

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ФОТОИОНИЗАЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ ВАКУУМНЫМ  
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ****Ф. И. Вилесов**

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	669
2. Первые опыты . . . . .	670
3. Методы количественного исследования фотоионизации . . . . .	671
4. Изменение эффективности фотоионизации около порога появления ионов . . . . .	674
5. Полуэмпирический метод расчета потенциалов ионизации органических соединений . . . . .	679
6. Сечения фотоионизации атомов и простых молекул . . . . .	680
7. Зависимость первых адиабатических потенциалов ионизации от структуры молекул . . . . .	684
8. Потенциалы ионизации и электронные спектры поглощения органических соединений . . . . .	700
9. Масс-спектрометрическое изучение фотоионизационных процессов . . . . .	703
10. Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации ароматических соединений . . . . .	710
11. Сенсibilизированная фотоионизация . . . . .	714
12. Сводка первых адиабатических потенциалов ионизации молекулярных газов и паров . . . . .	716
Цитированная литература . . . . .	733

## 1. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы значительно возрос интерес к проблемам взаимодействия далекого вакуумного ультрафиолетового излучения с веществом. Среди других вопросов большое внимание уделяется исследованию процессов фотоионизации изолированных атомов и молекул, т. е. газов и паров при низких давлениях, с целью получения количественной информации, крайне необходимой для решения ряда других проблем. Например, такие данные необходимы для понимания фотохимических и фотоэлектрических процессов, происходящих в верхних слоях атмосферы<sup>1</sup>, процессов образования и поддержания ионизованных слоев в стратосфере<sup>2</sup>, явлений газового разряда<sup>3</sup> и др.

Изучение фотоионизации позволяет получать наиболее надежные и точные значения адиабатических потенциалов ионизации, которые, являясь одной из основных энергетических характеристик изолированных молекул, широко используются для более глубокого понимания структуры последних. Наряду с другими физическими и химическими константами, характеризующими электронное строение молекул в целом, а также отдельные функциональные группы и химические связи, потенциалы ионизации испытывают регулярные изменения в хромотологических рядах соединений и могут быть использованы для оценки электронного сродства, распределения электронного заряда и взаимного влияния различных функциональных групп в молекулах.

Из практических применений следует указать на возможность использования фотоионизации для изготовления чувствительных стабильных детекторов вакуумного ультрафиолетового излучения<sup>4</sup>, для идентификации различных изомеров<sup>5,8</sup> и генерации ионов в ионных источниках масс-спектрометров, предназначенных для проведения изотопных и химических анализов в сложных органических смесях<sup>6-8</sup>.

Если фотоионизация одноатомных газов (преимущественно паров щелочных металлов, которые имеют низкие потенциалы ионизации) достигла стадии количественного исследования еще в 30-х годах, то работы по фотоионизации сложных органических соединений и простых газов только в последние годы достигли уровня количественных измерений. Основной причиной такого отставания исследований по фотоионизации молекул являются трудности экспериментального порядка. Потенциалы ионизации большинства молекул имеют значения 8—12 эв или больше. Это соответствует области далекого вакуумного ультрафиолетового излучения с  $\lambda = 1400\text{--}1000 \text{ \AA}$  и короче, где даже тонкие слои воздуха совершенно непрозрачны. Если учесть, что лучшие сорта флюорита прозрачны до 1250  $\text{\AA}$ , фтористого лития до 1050  $\text{\AA}$ , то в более коротковолновой области приходится отказаться от вакуумных перегородок между источником света, спектральным прибором и ионизационной кюветой, что создает трудности в применении дифференцированной откачки аппаратуры.

Со времени выхода единственного обзора на русском языке по фотоионизации газов и паров, написанного А. Н. Терениным<sup>9</sup>, прошло более 30 лет. За это время, и особенно за последние 5—7 лет, выполнено большое количество работ по определению точных значений потенциалов ионизации, эффективных сечений фотоионизации и исследованию различных процессов, связанных с фотоионизацией. В последние годы в зарубежной литературе появилось несколько обзорных статей по фотоионизации<sup>10-13</sup> и спектроскопии в вакуумной ультрафиолетовой области спектра<sup>14-18</sup>.

В настоящем обзоре предполагается обсудить работы по фотоионизации сложных органических соединений, кратко привести данные по фотоионизации атомов и простых молекул, так как последние явились предметом детального обсуждения в работе Вейслера<sup>12</sup>, и дать возможно более полную таблицу по первым адиабатическим потенциалам ионизации молекул, полученным различными методами.

## 2. ПЕРВЫЕ ОПЫТЫ

Первые попытки обнаружить фотоионизацию неорганических газов начинаются с работ Ленарда<sup>19</sup>, опубликованных в 1900—1902 гг. В этих исследованиях он пытался показать существование фотоионизации в воздухе, кислороде, водороде и двуокиси углерода при освещении их ультрафиолетовым светом, предварительно прошедшим через слой воздуха и кварцевые стенки прибора. Однако результаты этих опытов вызвали ряд обоснованных возражений, и позднее Блох<sup>20</sup> в 1908 г. показал, что проводимость в указанных газах обусловлена не отщеплением электронов от молекул, а фотоэффектом с мельчайших пылинок, взвешенных в облучаемом объеме.

Впервые фотоионизацию воздуха далеким ультрафиолетовым излучением водородной лампы, прошедшим через окно из фтористого кальция, наблюдал Юз<sup>21</sup> в 1910 г. Им же было установлено, что при замене флюоритового окна пластинкой кристаллического кварца толщиной 0,3 мм ионизация полностью исчезает, — следовательно, красная граница фотоионизации воздуха лежит в области 1250—1450  $\text{\AA}$ . Этот результат несколько позже был подтвержден рядом других авторов, например<sup>22-24</sup>.

Так как первые потенциалы ионизации кислорода, азота и двуокиси углерода находятся в области длин волн, значительно меньших чем  $1250 \text{ \AA}$  <sup>12</sup> ( $\text{O}_2 - 990 \text{ \AA}$ ,  $\text{N}_2 - 790 \text{ \AA}$ ,  $\text{CO}_2 - 860 \text{ \AA}$ ), то для объяснения наблюдаемого явления Юз <sup>25</sup> предположил, что ионизация представляет кумулятивный процесс, при котором поглощение света переводит молекулу сначала в возбужденное метастабильное состояние, и отщепление электрона происходит при поглощении нового кванта света уже возбужденной молекулой или при соударении двух возбужденных молекул. Это предположение не лишено оснований. Так, например, для молекулярного азота известны два метастабильных уровня:  $A^3\Sigma_u^+$  с энергией  $6,2 \text{ эв}$  и  $a'(^1\Sigma_u^-)$  с энергией примерно  $8,0-8,1 \text{ эв}$ . Если связать фотоионизацию с первым триплетным уровнем  $A^3\Sigma_u^+$ , что наиболее вероятно, и учесть точное значение первого потенциала ионизации молекулярного азота  $15,576 \text{ эв}$  <sup>26</sup>, то для отрыва электрона от молекулы, возбужденной на этот уровень, требуется энергия квантов  $9,3 \text{ эв}$ , что соответствует длине волны  $1330 \text{ \AA}$  и согласуется с ранними опытами. В случае кислорода также имеются два метастабильных уровня,  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$  <sup>27</sup>, с энергиями около  $1,0$  и  $1,7 \text{ эв}$ . Однако в данном случае наличие этих уровней не может объяснить ступенчатую ионизацию подобно азоту или ртути <sup>28</sup>, так как потенциал ионизации молекулярного кислорода по последним данным равен  $12,15 \text{ эв}$  <sup>12</sup>, — следовательно, для отрыва электрона от возбужденной молекулы требуется квант энергии больше  $10 \text{ эв}$ , что соответствует излучению с длиной волны меньше  $1200 \text{ \AA}$ . Такое излучение не может пропускаться флуоритом, и поэтому фотоионизация в сухом воздухе, наблюдаемая в упомянутых опытах, может быть объяснена только ступенчатой фотоионизацией молекулярного азота или ионизацией каких-либо продуктов фотохимических превращений, которые могут образоваться при облучении воздуха далеким ультрафиолетовым излучением.

Исследование фотоионизации органических паров начинается с работ Штарка <sup>29</sup> и Серкова <sup>30</sup>. Оба автора наблюдали увеличение проводимости паров некоторых ароматических аминов и других циклических соединений при облучении их ультрафиолетовым излучением кварцевой ртутной лампы, предварительно прошедшим через слой воздуха. При увеличении давления исследуемого пара проводимость возрастала до максимального значения и затем уменьшалась. На основании результатов своих опытов Штарк высказал предположение, что имеет место фотоионизация, наблюдаемый выход которой уменьшается при больших давлениях за счет увеличения вероятности рекомбинации между электронами и ионами.

Хотя результаты этих опытов и их трактовка не подтвердились в более поздних работах <sup>31, 32</sup>, они являются первой попыткой непосредственно обнаружить ионизацию большими квантами света довольно сложных органических молекул методом, который в последние годы на базе новой экспериментальной техники получил широкое развитие.

### 3. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ

Количественные исследования фотоионизации газов и паров включают в себя получение значений эффективных сечений фотоионизации атомов или молекул и их адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации. За первый адиабатический потенциал ионизации принимается минимальная энергия, необходимая для ионизации молекулы, находящейся в нормальном состоянии с нулевой колебательной энергией, с образованием положительного иона в основном состоянии на нулевом колебательном уровне. Более высокие адиабатические потенциалы ионизации

соответствуют переходам в одно из возбужденных электронных состояний иона с нулевой колебательной энергией. При этом предполагается, что отщепляемый электрон имеет нулевую кинетическую энергию.

Основным экспериментальным материалом для получения этих величин являются кривые зависимости выхода фотоионизации от энергии действующих фотонов. Под выходом фотоионизации понимается отношение ионного тока  $i$  к величине поглощенного излучения  $I_0 - I$ , где  $I_0$  и  $I$  — световые потоки входящего и выходящего излучения из ионизационной кюветы соответственно. Если ионный ток измеряется в единицах *электр/сек*, а поглощенная радиация — в *квант/сек*, то указанное отношение представляет абсолютный квантовый выход фотоионизации ( $A$ ). На практике также часто пользуются величиной в 100 раз большей, что представляет собой число ионов, образующихся на 100 поглощенных фотонов.

Произведение абсолютного квантового выхода фотоионизации ( $A$ ) на общее эффективное сечение поглощения ( $\sigma$ ) является эффективным сечением фотоионизации ( $\sigma_i$ ). Общее сечение поглощения может быть найдено из известного закона Ламберта — Бера

$$I = I_0 e^{-\sigma n_0 l \frac{p}{760} \frac{273}{T}},$$

где  $n_0 = 2,687 \cdot 10^{19}$  молек/см<sup>3</sup> (число Ломшмидта),  $l$  — длина адсорбционной камеры в см,  $p$  — давление в мм рт. ст.,  $T$  — температура в градусах Цельсия. При малых давлениях исследуемого газа ( $10^{-3} - 10^{-5}$  мм рт. ст.) и небольшой длине ионизационной кюветы относительные сечения фотоионизации, которые в дальнейшем для краткости будем просто называть эффективностью фотоионизации, выражаются отношением ионного тока к действующему световому потоку в *фотон/сек*. Действительно,

$$\sigma_i(\lambda) = A\sigma(\lambda) = \frac{i\sigma(\lambda)}{\left(I_0 (1 - e^{-\sigma n_0 l \frac{p}{760} \frac{273}{T}})\right)}$$

при  $p \ll 1$ ,

$$e^{-\sigma(\lambda) n_0 l \frac{p}{760} \frac{273}{T}} = 1 - \sigma(\lambda) p l \frac{273}{760 T}$$

и

$$\sigma_i(\lambda) = \frac{i\sigma(\lambda)}{I_0 \sigma(\lambda) l \frac{p}{760} \frac{273}{T}} = C \frac{i}{I_0},$$

где  $C$  — постоянный коэффициент, зависящий от параметров прибора и условий опыта.

В настоящее время для измерения потенциалов ионизации атомов и молекул используются три метода: метод электронного удара с применением масс-спектрометрической техники, метод электронных спектров поглощения в области далекого вакуумного ультрафиолета и метод фотоионизации.

Определение потенциалов ионизации, соответствующих процессу элементарной ионизации по схеме  $AB + E \rightarrow AB^+ + e$ , методом электронного удара состоит в получении кривой эффективности ионизации электронами и последующей ее экстраполяции к оси энергий ионизующих электронов. Вопрос экстраполяции кривой эффективности ионизации молекулярных газов к значению, соответствующему первому

адиабатическому потенциалу ионизации, имеет длинную историю. В разное время было предложено несколько методов <sup>33, 34</sup>, но ни один из них нельзя считать совершенным и до конца обоснованным. В большинстве случаев указанные экстраполяции приводят к более высоким значениям потенциалов ионизации, чем первые адиабатические потенциалы ионизации, определенные спектроскопическим или фотоионизационным методами. Признавая за методом электронного удара такие несомненные достоинства, как относительная простота и универсальность, следует указать ряд технических и принципиальных трудностей, которые снижают точность и надежность получаемых результатов. Сюда относятся приборные ошибки, обусловленные контактными разностями потенциалов между ускоряющими электронами электродами, и отсутствие эквипотенциальности поля в ионизационной камере, а также тепловой разброс электронов, эмиттируемых горячим катодом, по скоростям, который подчиняется распределению Максвелла — Больцмана, но значительно искажается при прохождении электронов через входную щель ионизационной камеры <sup>35</sup>. Указанные недостатки не только вносят постоянную ошибку в измерение энергии ионизирующих электронов, но и приводят к большому, трудно оценимому разбросу электронов по энергиям. Даже при применении метода сравнения (в качестве эталона берется газ, потенциал ионизации которого известен с высокой точностью) недостатки не могут быть исключены полностью. Малый выход ионизации около порога появления ионов и сильно отличающийся характер кривых эффективности ионизации для различных веществ не позволяет найти строгий физически обоснованный критерий указания на ионизационной кривой точки, соответствующей первому адиабатическому потенциалу ионизации.

Прайсом и его сотрудниками <sup>36-39, 41, 15</sup> первые адиабатические потенциалы ионизации многих соединений были получены из анализа электронно-колебательных спектров поглощения в области далекого ультрафиолета. Данный метод определения потенциалов ионизации заключается в нахождении пределов сходимости серий полос Ридберга, которые описываются формулой

$$\nu_n = a - \frac{R}{(n+b)^2},$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . Этот метод позволяет получать значения адиабатических потенциалов ионизации с точностью порядка 0,01—0,001 эв, но применим далеко не всегда, так как большая сложность и диффузность спектров большинства сложных органических молекул не дает возможности однозначно идентифицировать положения ридберговских полос.

Метод фотоионизации, разработанный в последнее время, практически сводится к получению кривой выхода или эффективности фотоионизации и нахождению на ней точки, соответствующей значению первого адиабатического потенциала ионизации. Так же как и метод электронного удара, он может быть применен для измерения потенциалов ионизации любых соединений, независимо от характера спектров поглощения, и в то же время дает высокую точность данных (0,01—0,03 эв), сравнимую с точностью спектроскопического определения значений потенциалов ионизации.

По сравнению с методом электронного удара метод фотоионизации имеет два существенных преимущества:

1) Много легче получить монохроматический пучок фотонов со строго контролируемой энергией, чем электронов. Так, например, на обычных вакуумных монохроматорах легко достигается разрешение порядка 1 Å,

что в области фотоионизации соответствует разбросу фотонов по энергиям порядка 0,01 эв.

