemppka, T. R. Passmore, W. C. Price. Proc. Royal Soc., A304, 53, 1968; D. C. Frost, C. A. McDowell, D. A. Vroom. J. Chem. Phys., 46, 4255, 1967.
- [17] W. C. Price. J. Chem. Phys., 4, 537, 547, 1936.
- [18] М. Е. Акопян, Ю. Л. Сергеев, Ф. И. Вилесов. Химия высоких энергий, 4, 213, 1970.
- [19] P. Hoffman. J. Chem. Phys. 39, 1396; 1963; J. M. Schulman, J. W. Moskowitz. J. Chem. Phys., 43, 3287, 1965; M. D. Newton, F. P. Voer, W. N. Lipscomb. J. Amer. Chem. Soc., 88, 2367, 1966.
- [20] Б. Л. Курбатов, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 140, 797, 1961.
- [21] J. M. Schulman, J. W. Moskowitz. J. Chem. Phys., 47, 3490, 1967.
- [22] J. A. Kerr. Chem. Rev., 66, 465, 1966.
- [23] S. W. Benson. J. Chem. Educ., 42, 502, 1965.
- [24] H. Gensel, O. Osberghaus. Z. Naturforsch., 22a, 331, 1967.

Поступило в Редакцию 3 октября 1969 г.