2) Ионный ток при фотоионизации вблизи порога появления ионов, в отличие от ионизации электронным ударом, возрастает очень резко. Такое различие объясняется тем, что ионизующие электроны, растратив свою энергию на ионизацию и сообщение ионам некоторого возбуждения, остаются по соседству с ними и могут нейтрализовать их<sup>16</sup>. Только когда избыточная кинетическая энергия становится настолько значительной, что электрон и ион быстро удаляются друг от друга, выход ионизации увеличивается.

В последние годы фотоионизационная техника сделала новый большой шаг в своем развитии — имеется в виду исследование продуктов фотоионизации с помощью масс-спектрометрической техники<sup>42, 44, 46, 6, 7</sup> и изучение энергетических спектров электронов, отщепляемых при фотоионизации<sup>47, 48</sup>, что дает возможность более детально исследовать процессы диссоциативной фотоионизации и процессы распределения избыточной энергии фотона над адиабатическим потенциалом ионизации между образующимся положительным ионом и отщепляемым электроном.

#### 4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОИОНИЗАЦИИ ОКОЛО ПОРОГА ПОЯВЛЕНИЯ ИОНОВ

Теоретическое рассмотрение изменения эффективности фотоионизации<sup>49, 50</sup> и ионизации электронным ударом<sup>49, 51</sup> в области избытка энергии ионизующих фотонов или электронов над потенциалом ионизации в несколько эв показывает, что функция эффективности ионизации от избытка энергии в случае фотоионизации имеет порядок на единицу меньший, чем в случае ионизации электронами. Когда имеет место фотоионизация только с одного уровня молекулы на один уровень иона, то пороговый закон эффективности ионизации выражается шаговой функцией (функция Хевисайда). Эффективность фотоионизации равна нулю, когда  $E - I_p < 0$ , где  $E$  — энергия фотона и  $I_p$  — потенциал ионизации атома или молекулы; при  $E = I_p$  происходит скачок и при  $E - I_p > 0$  она остается постоянной. В аналогичных условиях при ионизации электронным ударом функция эффективности ионизации  $f_e(E - I_p)$ , начиная со значения  $E = I_p$ , является линейной от избытка энергии электронов, т. е.

$$f_e(E - I_p) = K_e(E - I_p).$$

Экспериментальные исследования сечений фотоионизации простых молекул и атомов, выполненные в ряде работ<sup>52-57</sup>, удовлетворительно согласуются с этими представлениями. Для иллюстрации на рис. 1 приведены кривые изменения эффективных сечений фотоионизации ( $\sigma_i$ ) и общих сечений поглощения ( $\sigma$ ) окиси азота<sup>52</sup>. На кривой зависимости сечения фотоионизации от длины волны ионизующего излучения имеются несколько хорошо выраженных ступеней, которые соответствуют положениям колебательных уровней иона. Участок кривой в пределах одного колебательного уровня хорошо описывается шаговой функцией. Самый длинноволновый скачок  $\sigma_i$  соответствует переходу с нулевого колебательного уровня основного состояния молекулы на нулевой колебательный уровень основного состояния молекулярного иона и, следовательно, является адиабатическим потенциалом ионизации окиси азота. Другие ступеньки на кривой  $\sigma_i$  соответствуют переходам на более высокие колебательные уровни иона. В то время как спектр поглощения ( $\sigma$ ) состоит из большого числа полос, идентификация которых представляет большую

трудность, из анализа кривой  $\sigma_i$  легко получить положения колебательных уровней положительного иона (расстояния между ступеньками по оси длин волн) и вероятности переходов молекулы из основного состояния на соответствующий колебательный уровень иона (высота ступенек).

При ионизации более сложных молекул кривые эффективности и выхода ионизации значительно усложняются, так как при температурах значительно выше  $0^\circ \text{K}$  (комнатная температура) молекулы всегда имеют

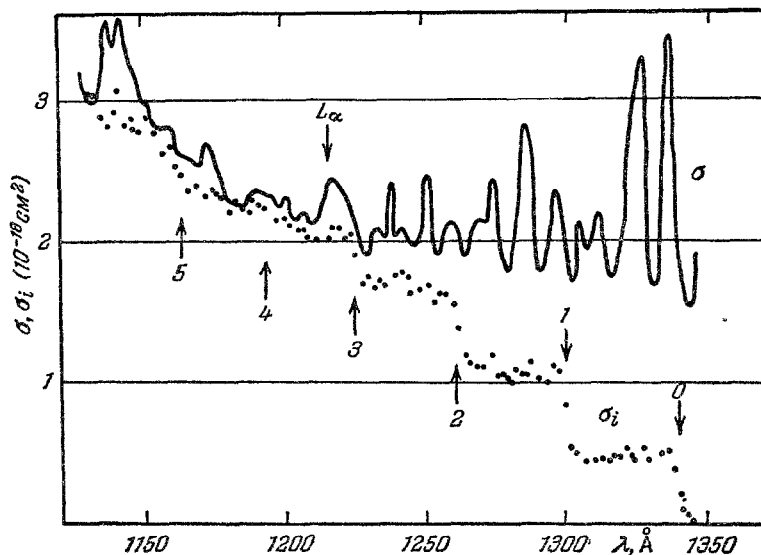


Рис. 1. Общие сечения поглощения  $\sigma$  и сечения фотоионизации  $\sigma_i$  окиси азота <sup>52</sup>.

запас колебательной энергии. При этом заселенность колебательных уровней примерно подчиняется закону Больцмана, т. е. пропорциональна  $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ . Ионизация с этих колебательных уровней приводит к появлению ионного тока при энергиях фотонов, меньших чем первый адиабатический потенциал ионизации, соответствующий  $0-0$ -переходу, причем нарастание эффективности фотоионизации в случае равной вероятности ионизации с любого колебательного уровня должно подчиняться экспоненциальному закону. Как правило, эти уровни не разрешаются и, следовательно, ионизация с них приводит к размытию резких отсечек ионного тока как в области адиабатического потенциала ионизации, так и в области переходов на различные возбужденные уровни иона.

Ватанабе <sup>52</sup> подробно рассмотрел кривые выхода ионизации вблизи порога появления ионного тока и сформулировал физически обоснованный критерий нахождения по ним адиабатических потенциалов ионизации. Он первым показал, что низкоэнергетические хвосты на кривых выхода фотоионизации молекул имеют экспоненциальный характер. На рис. 2 приведены кривые выхода фотоионизации  $\text{CS}_2$  и  $\text{CH}_3\text{J}$  <sup>52</sup>, вычерченные в полулогарифмическом масштабе. Из рис. 2 видно, что длинноволновые хвосты можно аппроксимировать прямыми линиями. Точки излома на этих кривых соответствуют первым адиабатическим потенциалам ионизации. Ватанабе сосчитал выход ионизации с колебательных уровней основного состояния молекул при предположении об их заселенности по закону

Больцмана ( $T = 300^\circ \text{C}$ ) и одинаковой вероятности ионизации с каждого колебательного уровня. Точки, отмеченные крестиком, соответствуют расчетным значениям; видно, что совпадение их с экспериментальной кривой хорошее.

В области ионизационного континуума выход ионизации меняется более плавно и характер изменений определяется структурой энергетических уровней и вероятностью перехода на них. Можно показать, что порядок функции эффективности ионизации при учете набора колебательных уровней в ионе может быть больше единицы в случае фотоионизации и больше двух при ионизации электронами. Рассмотрим случай, когда

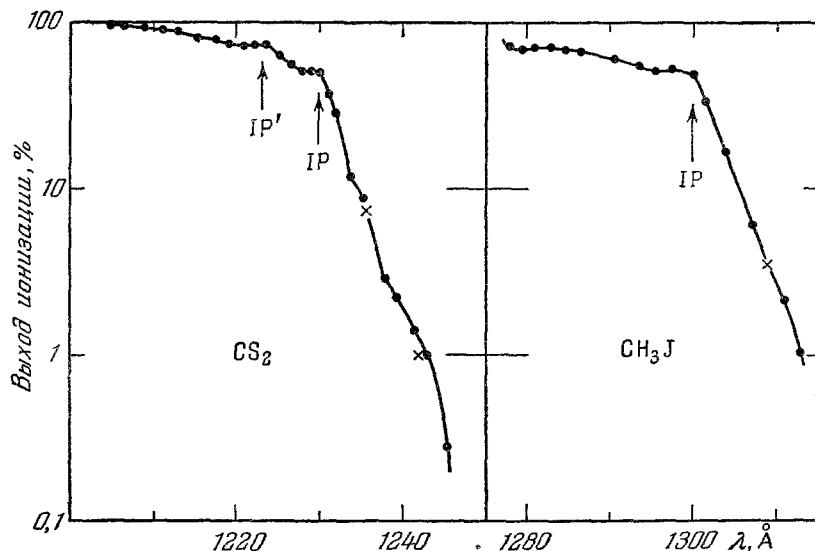


Рис. 2. Кривые выхода фотоионизации сероуглерода и йодистого метила <sup>52</sup>.

все молекулы имеют нулевую колебательную энергию и переходы с нулевого уровня молекулы равновероятны на любой колебательный уровень основного состояния иона, причем последние отстоят друг от друга на одинаковых расстояниях. Тогда если пороговый закон вероятности перехода в отдельное колебательное состояние иона выражается функцией Хевисайда, при фотоионизации будем иметь в области ионизационного континуума функцию первого порядка. Действительно, при множестве колебательных уровней в ионе в пределе для фотоионизации получим

$$f_{\Phi}(E - I_p) |_{E - I_p > 0} = \int_0^{E - I_p} K_{\Phi} d(E - I_p) = K_{\Phi}(E - I_p).$$

Аналогичное рассмотрение при ионизации электронами приводит к функции второго порядка:

$$f_{\text{э}}(E - I_p) |_{E - I_p > 0} = \int_0^{E - I_p} K_{\text{э}}(E - I_p) d(E - I_p) = \frac{1}{2} K_{\text{э}}(E - I_p)^2.$$

Когда вероятность перехода на более высокие колебательные уровни иона меньше, чем на нижний уровень, что соответствует случаю, когда межатомные расстояния в молекуле и ионе отличаются мало (рис. 3, а),



порядок функции эффективности ионизации будет иметь дробное значение от 0 до 1 при фотоионизации и от 1 до 2 при ионизации электронами. В противоположном случае, когда вероятность перехода больше на верхние уровни, что соответствует различным межатомным расстояниям в ионе и молекуле (рис. 3, б), порядок функции фотоионизации будет больше единицы и при ионизации электронами больше двух. Учитывая, что общие сечения поглощения сложных молекул на участке ионизационного континуума, соответствующего переходу на одно электронное состояние иона, меняются мало, из соотношения  $\sigma_i = \sigma A$  следует, что все сказанное выше для эффективных сечений ионизации справедливо и для выхода ионизации.

Экспериментальные результаты, полученные рядом авторов<sup>44, 52, 58, 59</sup>, хорошо согласуются между собой и приведенными выше соображениями по нарастающей эффективности ионизации в области энергии фотонов, превышающих адиабатический потенциал ионизации молекулы на несколько эв. На рис. 4 и 5 приведены кривые эффективности фотоионизации бензола и анилина. В случае бензола, когда при ионизации межатомные расстояния не меняются или меняются мало, наиболее вероятным

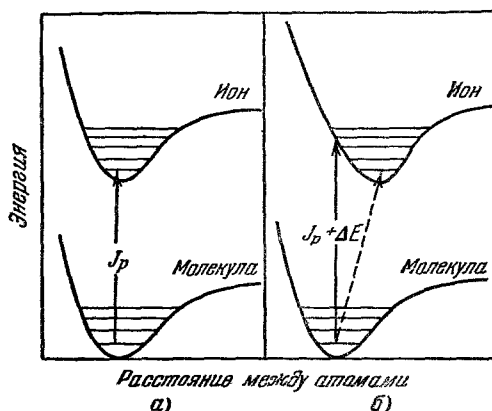


Рис. 3. Потенциальные кривые, иллюстрирующие ионизационные переходы.

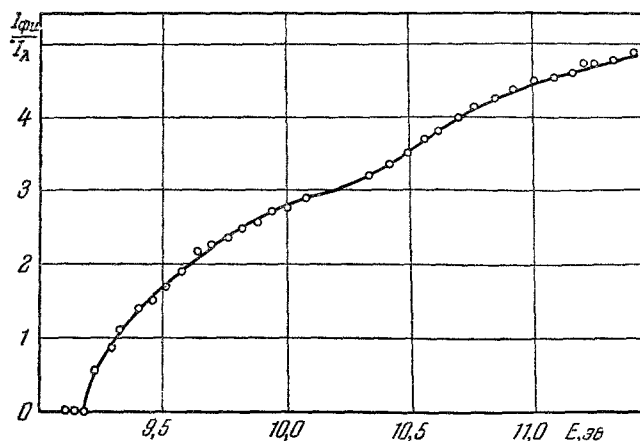


Рис. 4. Кривая эффективности фотоионизации бензола<sup>59</sup>.

является переход с нулевого колебательного уровня молекулы на нулевой колебательный уровень иона и функция эффективности ионизации фотонами имеет показатель степени меньше единицы, т. е. у порога ионизации наблюдается резкое увеличение ионного тока, которое замедляется при увеличении энергии фотонов. При фотоионизации анилина межатомные расстояния, видимо, отличаются значительно и порядок функции имеет более высокое значение. На рис. 6 и 7 для этих же соединений

приведены в полулогарифмическом масштабе кривые выхода фотоионизации, полученные с более высоким разрешением фотонов по энергиям.

Приведенные соображения и экспериментальные результаты показывают, что точка излома на кривых, соответствующая переходу

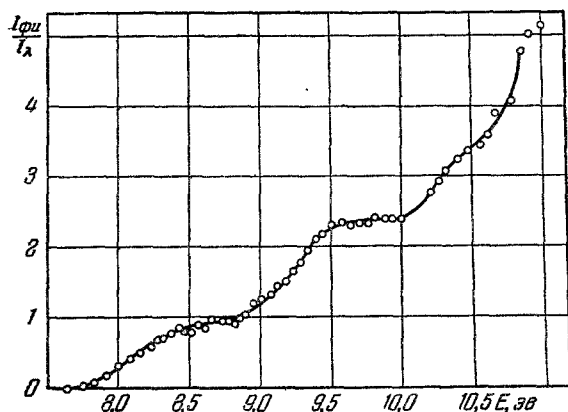


Рис. 5. Кривая эффективности фотоионизации анилина <sup>59</sup>.

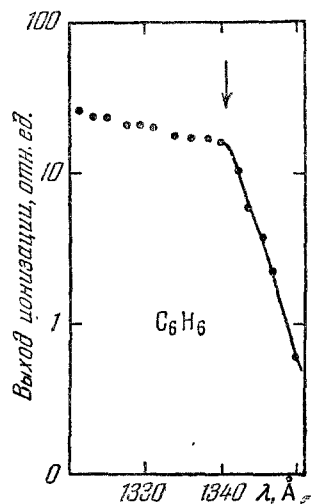


Рис. 6. Кривая выхода фотоионизации бензола <sup>62</sup>.

экспоненциальной части кривой, обусловленной ионизацией колебательно возбужденных молекул, к более плавной части кривой, примерно первого порядка, в области ионизационного континуума, обусловленной переходами на возбужденные колебательные уровни иона, соответствует адиабатическому потенциалу ионизации молекулы.

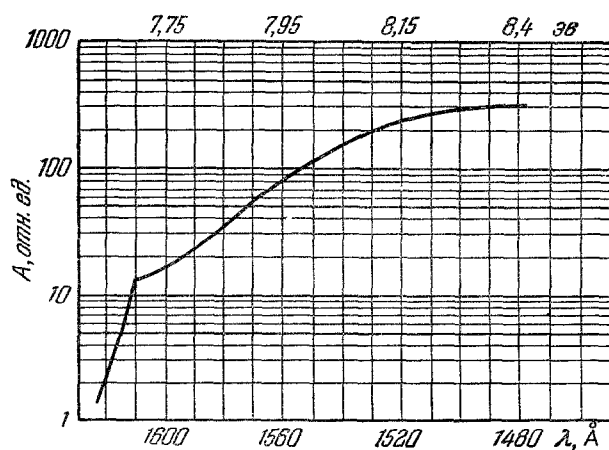


Рис. 7. Кривая выхода фотоионизации анилина <sup>110</sup>.

Если имеют место переходы на несколько электронных состояний иона в исследуемой области энергий фотонов, то при выполнении перечисленных условий кривая эффективности фотоионизации в первом приближении получается в виде последовательности прямолинейных участков с увеличивающимся наклоном относительно шкалы энергий. Точки излома соответствуют более высоким адиабатическим потенциалам ионизации.

# 5. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Точные теоретические расчеты потенциалов ионизации очень сложны даже для простых атомов. Полуэмпирические расчеты потенциалов ионизации органических соединений были впервые выполнены Халем <sup>60</sup> и Ленард-Джонсом и Халем <sup>61</sup> с помощью метода эквивалентных орбит. Если молекулярные орбиты не перекрываются друг с другом, то указанный метод приводит к решению векового определителя

$$|l_{m,n} - E\delta_{m,n}| = 0,$$

где  $m$  и  $n$  относятся к электронам в различных связях молекулы. Корни этого определителя представляют собой потенциалы ионизации молекулы; наименьший корень соответствует первому потенциалу ионизации, который обычно определяется на опыте.

Рассматривая нормальные парафины в предельном случае как бесконечную серию —  $\text{CH}_2$ -групп, Халь получил следующий определитель:

$$\begin{vmatrix} -d & b & a-E & d & & & & \\ & e & d & d & c-E & d & d & e \\ & & & d & a-E & b & d & \\ & & & d & b & a-E & d & \\ & & & e & d & d & c-E & d d e - - \end{vmatrix} = 0.$$

Используя потенциалы ионизации нормальных парафинов, полученные методом электронного удара в работе <sup>62</sup>, он нашел следующие значения параметров:  $a + b = 12$  эв,  $c = -13,2486$  эв,  $d = \pm 0,4678$  эв,  $e = -1,4785$  эв. Расчеты значений потенциалов ионизации с помощью этих параметров хорошо согласовались с экспериментальными данными <sup>62</sup>. Приведенный метод расчета довольно сложен для нормальных парафинов и еще более усложняется для разветвленных и замещенных парафинов.

В последующей работе этих же авторов <sup>63</sup> было показано, что для планарных молекул, имеющих орбитальную антисимметрию в плоскости молекулы, расчеты значительно упрощаются. Такие молекулы могут быть разделены на характеристические группы, которые могут рассматриваться как объединенные атомы. При этом вековое уравнение упрощается до

$$|l_{i,j} - E\delta_{i,j}| = 0,$$

где  $i$  и  $j$  обозначают различные группы в молекуле. При этом полагается, что взаимодействия между несмежными группами равны нулю. В двух последних работах <sup>64, 65</sup> Халь применил этот метод для расчета потенциалов ионизации нормальных парафинов, метилпроизводных этилена, спиртов и получил удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Франклин <sup>66</sup>, используя метод объединенных атомов, выполнил расчеты потенциалов ионизации для большого количества соединений, среди которых: олефины, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, амины, производные галогенов, органические кислоты и сложные эфиры. Подсчитанные значения потенциалов ионизации хорошо согласуются с измеренными, даже для таких соединений как неопентан и 1-бромбицикло-2,2,1-гептан, которые непланарны и не удовлетворяют вышеописанной теории.

При подсчетах потенциалы ионизации групп в нулевом приближении считались равными потенциалам ионизации соответствующих молекул; например, потенциал ионизации метильной и метиленовой групп брался равным потенциалу ионизации метана, фенильной группы — бензола, аминогруппы — аммиака и т. д. Параметры взаимодействия между соседними группами подсчитывались из известных ионизационных потенциалов соответствующих соединений, содержащих эти группы. Франклин<sup>66</sup> получил более точные результаты для нормальных парафинов и других классов соединений при использовании для групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  не потенциала ионизации метана (13,1 эв), а величины 13,31 эв, которая была получена подстановкой в вековое уравнение потенциалов ионизации этана (11,76 эв) и *n*-бутана (10,80 эв).

В 1960 г. Баранов и Ребане<sup>99</sup> отметили, что для линейных предельных углеводородов, содержащих большое количество атомов углерода, согласие между вычисленными в этих работах значениями потенциалов ионизации и определенными экспериментально не достаточно хорошее, но может быть улучшено, если взять другие параметры ( $a = -14,06$  эв и  $b = -2,02$  эв). Значения этих параметров были получены по известным потенциалам ионизации *n*-пропана (11,21 эв) и *n*-бутана (10,80 эв). Гораздо более высокие значения потенциалов ионизации для метана и этана, полученные при этих параметрах, по сравнению с экспериментом были объяснены понижением нормальных состояний ионов  $\text{CH}_4^+$  и  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  за счет искажения симметрии ядерного остова.

Используя найденные параметры для нормальных парафинов и значения потенциалов ионизации метильного (9,96 эв) и этильного (8,72 эв) радикалов, Баранов и Ребане подсчитали потенциалы ионизации ряда алифатических радикалов. Потенциалы ионизации  $\text{CH}_3$ - и  $\text{C}_2\text{H}_5$ -радикалов использовались для введения двух новых параметров, один из которых описывал группу со свободной валентностью, второй — взаимодействие ее с соседней группой. Аналогичные расчеты были проведены Стивенсоном<sup>43</sup>, который использовал для этого несколько отличные параметры, определенные из известных потенциалов ионизации метана, этана, метильного и этильного радикалов. Сравнение результатов этих расчетов с экспериментальными данными (см. сводную табл. XVIII первых потенциалов ионизации) показывает удовлетворительное согласие.

## 6. СЕЧЕНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

Успешное развитие методов изучения фотоионизационных процессов позволило в последние годы провести ряд исследований по экспериментальному определению значений абсолютных сечений фотоионизации атомов и молекул. К настоящему времени наиболее детально исследованы газы и пары, состоящие из атомов и двух-, трехатомных молекул, для которых получены значения абсолютных сечений в широкой области спектра от 2000 до 200 Å.

В работе Вейслера<sup>12</sup> проведено детальное обсуждение этого материала. Мы ограничимся приведением сокращенной таблицы по этим данным и некоторыми общими выводами, которые следуют из этих работ.

Для одноатомных газов и паров прямыми измерениями фотоионизационных токов показано, что общие сечения поглощения  $\sigma$  и сечения фотоионизации  $\sigma_i$  имеют в области ионизационного континуума одинаковые значения. Это соответствует тому, что каждый поглощенный фотон расходуется на отщепление электронов. Кривые зависимости сечений фотоионизации от энергии ионизирующих фотонов вблизи порога появления ионов могут быть удовлетворительно представлены шаговыми функциями.

В случае аргона  $^{72}$ , неона  $^{73}$ , таллия  $^{74}$ , индия  $^{75}$  и др. в области ионизационного континуума обнаруживаются диффузные линии, которые однозначно могут быть интерпретированы как предьонизационные от более высокоэнергетических переходов. В аргоне, например, двум системам переходов  $3p \rightarrow ms$  и  $3p \rightarrow md$  ( $m$  — квантовое число) соответствуют два состояния иона:  $^2P_{3/2}^0$  с порогом ионизации у  $786,72 \text{ \AA}$  и  $^2P_{1/2}^0$  при  $777,96 \text{ \AA}$  соответственно. Уровни переходов, которые находятся между этими состояниями иона, расширены за счет дополнительной вероятности переходов в ионизационный континуум.

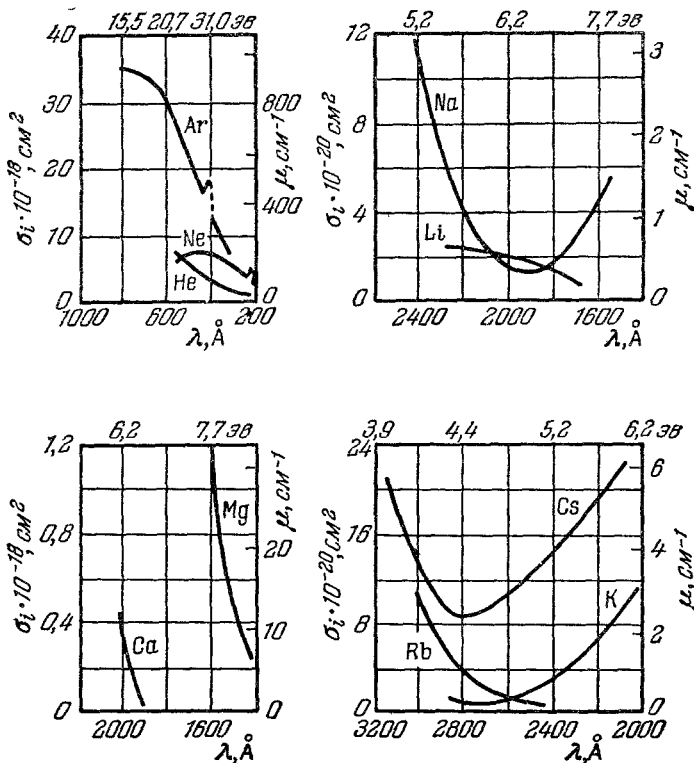


Рис. 8. Сечения фотоионизации одноатомных газов и паров <sup>12</sup>.

В области ионизационного континуума значения эффективных сечений, полученные из прямых экспериментальных измерений, при изменении длины волны действующего излучения не остаются постоянными. На рис. 8 приведены кривые, показывающие зависимость  $\sigma_i$  от энергии ионизирующих фотонов для некоторых одноатомных газов и паров по Вейслеру <sup>12</sup>. В случае аргона, гелия и лития при увеличении энергии квантов сечения фотоионизации монотонно уменьшаются; величина уменьшения при изменении энергии квантов на 1 эв сравнительно невелика. При фотоионизации Na и Cs сначала происходит быстрое спадание  $\sigma_i$  до некоторого минимума, а затем наблюдается столь же резкий рост.

Теоретические расчеты сечений фотоионизации атомов приводят к значениям, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Это видно из табл. I, где приведены экспериментальные и расчетные значения  $\sigma_i$  для некоторых длин волн и указан характер их изменения.

Таблица I

Вещество	Метод	Область спектра, Å	$\sigma_i$ , $10^{-18}$ см <sup>2</sup>		Ход изменения	Литература
			у порога ионизации	в минимуме		
Ag	Спектры поглощения	850—350	36		$\sigma_i$ уменьшается при увеличении энергии фотонов	77, 55
	Теор. расчет		30			77
	Одновременное измерение фотоионизации и спектров поглощения	900—500	35		$\sigma_i$ уменьшается при увеличении энергии фотонов	78
Ne	Спектры поглощения	700—230	5,5		$\sigma_i$ имеет максимум при 400 Å	56
	Теор. расчет		5,8 4,4		То же	79
He	Спектры поглощения	600—250	7,3		$\sigma_i$ уменьшается	55
	Теор. расчет		7,4 7,5		То же	80
					То же	81
Li	Спектры поглощения	2400—1700	2,5		$\sigma_i$ уменьшается	67
	Теор. расчет		3,6 2,9		То же	82
					$\sigma_i$ имеет максимум при 1900 Å	83
			1,16		$\sigma_i$ плавно увеличивается	84
Na	Спектры поглощения	2500—1600	0,116	1900 Å 0,013	$\sigma_i$ уменьшается до минимума, затем растет	54
	Теор. расчет		0,10 0,07	$10^{-5}$	Аналогичный ход	85
K	Спектры поглощения	3000—1600	0,12	2700 Å 0,008	После минимума $\sigma_i$ растет	68
	Теор. расчет			$3 \cdot 10^{-4}$	Аналогичный ход	85
Rb	Фотоионизация	3000—2500	0,11	0,004	$\sigma_i$ уменьшается до минимума	71
	Теор. расчет			0,004		85
Cs	Фотоионизация	3200—2400	0,23	2800 Å 0,043	$\sigma_i$ после минимума растет	71
	Спектры поглощения	3300—2000	0,22	0,078	Аналогичный ход	53
	Теор. расчет			0,03		85
Mg	Теор. расчет		8,2		$\sigma_i$ уменьшается	86
	Спектры поглощения	1650—1450	1,2		То же	70
Ca	Спектры поглощения	2100—1950	0,45		$\sigma_i$ уменьшается	69
	Теор. расчет		25		Аналогичный ход	87
In	Спектры поглощения	2140—1758	0,3		Сильная предыонизация	68

Продолжение табл. I

Вещество	Метод	Область спектра, Å	$\sigma_i$ , $10^{-18}$ см <sup>2</sup>		Ход изменения	Литература
			у порога ионизации	в минимуме		
Tl	Спектры поглощения	2100—1450	4,5		Сильная предйонизация	74
N	Спектры поглощения	800—400	10		$\sigma_i$ почти постоянна, максимальное значение 12,5	88
	Теор. расчет		10		Аналогичный ход, максимальное значение = 10,8 при 650 Å	89
O	Теор. расчет		2,8		$\sigma_i = 13$ при 550 Å	89
O <sub>2</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	1050—500			$\sigma_i$ имеет максимум при 600 Å, равный 16	78, 90
N <sub>2</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	800—500			Максимальное значение $\sigma_i = 24$ при $\lambda = 750$ Å	78, 90
H <sub>2</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	850—650			Максимум $\sigma_i = 9$ при $\lambda = 750$ Å	78
CO	Фотоионизация и спектры поглощения	900—470			Максимум $\sigma_i = 32$ при $\lambda = 650$ Å	78
NO	Фотоионизация и спектры поглощения	1600—1050			$\sigma_i$ растет	52, 91
N <sub>2</sub> O	Фотоионизация и спектры поглощения	970—680			Максимум $\sigma_i = 27$ при $\lambda = 700$ Å Сильная предйонизация при $\lambda = 833$ Å с $\sigma_i = 60$	91
NH <sub>3</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	1240—680			Максимум $\sigma_i = 31$ при $\lambda = 700$ Å	92
CH <sub>4</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	1000—470			Максимальное значение $\sigma_i = 2,1$ у порога ионизации	78
	Теор. расчет				$\sigma_i$ у порога ионизации равно 94	77
H <sub>2</sub> O	Фотоионизация и спектры поглощения	1000—470			Максимальное значение $\sigma_i = 18$ при $\lambda = 600$ Å	78
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	1100—680			Максимум $\sigma_i = 57$ при $\lambda = 800$ Å	93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Фотоионизация и спектры поглощения	1190—680			Максимум $\sigma_i = 50$ при $\lambda = 700$ Å	93

Кривые эффективных сечений фотоионизации двух- и трехатомных молекул имеют более сложный характер. Они не могут быть полностью описаны на основе порогового закона в виде шаговой функции, даже если привлечь к рассмотрению колебательные уровни ионов. При определенных энергиях фотонов ясно обнаруживаются пики со значениями сечений ионизации, много большими, чем в континууме. Наиболее отчетливые пики такого рода недавно были получены в работе Вейслера <sup>46</sup>, где проведено исследование относительных сечений фотоионизации простых газов с применением масс-спектрометрического анализа продуктов ионизации ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  и др.) и в аналогичной работе <sup>57</sup> по фотоионизации  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $HJ$ ,  $CH_3J$ , а также на кривых первых производных эффективности ионизации электронами <sup>76</sup>. В этих работах интенсивные пики в области ионизационного континуума были приписаны процессам автоионизации. Как и в случае некоторых одноатомных паров, здесь первичным, зависящим от энергии фотонов процессом является возбуждение, за которым следует не зависящий от энергии процесс ионизации. В работе <sup>57</sup> было показано, что в случае автоионизации закон изменения эффективности ионизации от энергии фотонов описывается  $\delta$ -функцией. Суперпозиция шаговых и  $\delta$ -функций удовлетворительно объясняет экспериментальные данные.

Абсолютные значения сечений фотоионизации для более сложных соединений в области энергий фотонов, значительно превышающих первые потенциалы ионизации, пока не получены. Данные по абсолютным значениям выхода ионизации <sup>16</sup>, <sup>52</sup> вблизи порога ионизации показывают, что при увеличении размеров молекул ионный выход прогрессивно уменьшается. Прайс <sup>16</sup> полагает, что это может быть связано с процессами диссоциации или с внутренней конверсией энергии поглощенного фотона. Вероятность таких процессов в сложных молекулах увеличивается из-за захвата отщепляемого электрона самой молекулой. Относительные сечения фотоионизации для большого числа соединений с применением масс-спектрометрической техники в области энергий фотонов до 11,7 эв получены в работах <sup>59</sup>, <sup>94</sup>. Кривые эффективности фотоионизации имеют довольно плавный ход, но в ряде случаев наблюдались некоторые нерегулярности, которые были объяснены возбужденными электронными уровнями ионов или процессами диссоциативной ионизации.

## 7. ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРВЫХ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ОТ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

За последние годы накоплен обширный материал по точным значениям потенциалов ионизации, полученных спектроскопически <sup>15</sup> и методом фотоионизации <sup>11</sup>, <sup>16</sup>. Это делает возможным установить прямую зависимость между структурой молекул и значениями их потенциалов ионизации вплоть до установления в некоторых случаях простых количественных зависимостей.

**Алифатические углеводороды.** Потенциалы ионизации парафинов, полученные спектроскопическим и фотоионизационным методами Прайсом <sup>95</sup>, Ватанабе <sup>11</sup> и другими авторами <sup>96</sup>, приведены в сводной табл. XVIII. Здесь же приведены некоторые значения потенциалов ионизации, полученные методом электронного удара. Как правило, они на 0,02—0,2 эв больше значений потенциалов ионизации, полученных оптическими методами. Анализ таблицы показывает, что первое замещение атома водорода метильной группой приводит к значительному уменьшению потенциала ионизации, однако по мере увеличения длины углеродной цепи падение замедляется и стремится к насыщению.



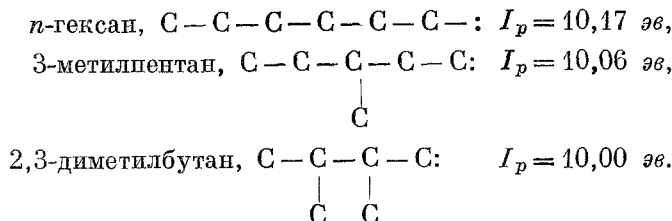
В настоящее время с точностью 0,02—0,03 *эв* измерены потенциалы ионизации первых семи членов неразветвленных парафинов. На рис. 9 показана их зависимость (жирные точки) от количества атомов углерода в цепи. Потенциалы ионизации соединений этого ряда могут быть представлены простой формулой

$$I_{pn} = 9,06 + \frac{7,42}{n} - \frac{4,56}{n^2},$$

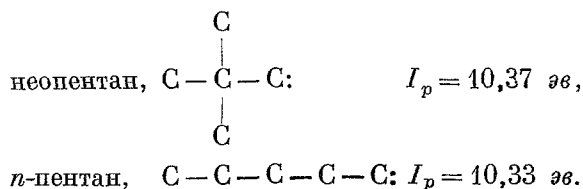
$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty,$$

где  $n$  — количество атомов углерода в цепи. Светлые кружочки на рис. 9 соответствуют потенциалам ионизации, подсчитанным по этой формуле. Расхождение с экспериментальными данными не превышает 1%, за исключением метана, для которого потенциал ионизации почти на 1 эв больше рассчитанного. Это не должно вызывать недоумения, так как в случае метана первый потенциал ионизации обусловлен отрывом  $\sigma$ -электрона с  $C-H$  связи<sup>11</sup>, во всех остальных соединениях отщепляются  $\sigma$ -электроны  $C-C$  связи<sup>97</sup>. Если приведенная формула справедлива для более высоких членов ряда, то  $I_{pn \rightarrow \infty} = 9,06$  эв, что должно являться предельным наименьшим потенциалом ионизации для насыщенной неразветвленной углеводородной цепи.

Разветвленные парафины, как правило, имеют более низкие потенциалы ионизации, чем неразветвленные. Чем сильнее разветвлена цепь, т. е. чем плотнее упаковка молекулы, тем меньше потенциал ионизации. Это можно проследить на следующем примере <sup>16</sup>:



Однако это эмпирическое правило имеет исключение:



Такая аномалия, по мнению Прайса, вызвана тем, что неопентан из-за своей высокой симметрии образует весьма стабильную электронную конфигурацию около центрального атома углерода.

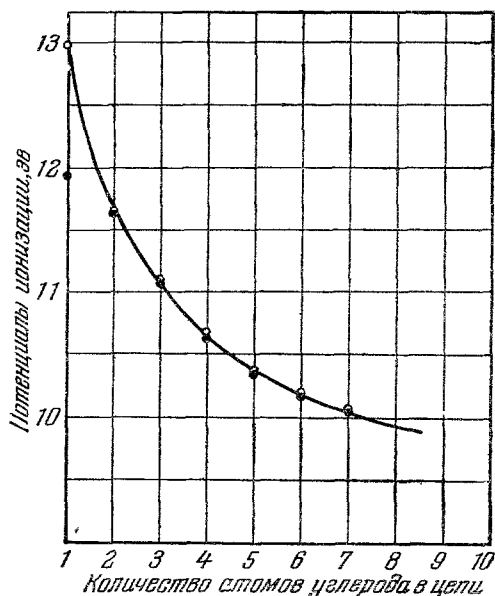


Рис. 9. Кривая зависимости значений потенциалов ионизации от количества атомов углерода в линейных углеводородах.

В случае ненасыщенных углеводородов первый потенциал ионизации обусловлен отрывом одного из  $\pi$ -электронов  $C = C$ -связи. Так же как и в случае насыщенных углеводородов, при увеличении длины цепи происходит регулярное уменьшение потенциала ионизации. Более подробное рассмотрение показывает, что уменьшение потенциала ионизации алкилпроизводных этилена в первом приближении обратно пропорционально квадрату расстояния от присоединенного атома углерода до ближайшего углеродного атома двойной связи. Для иллюстрации этого в табл. II приведены потенциалы ионизации алкилпроизводных этилена, их разности между соседними членами ряда, а также обратноквадратичные расстояния от второго атома углерода до конца цепи ( $1/l^2$ ) и разности потенциалов ионизации, рассчитанные по обратноквадратичному закону.

Таблица II

Соединение	Формула	$I_p$	$\Delta I_p$	$1/l^2$	$\Delta I_p$ , рассчи- танное
Этилен	$C=C$	10,51	0,78	1	0,74
Пропилен	$C=C-C$	9,73	0,15	0,25	0,16
1-Бутен	$C=C-C-C$	9,58	0,08	0,11	0,08
1-Пентен	$C=C-C-C-C$	9,50	0,04	0,06	0,05
1-Гексен	$C=C-C-C-C-C$	9,46			

В разветвленных предельных углеводородах потенциалы ионизации являются функцией «плотности упаковки» атомов углерода около двойной связи (табл. III).

Таблица III

Соединение	Формула	$I_p$	$\Delta I_p$
Этилен	$C=C$	10,51	0,78
Пропилен	$C=C-C$	9,73	0,60
2-Бутен	$C-C=C-C$	9,13	0,45
3-Метил-2-бутен	$C-C=C-C$ C	8,68	0,38
2,3-Диметил-2-бутен	$C-C=C-C$ C  C	8,30	

Уменьшение разности между потенциалами ионизации соседних членов приведенного ряда при увеличении «плотности упаковки» Прайса объясняет насыщением электронной плотности двойной  $C = C$ -связи.

Алкилпроизводные ацетилена имеют значения потенциалов ионизации примерно на 1 эв выше, чем соответствующие производные этилена, но характер их изменения одинаковый. Кривые изменения потенциалов ионизации этих классов соединений от структуры молекул приведены на рис. 10.

Алициклические соединения обычно имеют потенциалы ионизации ниже, чем соответствующие неразветвленные и даже разветвленные

углеводороды. Так, например, пропан — 11,08 эв, а циклопропан — 10,09 эв; *n*-гексан — 10,17 эв, а циклогексан — 9,88 эв.

Для выяснения природы уменьшения потенциалов ионизации в приведенных выше классах соединений Прайс подсчитал значения энергий стабилизации молекул и соответствующих им ионов, которые определялись следующим образом. Если взять ряд линейных насыщенных углеводородов, то замещение атома водорода в достаточно высоком члене ряда метильной группой должно увеличивать теплоту сгорания на 157,4 ккал/моль, как это показано в работе <sup>98</sup>. Эта величина может рассматриваться как вклад в теплоту сгорания молекулы при замещении атома водорода метильной группой при условии, что взаимодействие метильной группы с остальной частью молекулы мало. Разность между 157,4 ккал/моль и наблюдаемой на опыте теплотой сгорания в первом приближении является мерой взаимодействия данной метильной группы с остальной частью молекулы и называется энергией стабилизации  $S$  основного состояния молекулы:  $S = 157,4 -$

$$- [C(MX) - C(HX)] \text{ ккал/моль,}$$

где  $C(MX)$  — теплота сгорания молекулы, содержащей метильную группу,  $C(HX)$  — теплота сгорания незамещенной молекулы. Энергия стабилизации, вычисленная таким образом, представляет энергетическое смещение нормального уровня молекулы при замещении в ней одного атома водорода метильной группой. Энергия стабилизации иона  $S^+$  определяется как сумма энергий стабилизации молекулы и величины изменения потенциала ионизации при замещении:

$$S^+ = \Delta I_p + S.$$

В табл. IV приведены общие энергии стабилизации ненасыщенных углеводородов относительно этилена и энергии стабилизации соответствующих им ионов <sup>16</sup>. Здесь же приведены разности потенциалов ионизации.

Таблица IV

Энергии стабилизации алкилпроизводных этилена (ккал/моль)

Соединение	$S$	$\Delta I_p$	$S^+$	Соединение	$S$	$\Delta I_p$	$S^+$
Пропилен . . . . .	2,67	18,0	20,6	Цис-2-бутен . . . . .	4,00	31,9	35,9
1-Бутен . . . . .	2,28	21,4	23,7	Транс-бутен . . . . .	5,1	31,9	37,0
1-Пентен . . . . .	2,59	23,2	25,8	3-Метил-2-бутен . . . . .	7,9	41,2	50,2
1-Гексен . . . . .	2,60	24,2	26,8	2,3-Диметил-2-бутен . . . . .	8,7	51,0	59,8
Изо-бутен . . . . .	5,51	29,5	35,1				

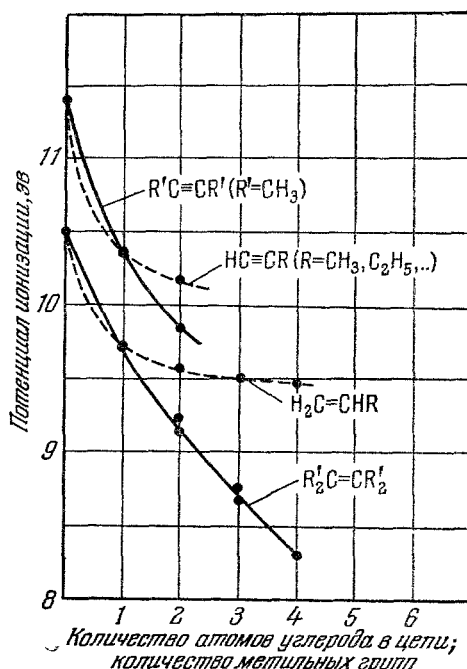


Рис. 10. Кривые зависимости значений потенциалов ионизации от структуры алкилпроизводных этилена и ацетилена.

Из табл. IV видно, что потенциалы ионизации меняются значительно больше, чем энергия стабилизации основного состояния молекулы, причем с понижением нормального уровня молекулы происходит уменьшение потенциала ионизации, что указывает на значительное понижение нормального уровня иона. Природа столь значительной стабилизации иона может быть объяснена поляризацией алкильных групп положительной дыркой в двойной связи, которая образуется при удалении одного из  $\pi$ -электронов. Величина этого эффекта, как видно из табл. IV, является функцией «плотности упаковки» алкильных групп около двойной связи. Довольно значительная стабилизация метилпроизводных этилена в основном состоянии, порядка нескольких *ккал/моль*, может быть объяснена поляризационными эффектами между электронодонорными метильными группами и  $\pi$ -электронами двойной связи.

Для насыщенных углеводородов энергии стабилизации основного состояния, подсчитанные таким же образом, пренебрежимо малы. Следовательно, здесь взаимодействие метильных групп с остальной частью молекулы незначительно.

В случае радикалов энергии стабилизации основного и ионизованного состояний близки к энергиям стабилизации соответствующих олефинов, что указывает на то, что взаимодействие неспаренного электрона с метильными группами того же порядка, как и в случае олефинов.

Качественное описание взаимного влияния различных функциональных групп в молекуле обычно производится в рамках индукционного эффекта и эффекта сопряжения <sup>100</sup>. В рамках этих эффектов уменьшение потенциалов ионизации алкилпроизводных этиленов можно рассматривать как положительное индукционное влияние алкильных групп на двойную связь этилена. Это влияние, незначительное для молекул в основном состоянии, увеличивается по мере возбуждения и достигает максимального значения для положительного иона. Более подробно действие этих эффектов будет рассмотрено ниже, на примере других классов соединений, для которых имеется более обширный экспериментальный материал.

Галоидные производные линейных предельных углеводородов. Величина индукционного эффекта при одной и той же электронодонорной группе пропорционально увеличивается при введении заместителей с большей электроотрицательностью. Для установления линейной зависимости между индукционным эффектом и величиной изменения потенциалов ионизации рассмотрим данные по галоидным производным линейных углеводородов. Потенциалы ионизации их приведены в табл. V по данным работы <sup>11</sup>.

Таблица V

<div style="text-align: center;">R</div> <div style="text-align: center;">Атом галоида</div>	Н	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>I<sub>p</sub></i> атома галоида 119	Электроотрицательность галоида относительно водорода 100
Cl	12,85	11,28	10,97	12,96	0,8
Br	11,62	10,53	10,24	11,84	0,6
I	10,38	9,54	9,33	10,44	0,3

В этих соединениях первый потенциал ионизации обусловлен отрывом одного из  $p$ -электронов атома галоида. Как и в случае алкилпроиз-

водных этилена здесь имеет место индукционное взаимодействие между атомом галоида и алкильной группой. Рассмотрение данных табл. V и рис. 11, где приведены кривые изменения потенциалов ионизации для этих соединений, показывает, что в случае хлора, который имеет наибольшие значения потенциала ионизации и электронного сродства, изменения потенциалов ионизации наибольшие, они уменьшаются для бром-производных и минимальны для йодпроизводных.

Более детальное рассмотрение показывает, что отношение разностей электроотрицательностей между алкильной группой и атомом галоида примерно равно отношению разностей потенциалов ионизации. Так, для хлористого метила отношение разностей электроотрицательностей между метильной группой и соответствующим галоидом равно 1,6, а отношение разностей потенциалов ионизации  $(I_{p-HCl} - I_{p-CH_3Cl}) / (I_{p-HBr} - I_{p-CH_3Br})$  равно 1,5. Если учесть, что электроотрицательности атомов и особенно групп атомов в настоящее время известны с точностью порядка 10—20%, то такое согласие является вполне удовлетворительным и показывает линейную зависимость между величиной индукционного эффекта и изменением потенциала ионизации молекулы при замещении в ней одного из атомов водорода. Эта зависимость может быть использована для оценки электроотрицательности различных функциональных групп в молекулах.

Соединения, содержащие карбонильную группу. Прайс и Уолш<sup>38, 97, 101</sup> спектроскопическим методом получили потенциалы ионизации некоторых простых альдегидов и кетонов и показали, что в этих соединениях при ионизации происходит отщепление одного из *p*-электронов кислорода карбонильной группы. Позднее методом фотоионизации исследовано большое количество кетонов, эфиров и некоторых их галоидных производных и получены с высокой точностью (0,01—0,03 эв) их адиабатические потенциалы ионизации<sup>11, 58, 102</sup>. Приведенные соединения являются удобными объектами для исследования закона изменения взаимных влияний функциональных групп в молекулах от расстояний между ними, так как отщепляемый электрон локализован в окрестности атома кислорода карбонильной группы, а его потенциал ионизации зависит от электронной плотности в окрестности этого атома.

В табл. VI приведены потенциалы ионизации ряда кетонов, расположенных в таком порядке, что каждый последующий член ряда можно рассматривать как метилзамещенный предыдущего. В этом ряду соединений наблюдается регулярное уменьшение потенциалов ионизации (рис. 12), которое может быть объяснено положительным индукционным эффектом (+I) алкильных групп на карбонильную группу. Более подробное рассмотрение показывает, что разности потенциалов ионизации

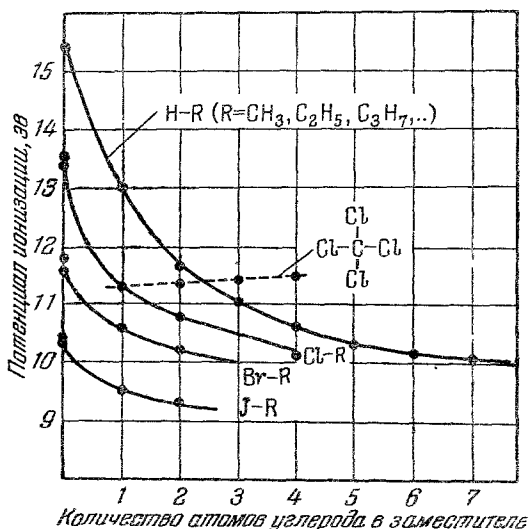


Рис. 11. Кривые зависимости значений потенциалов ионизации от структуры галоидных производных линейных предельных углеводородов.

Таблица VI

Потенциалы ионизации ряда кетонов (эв)

Соединение	Формула	Потенциал ионизации	Разность потенциалов ионизации
Формальдегид	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$10,90 \pm 0,03$	
Ацетальдегид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$10,20 \pm 0,03$	0,70
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$9,71 \pm 0,03$	0,51
Метилэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$9,54 \pm 0,03$	0,17
Метилпропилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$9,47 \pm 0,03$	0,07
Метил- <i>n</i> -бутилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$9,44 \pm 0,03$	0,03
Диэтилкетон	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$	$9,34 \pm 0,02$	—
Пинаколиин	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$9,18 \pm 0,03$	0,16
Этил-третбутил кетон	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$8,98 \pm 0,02$	0,20
Изопропил-третбутил кетон	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \end{array}$	$8,82 \pm 0,02$	0,16
Пивалон	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array}$	$8,65 \pm 0,03$	0,17

между соседними членами ряда, так же как и в случае алкилпроизводных этилена, подчиняются обратноквадратичному закону от расстояния между карбонильной группой и введенной метильной группой. Действительно, замещение атома водорода в формальдегиде группой  $\text{CH}_3$  приводит к уменьшению потенциала ионизации на 0,7 эв. Вторая группа  $\text{CH}_3$ , непосредственно присоединенная к карбонильному углероду, снижает потенциал ионизации еще на 0,5 эв. Если в диметилкетоне один из атомов водорода заменить группой  $\text{CH}_3$ , то она будет находиться уже на удвоенном расстоянии и понижение потенциала ионизации должно быть в четыре раза меньше, что и наблюдается на опыте. Аналогичное рассмотрение может быть продолжено на более высокие члены ряда. Это дает возможность для данного ряда кетонов написать приближенное соотношение

$$\Delta I_p \simeq \frac{\text{const}}{l_{n+1}^2},$$

где  $\Delta I_p$  — разность потенциалов ионизации между двумя соседними членами ряда;  $l_{n+1}$  — относительные расстояния между карбонильной

группой и атомом водорода, который замещается на метильную группу, причем образуется  $(n + 1)$  член ряда.

Если считать, что изменения потенциалов ионизации в приведенном ряду кетонов являются линейной функцией индукционного эффекта, то отсюда следует, что индукционное взаимодействие уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния между метильной и карбонильной группами.

Рассмотрение потенциалов ионизации более сложных разветвленных кетонов, которые приведены во второй половине таблицы, показывает, что обратноквадратичная зависимость разности потенциалов от расстояния с хорошей точностью подчиняется правилу аддитивности. Действительно, пинаколин можно рассматривать как ацетон, в котором три атома водорода замещены метильными группами. Замещение атома водорода одной метильной группой в ацетоне приводит к уменьшению потенциала ионизации на 0,17 эв. Значит, потенциал ионизации пинаколина должен быть на 0,51 эв меньше потенциала ионизации ацетона, т. е. 9,20 эв; на опыте имеем  $9,18 \pm 0,03$  эв. Аналогичное рассмотрение пивалона, который можно рассматривать как ацетон, где все шесть атомов водорода замещены метильными группами, приводит нас к потенциалу ионизации 8,69 эв; на опыте имеем  $8,65 \pm 0,03$  эв.

Некоторые отклонения в потенциалах ионизации от приведенных закономерностей для первых членов ряда, когда метильные группы непосредственно соединены с карбонильным углеродом, могут быть объяснены некоторым вкладом других типов взаимодействия.

Приведенные закономерности справедливы не только для кетонов, где имеет место только положительный индукционный эффект, но и для их галогидных производных, где имеет место отрицательный индукционный эффект ( $-I$ ), который приводит к повышению ионизационного потенциала  $p$ -электронов карбонильного кислорода. Действительно, потенциал ионизации хлорацетона  $9,91 \pm 0,03$  и дихлорацетона  $10,12 \pm 0,03$ , измеренные в работе <sup>102</sup>, соответственно на 0,20 и 0,41 эв выше потенциала ионизации ацетона, равного 9,71 эв.

Для иллюстрации обсужденных закономерностей на рис. 12 приведены кривые зависимости потенциалов ионизации от количества и положения замещающих  $\text{CH}_3$ -групп.

Рассмотрение первых потенциалов ионизации сложных эфиров, полученных методом фотоионизации <sup>103</sup>, показывает, что в этих соединениях

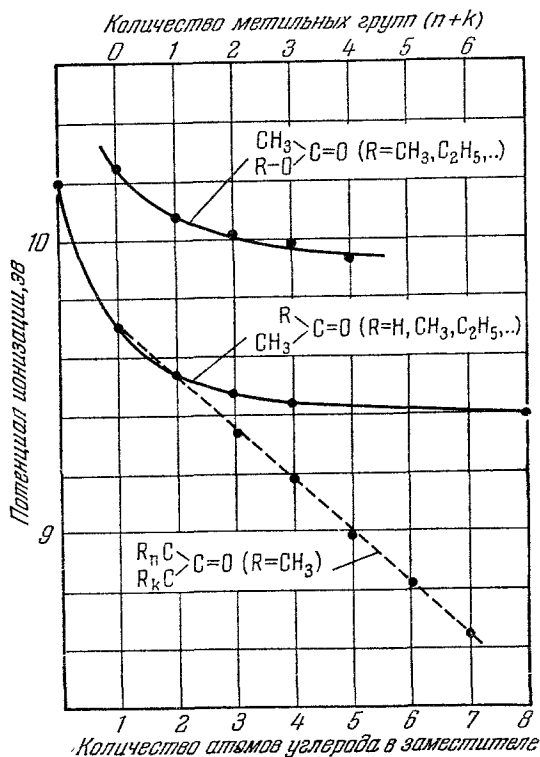


Рис. 12. Кривые зависимости значений потенциалов ионизации от структуры кетонов и эфиров органических кислот.

приведенные выше закономерности также хорошо выполняются. Потенциалы ионизации сложных эфиров выше, чем потенциалы ионизации соответствующих кетонов, что указывает на понижение электронной плотности в окрестности атома кислорода карбонильной группы за счет отрицательного индукционного эффекта кислорода эфирной группы. Сравнение потенциалов ионизации ряда эфиров с последовательно удлиняющейся алкильной цепочкой в эфирной группе с соответствующими кетонами, приведенное в табл. VII, показывает, что с точностью до погрешности эксперимента 0,02—0,03 эв разница в потенциалах ионизации

Таблица VII  
Потенциалы ионизации эфиров и кетонов (эв)

Соединение	Формула	$I_p$ эфира	$I_p$ кетона	Разность ( $\Delta I_p$ )
Этилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$10,08 \pm 0,02$	9,54	0,54
<i>n</i> -Пропилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$10,02 \pm 0,02$	9,47	0,55
<i>n</i> -Бутилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$10,00 \pm 0,03$	9,44	0,56
Изобутилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,94 \pm 0,03$	9,36	0,58
<i>n</i> -Пентилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_5\text{H}_{11}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,92 \pm 0,02$	9,40	0,52
Метил- <i>n</i> -бутират	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,87 \pm 0,02$	9,44	0,43
Этил- <i>n</i> -пентират	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,67 \pm 0,03$	9,19	0,48
<i>n</i> -Бутил- <i>n</i> -бутират	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,57 \pm 0,03$	9,10	0,47

равна 0,55 эв, что, безусловно, свидетельствует о высокой аддитивности индукционных эффектов, направленных в противоположные стороны. При удлинении алкильной группы, непосредственно присоединенной к карбонильному кислороду, эта разница порядка 0,45 эв. Такая неэквивалентность различных алкильных групп может быть вызвана ослаблением индукционного эффекта цепочкой сопряженных связей — O — C = O или пространственным фактором. Так же как и в кетонах, аддитивность различных индукционных эффектов сохраняется и для галоидных производных эфиров. Для иллюстрации этого в табл. VIII приведены потенциалы ионизации некоторых хлор- и бромпроизводных эфиров.

Установленные закономерности изменения потенциалов ионизации кетонов, сложных эфиров и их галоидных производных могут успешно использоваться для оценки первых адиабатических потенциалов ионизации с точностью не хуже 0,05—0,1 эв.



Таблица VIII

Потенциалы ионизации эфиров и их галоидных производных (эв)

Соединение	Формула	$I_p$ галоидпроизводных эфира	$I_p$ эфира	Разность ( $\Delta I_p$ )
Метилловый эфир монохлоруксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	$10,35 \pm 0,03$	10,25	0,10
Метилловый эфир дихлоруксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{CH} \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	$10,44 \pm 0,03$	10,25	0,19
Этиловый эфир монохлоруксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	$10,20 \pm 0,03$	10,08	0,12
Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	$10,44 \pm 0,03$	10,08	0,36
Этиловый эфир монобромуксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{BrCH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$	$10,13 \pm 0,03$	10,08	0,05

Алкилпроизводные бензола. Первые потенциалы ионизации одно- и двухалкилпроизводных бензола были измерены Прайсом и его сотрудниками<sup>104-109</sup> с точностью до 0,01—0,005 эв, так как в этих соединениях были обнаружены резкие полосы поглощения, укладывающиеся в серии Ридберга. Ими было показано, что в этих соединениях первые потенциалы ионизации обусловлены вырыванием одного из  $\pi$ -электронов бензольного кольца. Уменьшение величины потенциала ионизации бензола при замещении в нем одного или нескольких атомов водорода алкильными группами Прайс объясняет электронодонорным характером алкильных групп, что способствует увеличению электронной плотности в бензольном кольце. Данная точка зрения согласуется с величинами и направлениями дипольных моментов алкилпроизводных бензола. Кроме того, он считает, что величина уменьшения потенциала ионизации в значительной мере зависит от взаимодействия алкильных групп с положительной дыркой бензольного кольца, образующейся при ионизации одного из  $\pi$ -электронов.

С целью дальнейшего изучения влияния алкильных групп на величину энергии ионизации в ряде работ<sup>11, 16, 58</sup> были измерены потенциалы ионизации многих алкилпроизводных бензола методом фотоионизации. Результаты этих работ собраны в сводной таблице. Кроме того, на рис. 13 приведена зависимость величины изменения потенциалов ионизации от количества замещенных атомов водорода в бензольном кольце метильными группами. Рассмотрение этих данных показывает, что с увеличением количества заместителей происходит регулярное уменьшение потенциалов ионизации, причем разность потенциалов ионизации между соседними членами ряда постепенно уменьшается при переходе к более высоким членам ряда. Так, между пентаметилбензолом и гексаметилбензолом она составляет всего 0,07 эв, в то время как при замещении первого атома водорода происходит уменьшение потенциала ионизации на 0,43 эв. Постепенное уменьшение разности между соседними членами ряда, видимо,

происходит за счет уменьшения эффективного заряда положительной дырки при переходе к более высоким членам ряда.

Выше указывалось, что изменение энергии основного состояния молекулы и соответствующего иона можно проследить по энергиям стабилизации. Для этой цели в табл. IX приведены энергии стабилизации

Таблица IX

Энергии стабилизации метилпроизводных бензола  
(ккал/моль) и их ионов относительно бензола,  
пересчитанных к одной метильной группе

Соединение	$S_{CH_3}$	$S_{CH_3}^+$	$S_{n+1}^+ - S_n^+$	Соединение	$S_{CH_3}$	$S_{CH_3}^+$	$S_{n+1}^+ - S_n^+$
Толуол . . . . .	2,9	12,6	12,6	Мезитилен . . . .	2,9	9,4	6,8
<i>m</i> -Ксилол . . . . .	2,67	10,6	8,6	Дурол . . . . .	2,8	9,5	9,8
<i>o</i> -Ксилол . . . . .	2,88	10,8	8,9	Пентаметилбензол	2,8	8,8	6,1
<i>p</i> -Ксилол . . . . .	2,8	12,0	11,4	Гексаметилбензол	2,8	8,2	5,1

молекул и соответствующих ионов относительно бензола. Данные в третьем и четвертом столбцах для удобства рассмотрения приведены к одной метильной группе, т. е. они представляют вклад в энергию стабилизации всей молекулы, вносимой каждой метильной группой. Для первых членов

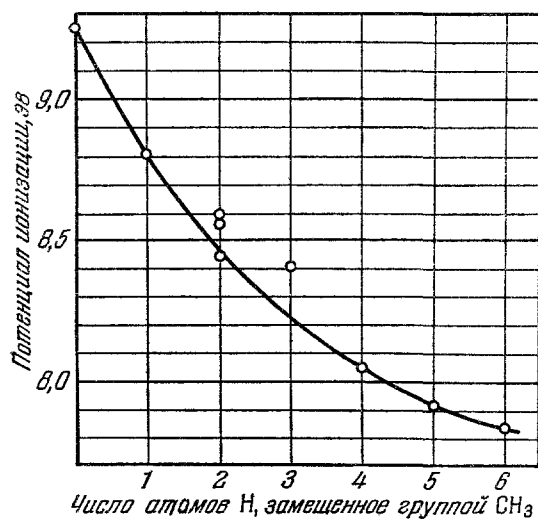


Рис. 13. Кривая зависимости значений потенциалов ионизации от структуры метилпроизводных бензола.

ряда до мезитилена энергии стабилизации молекул  $S_{CH_3}$  взяты из работы Прайса и др.<sup>16</sup> Для более высоких членов ряда в литературе надежных термодимических данных пока нет. Основываясь на неизменном вкладе каждой метильной группы в энергию стабилизации первых членов ряда, мы предположили для дурола, пентаметилбензола и гексаметилбензола вклад равным 2,8 ккал/моль и подсчитали энергии стабилизации соответствующих ионов  $S_{CH_3}^+$  из адиабатических потенциалов ионизации.

Из рассмотрения этих данных следует, что вклад метильных групп в энергию стабилизации молекулы в 3—4 раза меньше, чем в со-

ответствующем ионе и практически не меняется, в то время как в ионе он заметно уменьшается для более высоких членов ряда.

**Ароматические амины.** Ароматические амины имеют очень диффузные спектры поглощения, поэтому точные значения их адиабатических потенциалов ионизации могли быть определены только фотоионизационным методом<sup>11, 58, 110</sup>. Относительно механизма ионизации ароматических аминов существует две точки зрения. По одной из них процесс ионизации в области первого потенциала ионизации связывается с выры-

ванием одного из  $\pi$ -электронов бензольного кольца <sup>58, 110</sup>. Ряд авторов придерживается другой точки зрения, по которой ионизация обусловлена отщеплением одного из неспаренных электронов атома азота <sup>111-114</sup>.

Кривые выхода фотоионизации ароматических аминов, полученные в работах <sup>58, 110</sup>, значительно отличаются от аналогичных кривых для других классов соединений. Уже указывалось для анилина (см. рис. 7), что вблизи порога ионизации выход ионизации очень мал и постепенно растет с увеличением энергии ионизирующих фотонов. Такой же характер кривых сохраняется для других ароматических соединений, содержащих аминогруппу. Так как это указывает на значительные изменения межатомных расстояний в молекулах ароматических аминов при их ионизации, что скорее может быть вызвано отщеплением одного из электронов, участвующего в валентной связи, то можно было предположить, что при ионизации происходит вырывание одного из  $\pi$ -электронов бензольного кольца. В подтверждение этой точки зрения в работе <sup>116</sup> были рассмотрены характеристики изменения различных физических констант ряда ароматических соединений (положения первых и вторых полос поглощения  $\lambda_1, \lambda_2$ ; разностей дипольных моментов  $\Delta\mu$  и экзальтации молекулярной рефракции для D-линии натрия EMRD) как функций от потенциала ионизации. Эти данные приведены в табл. X и на рис. 14.

Таблица X

Некоторые физические константы производных бензола

Соединение	$\lambda_1,$ Å/эв	$\lambda_2,$ Å/эв	$\lambda_3,$ Å/эв	$\Delta\mu$	EMRD	$I_p, эв$
Бензол	2550 4,85	2020 6,15	1820 6,80	0 0,35	0,13	9,25
Толуол	2620 4,75	2050 6,05	1870 6,63	0,35	0,16	8,82
o-Ксилол	2610 4,75				0,42	8,56
m-Ксилол	2660 4,65				0,31	8,59
p-Ксилол	2660 4,65				0,74	8,44
Мезитилен	2660 4,65				0,55	8,41
Фенол	2700 4,60	2130 5,83		0,7	0,26	8,52
Анилин	2850 4,35	2330 5,35	2000 6,20	0,9	0,86	7,69
m-Толуидин					1,13	7,50
Метиланилин	2880 4,30	2380 5,20	2000 6,20		1,16	7,35
Диметиланилин	2970 4,17	2500 4,96	2000 6,20	1,5	1,58	7,14

Между потенциалами ионизации и положениями первых полос поглощения различных производных бензола имеется почти линейная зависимость, что указывает на то, что ионизация и поглощение обусловлены



которая является объяснением окраски ионов органических аминов в теории цветности<sup>137</sup>.

Отметим, что уменьшение потенциалов ионизации в приведенном ряду соединений не может объясняться простым подъемом основного уровня молекулы, как это полагает Шайбе<sup>115</sup>, который считает, что в красителях уменьшение потенциала ионизации обусловлено только изменением расстояния между основным и первым возбужденным уровнями. Доказательством этого является уменьшение энергетического интервала между первым и вторым возбужденными уровнями, что указывает на большее схождение электронных полос, а следовательно, на понижение основных уровней соответствующих молекулярных ионов.

Галоидные производные этилена и бензола. В работе Прайса и его сотрудников<sup>116</sup> подробно рассмотрено действие галоидных заместителей на электронные спектры и ионизационные потенциалы этиленов и ароматических соединений. На основании точных значений потенциалов ионизации, полученных ранее и в этой работе, показано, что действие заместителей на потенциалы ионизации в общих чертах обусловлено индукционным эффектом, который действует главным образом на изменение связи электронов в основном состоянии молекулы и эффектом резонансной стабилизации, который возникает в результате взаимодействия положительной дырки иона с внешними электронами заместителя. Особое внимание уделено рассмотрению фторпроизводных соединений, так как в них эффекты имеют наибольшую величину и противоположные знаки.

Индукционный эффект атомов фтора увеличивает первый потенциал ионизации ряда соединений на несколько эв. Так, например, потенциал ионизации метана 12,99 эв, а перфторметана 17,8 эв. Такое большое увеличение потенциалов ионизации при фторировании наблюдается и для других непланарных соединений, где индукционное взаимодействие является доминирующим. Например, потенциал ионизации аммиака 10,154 эв, а для  $\text{NF}_3$  равен 13,2 эв. В последнем случае имеет место отрицательный индукционный эффект атомов фтора на  $p$ -электроны азота, не участвующие в химической связи. При удалении атома фтора от хромофорной группы индукционный эффект значительно ослабевает: так, потенциал ионизации йодистого метила равен — 9,54 эв, а  $\text{F}_3\text{CI}$  — 10,4 эв. Аналогичное явление наблюдается в  $\text{CH}_3\text{Br}$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$ , которые имеют потенциалы ионизации 10,45 и 11,78 эв соответственно, а также в толуоле — 8,82 эв и  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -трифтортолуоле — 9,68 эв. При уменьшении числа атомов фтора эффект делается пропорционально меньше, так как  $\alpha$ -фтортолуол и  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифтортолуол имеют потенциалы ионизации 9,12 и 9,45 эв соответственно.

В других случаях фторирование почти не изменяет потенциала ионизации или, наоборот, уменьшает его. Например, потенциал ионизации метильного радикала (9,84 эв) при полном фторировании уменьшается до 9,5 эв. Радикал  $\text{CF}_3$  является планарным. В нем имеет место значительное перекрытие орбиталей внешних электронов фтора и углерода. Поэтому уменьшение потенциала ионизации  $\text{CH}_3$  при фторировании Прайсом<sup>116</sup> было объяснено эффектом резонансной стабилизации иона, который имеет знак, противоположный индукционному эффекту, и перекрывает его. Более подробно это явление было рассмотрено на галоидных производных этилена. Было показано, что последовательное фторирование этилена ведет к небольшому уменьшению потенциала ионизации электронов двойной связи от 10,51 эв для этилена до 10, 12 эв для тетрафторэтилена (рис. 15). Здесь снова имеет место почти полный баланс двух противоположных эффектов. Более быстрое уменьшение потенциалов ионизации было установлено у хлор- и бромзамещенных этиленов, которое было объяснено

доминирующей ролью эффекта резонансной стабилизации иона над индукционным эффектом.

В противоположность этилену, фторирование бензола ведет к увеличению потенциалов ионизации электронов кольца, за исключением монофторбензола и *n*-дифторбензола, потенциалы ионизации которых на 0,05 и 0,10 эв меньше потенциала ионизации бензола. На рис. 16 представлена кривая изменения потенциалов ионизации фторпроизводных

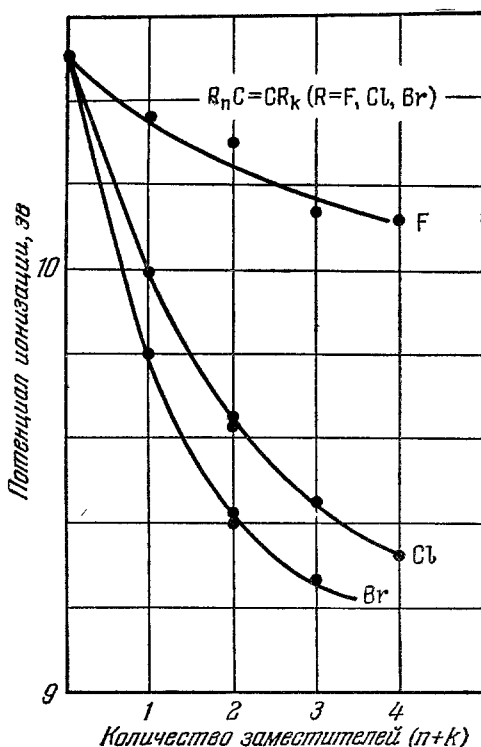


Рис. 15. Зависимости значений потенциалов ионизации от структуры галоидных производных этилена.

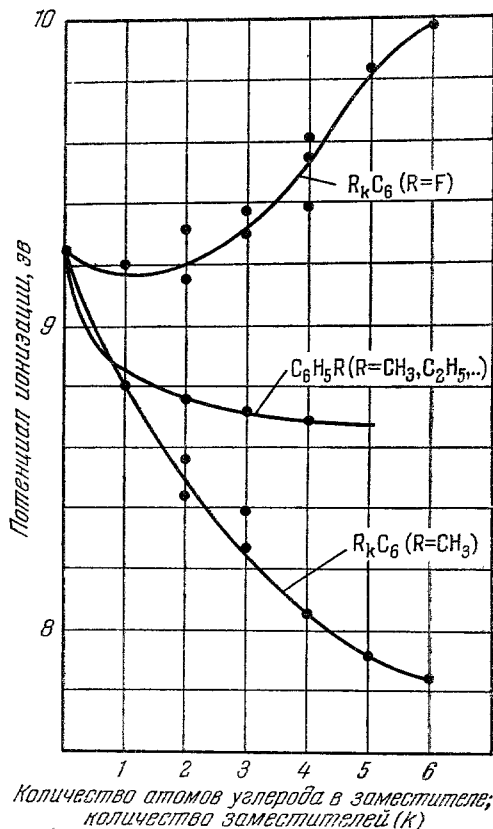


Рис. 16. Зависимости потенциалов ионизации от структуры различных производных бензола.

бензола в зависимости от количества замещенных атомов водорода. В отличие от этилена, здесь также установлены значительные изменения потенциалов ионизации от положения заместителей. Эти явления Прайсом были объяснены природой орбиталей внешних  $(\pi_2)^2$ - и  $(\pi_3)^2$ -электронов, которые отличны от орбиталей этилена. Узловые плоскости орбиталей бензола перпендикулярны к плоскости кольца и проходят через противоположные углеродные атомы или через середины противоположных C — C-связей (рис. 17). В случае монофтор- и *n*-дифторбензола атомы фтора локализованы в оптимальных положениях для перекрытия их *p*-электронов с  $\pi$ -орбиталями кольца (рис. 17, а). Это приводит к максимальным взаимодействиям, причем сопряжение несколько превышает индукцию.

Для заместителей в ортоположении узловая плоскость проходит через первый и четвертый атомы, если заместители в положении 2, 3 или 5, 6

(рис. 17, б). В этом случае перекрытия волновых функций меньше и следует ожидать меньших эффектов. Но так как эффекты сопряжения зависят от перекрытия сильнее, чем индукционный эффект, величина которого примерно обратно пропорциональна квадрату расстояния до «центра

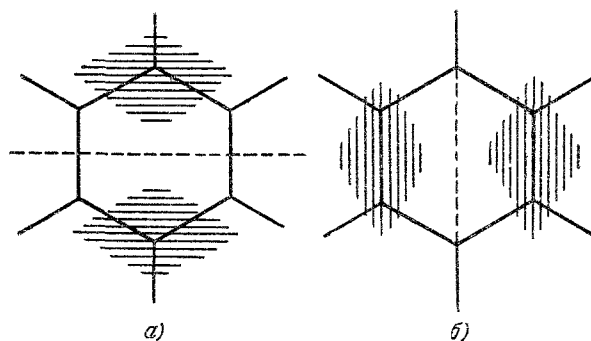


Рис. 17. Орбитали бензола.

тяжести»  $\pi$ -электронов, последний может оказаться больше, что и является причиной более высокого потенциала ионизации *о*-дифторбензола (9,31 эв) по сравнению с самим бензолом.

Наличие разделяющей узловой плоскости при паразамещении почти полностью исключает взаимное влияние заместителей, и, как видно из табл. XI, эффекты отдельных заместителей аддитивно складываются.

Таблица XI

Аддитивность изменения потенциалов ионизации при паразамещении  
(Разности потенциалов ионизации приведены относительно  $I_p=9,24$  эв бензола.)

X	Y	$C_6H_5X$	$n-C_6H_4X_2$	$C_6H_5Y$	$n-C_6H_4XY$
F	$\Delta$ F	9,20 -0,04	9,15 -0,09		
CH <sub>3</sub>	$\Delta$ CH <sub>3</sub>	8,82 -0,42	8,45 -0,79		
Cl	$\Delta$ Cl	9,07 -0,14	8,93 -0,31		
F	$\Delta$ CH <sub>3</sub>	9,20 -0,04	—	8,82 -0,42	8,78 -0,46
Cl	$\Delta$ CH <sub>3</sub>	9,07 -0,14	—	8,82 -0,42	8,69 -0,55
Br	$\Delta$ CH <sub>3</sub>	8,98 -0,26	—	8,82 -0,42	8,67 -0,57
J	$\Delta$ CH <sub>3</sub>	8,73 -0,51	—	8,82 -0,42	8,50 -0,74
F	$\Delta$ CF <sub>3</sub>	9,20 -0,04	—	9,68 0,44	9,69 0,45
F	$\Delta$ NH <sub>2</sub>	9,20 -0,04	— -1,54	7,70 -1,54	7,82 -1,42

Аналогичное явление наблюдается для *o*-дифторбензола, потенциал ионизации которого на 0,06 эв выше, чем в бензоле, и 1-, 2-, 4-, 5-тетрафторбензола, потенциал ионизации которого выше бензола на 0,14 эв. Для любого другого тетрафторизомера потенциал ионизации должен быть больше,

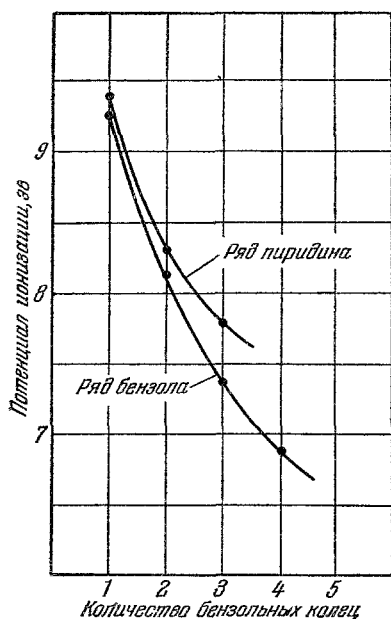


Рис. 18. Зависимости значений потенциалов ионизации от количества колец в конденсированных ароматических соединениях.

потенциалом ионизации анилина (7,70 эв) и толуола (8,82 эв) относительно бензола (9,25 эв).

Потенциалы ионизации других классов соединений менее изучены. Однако те данные, которые имеются, также показывают регулярные изменения, которые могут быть объяснены аналогичным образом. Так, очень низкие значения потенциалов ионизации конденсированных ароматических углеводородов (рис. 18) могут быть обусловлены увеличением протяженности системы сопряженных связей.

## 8. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Перемещение полос поглощения очень сильно зависит от локализации возбужденных орбиталей относительно молекулярного остова, и оценка факторов, влияющих на энергию возбужденного состояния, является трудной задачей <sup>116</sup>. В большинстве случаев уменьшению потенциалов ионизации в хромологических рядах соответствует смещение полос поглощения в длинноволновую часть спектра. Последнее может интерпретироваться по аналогии с потенциалами ионизации как результат более сильной стабилизации возбужденных состояний по сравнению с основным состоянием. Как и ранее, под энергией стабилизации понимается понижение соответствующего уровня при введении заместителей вследствие взаимодействия электронов заместителя и хромофорной группы.

так как один из атомов фтора должен быть в узловой плоскости и, следовательно, его эффект сопряжения будет отсутствовать, хотя ослабленное индукционное взаимодействие останется. Действительно, 1-, 2-, 3-, 4- и 1-, 2-, 3-, 5-изомеры имеют большие значения потенциалов ионизации: 9,61 и 9,55 эв соответственно. По той же причине следует ожидать более высоких потенциалов ионизации в пентафторбензоле (9,85 эв) и гексафторбензоле (9,97 эв).

В табл. XI, взятой из работы <sup>116</sup>, приведены потенциалы ионизации одно- и двузамещенных (в параположении) бензолов. Даже в случае различных заместителей правило аддитивного сложения действия заместителей (в параположениях) на ионизационные потенциалы выполняется достаточно хорошо и, как правило, ошибка не превышает погрешности эксперимента (0,01—0,02 эв). Заметные расхождения наблюдались только в *n*-фторанилине и *n*-йодтолуоле. Это в общих чертах было объяснено пропорциональным увеличением индукционного эффекта на электроны в основном состоянии, обусловленное значительно более низким



Казалось бы, для близких ультрафиолетовых полос поглощения, где изменения возбужденных орбиталей по сравнению с расстояниями между заместителем и хромофорной группой незначительны, действие индукционного эффекта в первом приближении должно оставаться одинаковым как для основного, так и для возбужденного состояний. Другими словами, индукционный эффект не должен вносить большого вклада в перемещения полос при введении в молекулу различных заместителей. Однако поляризация хромофорной группы в возбужденном состоянии имеет большую величину, так как связь возбужденного электрона с остовом молекулы ослабляется. Это приводит к более сильным поляризационным взаимодействиям между заместителем и хромофорной группой, а следовательно, и большему опусканию возбужденного уровня, чем нормального при введении заместителей.

Степень стабилизации изменяется в соответствии с изменением степени возбуждения от малых значений стабилизации для низких уровней до больших величин в случае высоких уровней возбуждения; предельная величина соответствует иону. Так, например, значения стабилизации основного состояния толуола, его возбужденных состояний, соответствующих полосам поглощения 2700 и 1850 Å и иона толуола относительно соответствующих уровней бензола приблизительно равны <sup>117</sup> 0,30, 3,2, 7,0 и 12,3 ккал/моль. Аналогичные явления, наблюдаемые в предельных углеводородах, алкилпроизводных этиленах и других классах соединений могут объясняться таким же образом.

Как и следует ожидать, длинноволновые смещения полос становятся более значительными, если введенный заместитель дает с исходной молекулой сопряженную систему, так как в этом случае эффекты стабилизации возбужденных состояний из-за большой подвижности  $\pi$ -электронов значительно увеличиваются. Это наглядно иллюстрируется в табл. XII <sup>118</sup>, где приведены первые полосы поглощения и ионизационные потенциалы некоторых классов ароматических соединений.

В случае присоединения к хромофорной группе атома или группы атомов, обладающих большим электронным сродством и образующих с хромофорной группой сопряженную систему, изменения потенциалов ионизации и перемещения полос поглощения могут иметь различные знаки. Например, потенциалы ионизации бензофенона (9,45 эв), ацетофенона (9,65 эв) и бензальдегида (9,60 эв) на 0,2—0,4 эв выше, чем бензола (9,25 эв), но первые полосы поглощения на 600—700 Å сдвинуты в длинноволновую часть спектра по сравнению с первой полосой поглощения в бензоле. Возможно, в этих соединениях первые полосы обусловлены переходами  $p$ -электронов кислорода на  $\pi$  орбиты бензольного кольца; но и вторые полосы поглощения также значительно сдвинуты в красную сторону спектра. При последовательном фторировании этилена, как отмечалось выше, происходит постепенное небольшое уменьшение потенциалов ионизации, однако полосы поглощения в начале испытывают небольшие длинноволновые перемещения, а затем наблюдаются значительные коротковолновые смещения для трехфтористого и четырехфтористого этилена.

Такие аномальные изменения потенциалов ионизации и положений полос поглощения были объяснены Прайсом <sup>116</sup> действием противоположно направленных отрицательного индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Из-за различной локализации нижних и верхних возбужденных орбит и различного ослабления этих эффектов в пространстве стабилизация нижних возбужденных уровней относительно нормального состояния молекулы может быть выше, чем верхних возбужденных орбит, включая ион.

Одинаковые эффекты, приводящие к изменению потенциалов ионизации в хромотологических рядах и смещению полос поглощения, наводят

Таблица XII

Полосы поглощения и потенциалы ионизации некоторых классов ароматических соединений

Соединение	$\lambda_1$ , Å/эв	$\lambda_2$ , Å/эв	$\lambda_3$ , Å/эв	$I_p$	$I_p - \lambda_1$	$I_p - \lambda_2$	$I_p - \lambda_3$
Бензол	2550 4,9	1980 6,25	1800 6,9	9,24	4,3	3,0	2,3
Нафталин	3140 4,0	2750 4,5	2200 5,65	8,14	4,15	3,65	2,5
Антрацен	3800 3,26	—	2500 5,0	7,38	4,1	—	2,4
Нафтацен	4800 2,6	—	—	6,88	4,3	—	—
Пиридин	2500 5,0	1900 6,4	—	9,40	4,4	3,0	—
Хинолин	3110 4,0	2750 4,5	—	8,30	4,3	3,8	—
Акридин	3470 3,55	2520 4,9	—	7,78	4,23	2,9	—
Хинон	4200 3,36	3000 4,7	2500 5,65	9,68	6,3	5,0	4,0
Антрахинон	4400 3,2	3230 4,4	—	9,34	6,1	5,0	—
$\alpha$ -Нафтиламин	3200 3,9	2400 5,2	—	7,30	3,4	2,1	—
$\beta$ -Нафтиламин	3400 3,7	2800 4,4	2200 5,7	7,25	3,55	2,85	1,55
Бензальдегид	3280 3,8	2800 4,45	2440 5,1	9,60	5,8	5,15	4,5
Ацетофенон	3190 3,9	2780 4,45	2440 5,1	9,65	5,75	5,2	4,55
Бензофенон	3300 3,75	—	2520 4,9	9,45	5,7	—	4,55

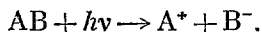
на мысль, что, возможно, имеют место количественные зависимости между потенциалами ионизации и положениями полос поглощения. Данные табл. XII показывают, что в пределах одного класса соединений разности между потенциалами ионизации и соответствующими полосами поглощения с точностью до 0,1—0,2 эв остаются постоянными. Эта эмпирическая закономерность, с известной осторожностью, может быть использована для оценки адиабатических потенциалов ионизации по положению первых полос поглощения для более высоких членов ряда, если потенциалы ионизации первых членов того же ряда надежно определены. Однако, как следует из приведенных данных,  $I_p - \lambda_i$  значительно отличаются для различных классов соединений в пределах до двух эв. Так, для ряда линейных полициклических углеводородов от бензола до нафтацена эта разность равна 4,1—4,3 эв, а для хинона и антрахинона 6,1—6,3 эв.

## 9. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

При изучении фотоионизации молекулярных газов и паров с целью получения надежных значений первых потенциалов ионизации молекул предполагалось, что имеет место только процесс элементарной ионизации по схеме  $AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e$ , а процессы диссоциативной фотоионизации отсутствуют или требуют более высокой энергии квантов. Такая точка зрения в большинстве случаев оправдывалась как общими энергетическими соображениями, основанными на знании величин потенциалов ионизации радикалов и энергий связей в молекулах, так и экспериментальными данными масс-спектрометрических исследований ионизации, проводимых методом электронного удара. Исключения составляют молекулы, содержащие атомы или группы атомов, обладающие большим сродством к электрону.

Для прямого подтверждения этих соображений, а также изучения процессов диссоциативной фотоионизации в области ионизационного континуума с целью получения количественных данных по потенциалам появления и сечениям, необходимо проведение анализа получающихся продуктов. Масс-спектрометрические методы анализа являются наиболее подходящими для этой цели, так как они обладают высокой чувствительностью и легко могут быть соединены с фотоионизационной техникой.

Для идентификации продуктов фотоионизации молекул масс-спектрометрический анализ впервые был применен в 1932 г. Терениным и Поповым<sup>120</sup>, которые установили распад двухатомных молекул на ионы по следующей схеме:



В последние годы на основе успешного развития методов исследования фотоионизации представилась возможность создания масс-спектрометров, в которых вместо генерации ионов электронным ударом используется фотоионизация.

Начиная с 1956 г. в литературе появилось несколько работ по исследованию фотоионизации с применением масс-спектрометрической техники. Ряд авторов<sup>6, 7, 44, 121, 122</sup> независимо друг от друга доложили о масс-спектрометрическом анализе компонент ионов, получаемых бомбардировкой фотонами при использовании неразложенного излучения. В этих работах было показано, что в области энергий фотонов до 11,7 эв в большинстве случаев основным процессом фотоионизации является элементарная ионизация. Осколочные ионы или совсем отсутствовали, или их выход был совсем малым. В этих первых работах были получены достаточно большие ионные токи на коллекторе масс-спектрометра, что позволило заменить неразложенный свет монохроматическим для детального исследования элементарных процессов взаимодействия фотонов большой энергии с газами и парами. В работе<sup>7</sup> также была показана возможность идентификации продуктов обычной фотодиссоциации на нейтральные осколки при одновременном облучении ионизационной камеры масс-спектрометра скрещенными пучками фотонов и электронов. Фотонный пучок производил фотодиссоциацию в исследуемом паре, а электроны малой энергии ионизовали образующиеся радикалы.

В последние годы выполнен ряд работ<sup>42, 46, 57, 59, 123, 94, 125</sup> по изучению фотоионизационных процессов, в которых успешно применена комбинация вакуумного монохроматора с масс-спектрометром. Использование этой техники позволило не только получать информацию о типах возникающих ионов, их потенциалах появления и спектральных зависимостях эффективности фотоионизации, но в ряде случаев и вычислять

такие важные энергетические характеристики, как энергия диссоциации связей в молекулах и образующихся ионах, теплоты образования ионов и радикалов и потенциалы ионизации радикалов.

Первое исследование такого рода в области энергии фотонов до 11,7 эв было выполнено Инграмом и его сотрудниками<sup>42, 44</sup>. В этих работах были исследованы этиламин, формальдегид, ацетон, метил-этилкетон, этиламин, пропиламин, пропиловый спирт, окись азота и были получены вертикальные и адиабатические потенциалы ионизации, а также идентифицированы осколочные ионы и определены потенциалы их появления и спектральные кривые эффективности ионизации. Полученные результаты удовлетворительно согласовались с ранее полученными данными методом фотоионизации и спектроскопически.

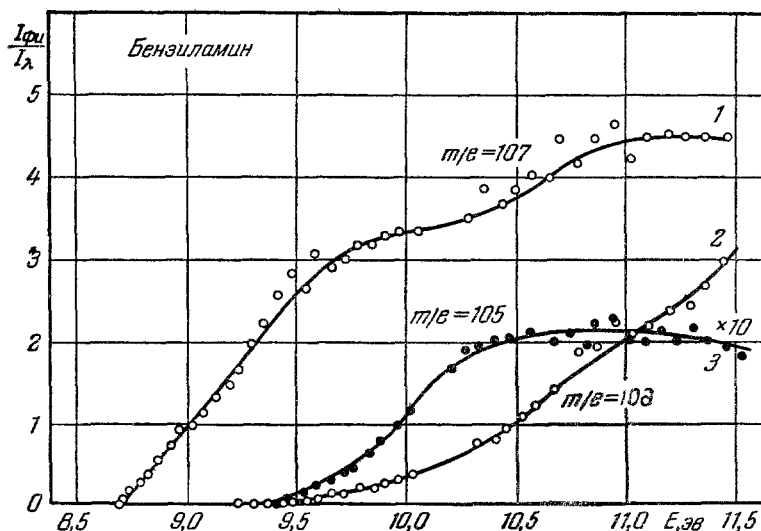


Рис. 19. Кривые спектральной зависимости эффективности фотоионизации бензиламина.

1 — Молекулярный ион, 2 — ион без одного атома водорода; 3 — ион без двух атомов водорода.

Следующая работа этой группы<sup>57</sup> была посвящена изучению эффективности фотоионизации брома, йода, йодистого водорода и йодистого метила. В этой работе было найдено, что в случае  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  процессы типа  $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$  требуют меньшей энергии, чем процесс элементарной ионизации. Также было показано, что образование пары ионов является предйонизационным процессом и сформулирован критерий установления процессов предйонизации по кривой эффективности фотоионизации.

Вейслер с группой сотрудников<sup>46</sup> расширил область энергии ионизирующих фотонов до 30 эв и получили аналогичные данные для аргона, неона, гелия, кислорода, азота, окислов азота, окиси углерода и двуокиси углерода.

В последней работе Инграма и его сотрудников<sup>34</sup> проведено систематическое изучение фотоионизации парафинов и диссоциации возбужденных молекулярных ионов в области энергии фотонов до 11,7 эв. В этой работе исследовано влияние запасенной термической энергии молекулы на кривые эффективности ионизации. Показано, что кривые эффективности ионизации осколочных ионов значительно сдвигаются в область меньших энергий при увеличении температуры камеры масс-спектрометра от 300

до 445° К. Подробно рассмотрены вопросы распада метастабильных ионов. Экспериментальные результаты были сравнены с выводами статистической теории кинетики диссоциации. Эта теория широко используется при интерпретации масс-спектров. Согласие этой теории с полученными результатами совершенно неудовлетворительное, что было объяснено недостаточностью теории.

Другие авторы <sup>59, 125</sup> аналогичным методом исследовали метилпроизводные бензола, ароматические амины, гидразин и его алкилпроизводные (рис. 19—20).

Таблица XIII

Потенциалы ионизации и процессы ионизации в двух- и трех-атомных молекулах

Молекула и процесс ионизации. В скобках указано электронное состояние	Потенциал ионизации <sup>46</sup> , эв	Молекула и процесс ионизации. В скобках указано электронное состояние	Потенциал ионизации <sup>46</sup> , эв
$O_2(^3\Sigma_g^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g))$	12,2±0,3	$CO_2 \rightarrow CO_2^+ \dots$	13,6±0,2
$\rightarrow O_2^+$	14,3±0,5	$\rightarrow CO_2^+ \dots$	14,9±0,2
$\rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)$	15,9±0,2	$\rightarrow CO_2^+ \dots$	17,0±0,2
$\rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)$	16,9±0,3	$\rightarrow CO_2^+ \dots$	18,8±0,3
$\rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$	18,8±0,4	$\rightarrow CO_2^+ \dots$	20,5±0,2
$\rightarrow O_2^+(?)$	21,2±0,4	$\rightarrow CO + O^+(^4S)$	19,2±0,3
$\rightarrow O^+(^4S) + O(^3P)$	18,8±0,4	$CO_2 \rightarrow CO + O^+$	20,3±0,2
$\rightarrow O^+ + (^2D) + O^-(^2P)$	20,7±0,4	$\rightarrow CO + O^+ + (^2D)$	22,3±0,4
$\rightarrow O^+(^4S) + O^*(^1S)$	23,4±0,5	$\rightarrow CO^+ + O^-(^2P)$	19,5±0,2
$N_2 X^1\Sigma_g^+ \rightarrow N_2^+ X^2\Sigma_g^-$	15,6±0,1	$\rightarrow CO^+ + O(^3P)$	20,5±0,2
$\rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)$	16,9±0,3	$\rightarrow CO^+ + O(^1D)$	23,3±0,0
$\rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	18,8±0,4	$N_2O \rightarrow N_2O^+ \dots$	12,8±0,2
$\rightarrow N_2^+(?)$	20,7±0,4	$\rightarrow N_2O^+ \dots$	16,9±0,3
$\rightarrow N^+ (^3P) + N (^4S)$	24,3±0,2	$\rightarrow N_2O^+ \dots$	18,8±0,4
или $N^+ (^3P) + N^+ (^2D)$		$\rightarrow N_2O^+ \dots$	20,7±0,3
$NO (X^2\Pi) \rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+)$	9,2±0,1	$\rightarrow N_2 (X^1\Sigma_g^+) + O^+ (^4S)$	15,3±0,4
$\rightarrow NO^+ (?)$	11,4±0,1	$\rightarrow N_2^+ (X^2\Sigma_g^+) + O(^3P)$	17,4±0,2
$\rightarrow NO^+ (?)$	12,8±0,2	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + N (^4S)$	15,3±0,4
$\rightarrow NO^+ (\alpha)$	14,2±0,2	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + N^*(^2D)$	16,4±0,2
$\rightarrow NO^+ (\beta)$	16,9±0,4	$\rightarrow NO (X^2\Pi) + N^+ (^3P)$	20,0±0,3
$\rightarrow NO^+ (\gamma)$	18,8±0,3	$NO_2 \rightarrow NO_2^+ \dots$	11,3±0,4
$\rightarrow NO^+ (?)$	20,7±0,4	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	12,5±0,1
$\rightarrow O^+ (^4S) + N (^4S)$	19,5±0,2	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	13,4±0,1
$\rightarrow O^+ (^4S) + N^*(^2D)$	20,7±0,5	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	15,3±0,4
$\rightarrow N^+ (^3P) + O (^3P)$	21,8±0,4	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	16,2±0,2
$CO (X^1\Sigma^+) \rightarrow CO^+ (X^2\Sigma^+)$	13,9±0,2	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	17,8±0,3
$\rightarrow CO^+ (?)$	15,5±0,2	$\rightarrow NO_2^+ \dots$	20,0±0,3
$\rightarrow CO^+ (A^2\Pi_u)$	16,6±0,3	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + O^-(^2P)$	11,3±0,4
$\rightarrow CO^+ (?)$	18,4±0,3	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + O (^3P)$	12,5±0,1
$\rightarrow CO^+ (B^2\Sigma^+)$	20,1±0,2	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + O^*(^1D)$	15,3±0,4
$\rightarrow CO^+ (?)$	25,7±0,5	$\rightarrow NO^+ (X^1\Sigma^+) + O^*(^1S)$	16,5±0,2
$\rightarrow C^+ (^2P) + O^-(^2P)$	20,8±0,5	$\rightarrow NO^+ (\alpha) + O (^3P)$	17,7±0,3
$\rightarrow C^+ (^2P) + O (^3P)$	22,3±0,4	$\rightarrow NO^+ (A^1\Pi) + O^-(^2P)$	20,3±0,3
$\rightarrow C^+ (^2P) + O^*(^1D)$	24,8±0,5	$\rightarrow NO (X^2\Pi) + O^+ (^4S)$	17,6±0,2
$\rightarrow C^+ (^2P) + O^*(^1S)$	26,4±0,3	$\rightarrow NO (X^2\Pi) + O^+ (^1D)$	20,5±0,2

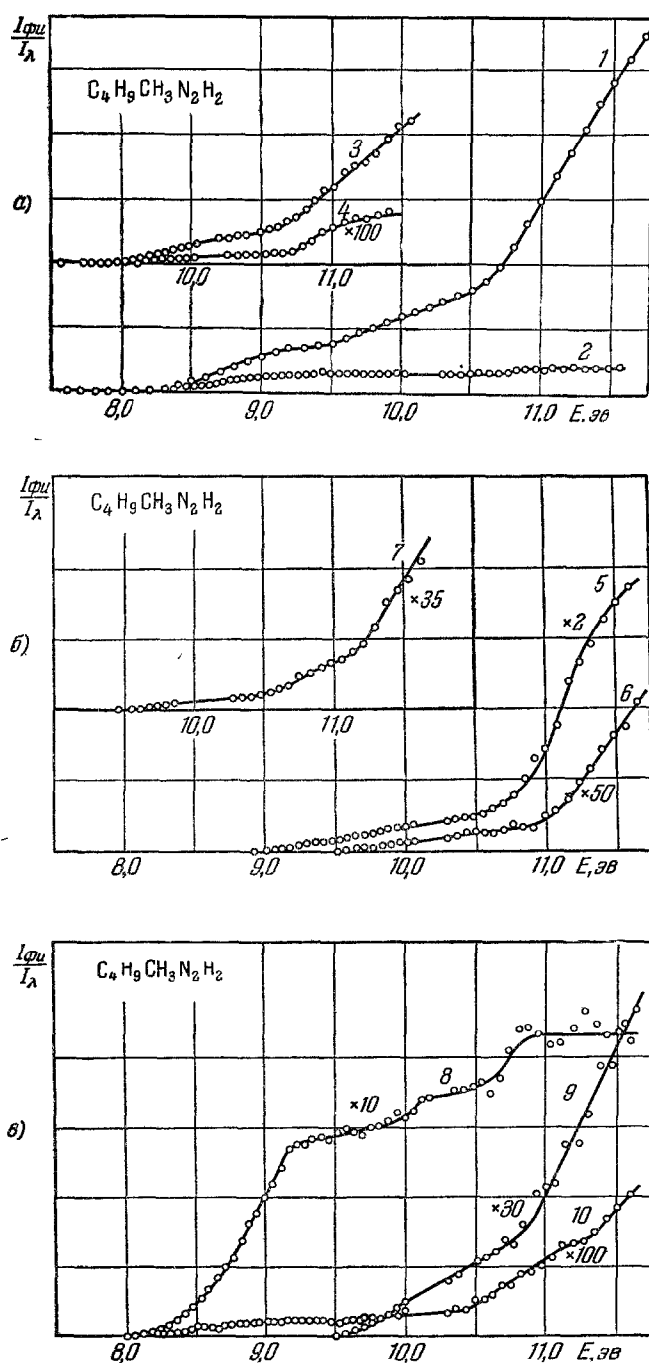


Рис. 20. Кривые спектральной зависимости эффективности фотоионизации *n*-бутилметилгидразина.

1 — Общая ионизация; 2 — молекулярный ион,  $M/e = 102$ ; 3 —  $M/e = 59$ ; 4 —  $M/e = 58$ ; 5 —  $M/e = 45$ ; 6 —  $M/e = 44$ ; 7 —  $M/e = 30$ ; 8 —  $M/e = 87$ ; 9 —  $M/e = 72$ , 10 —  $M/e = 101$ .

Даже краткое обсуждение всех этих работ, в которых получен обширный и ценный материал, невозможно провести в рамках данного обзора. Для краткого ознакомления с количественными данными этих работ ниже приводятся таблицы потенциалов появления, процессов ионизации и других энергетических констант, а также типичные кривые эффективности ионизации для некоторых исследованных соединений (табл. XIII—XVI).

Таблица XIV

Потенциалы ионизации и процессы ионизации  
ароматических соединений \*)

Молекула и предполагаемый процесс фотоионизации	Потенциал ионизации	Ионный ток в относительных единицах при $h\nu=10,2$ эв
Бензол, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_6^+$ $\rightarrow C_6H_6^{+*}$ $\rightarrow C_6H_6^{+*}$	$9,17 \pm 0,08$ $10,3 \pm 0,1$ $11,4 \pm 0,1$	100
Толуол, $C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3^+$ $\rightarrow C_6H_5CH_3^{+*}$	$8,75 \pm 0,07$ $10,1 \pm 0,1$	100
<i>n</i> -Ксилол, $C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_8H_{10}^+$ $\rightarrow C_8H_{10}^{+*}$	$8,40 \pm 0,07$ $10,40 \pm 0,1$	100
Анилин, $C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6NH_7^+$ $\rightarrow C_6NH_7^{+*}$ $\rightarrow C_6NH_7^{+*}$	$7,64 \pm 0,05$ $8,8 \pm 0,1$ $10,1 \pm 0,1$	100
Метиланилин, $C_6H_5NHCH_3 \rightarrow C_7NH_9^+$ $\rightarrow C_7NH_9^{+*}$ $\rightarrow C_7NH_9^{+*}$ $\rightarrow C_7NH_8^+ + H$	$7,36 \pm 0,05$ $8,6 \pm 0,1$ $10,0 \pm 0,1$ $11,0 \pm 0,1$	100
Диметиланилин, $C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow C_8NH_{11}^+$ $\rightarrow C_8NH_{11}^{+*}$ $\rightarrow C_8NH_{11}^{+*}$ $\rightarrow C_8NH_{10}^+ + H$	$7,10 \pm 0,05$ $8,5 \pm 0,1$ $9,7 \pm 0,1$ $10,7 \pm 0,1$	100
Бензиламин, $C_6H_5CH_2NH_2 \rightarrow C_7NH_9^+$ $\rightarrow C_7NH_9^{+*}$ $\rightarrow C_7NH_8^{+*} + H$ $\rightarrow C_7NH_7^+ + H_2$ $\rightarrow C_6H_5CH_2^+ + NH_2$	$8,66 \pm 0,05$ $10,1 \pm 0,1$ $9,6 \pm 0,1$ $9,9 \pm 0,1$	100
$\{ C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2^+$		0,05
$\{ C_6H_5CH_2NH_2 \rightarrow C_6H_5 + CH_2NH_2$ $C_6H_5 \rightarrow C_6H_5^+$		0,08
$\{ C_6H_5CH_2NH_2 \rightarrow C_6H_5 + CH_2NH_2$ $CH_2NH_2 + CH_2NH_2^+$		0,03
$\{ C_6H_5CH_2NH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2 + NH_2$ $NH_2 \rightarrow NH_2^+$		0,01

\*) Потенциалы ионизации молекулярных ионов определены по порогу появления ионов, осколочных ионов — методом линейной экстраполяции; \* обозначено возбужденное состояние иона <sup>59</sup>.

Таблица XV

Потенциалы и процессы ионизации гидразина и его алкилпроизводных<sup>125</sup>  
(Ионный ток в относительных единицах приведен для  $h\nu=11,2$  эв.)

Молекула и предполагаемый процесс фотоионизации	Потенциал ионизации, эв		Относительная интенсивность	Теплота образования иона, ккал/моль
	по порогу появления ионов	линейная экстраполяция		
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_4^+$	$8,74 \pm 0,06$	—	100	224
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_4^{+*}$	$11,0 \pm 0,1$	—	—	—
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_3^+ + H$	$10,6 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$	10	226
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_2^+ + H_2$	—	—	—	(277)
$N_2H_3CH_3 \rightarrow CN_2H_6^+$	$8,00 \pm 0,06$	—	100	207
$\rightarrow CN_2H_6^{+*}$	$11,1 \pm 0,1$	—	—	—
$N_2H_3CH_3 \rightarrow CN_2H_5^+ + H$	$9,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$	22	196
$\rightarrow CN_2H_5^{+*} + H$	$10,9 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,2$	—	—
$\rightarrow CN_2H_4^+ + H_2$	$9,4 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,1$	7,5	249
$\rightarrow CN_2H_4^{+*} + H_2$	$11,2 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow CN_2H_3^+ + H_2 + H$	$9,2 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,2$	0,6	233
$\rightarrow N_2H_3^+ + CH_3$	$9,5 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,1$	0,6	228
$\rightarrow CH_3NH_2^+ + NH$	$11,3 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$	—	206
$H_2N_2(CH_3)_2 \rightarrow C_2N_2H_8^+$	$7,69 \pm 0,05$	—	100	197
$\rightarrow C_2N_2H_8^{+*}$	$10,6 \pm 0,1$	—	—	—
$\rightarrow C_2N_2H_7^+ + H$	$11,2 \pm 0,1$	—	—	—
$\rightarrow C_2N_2H_7^{+*} + H$	$8,7 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,1$	10	196
$\rightarrow C_2N_2H_6^+ + H_2$	$11,0 \pm 0,2$	$11,0 \pm 0,2$	—	—
$\rightarrow C_2N_2H_6^{+*} + H_2$	$9,5 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,1$	3,5	246
$\rightarrow CN_2H_5^+ + CH_3$	$11,4 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,2$	—	—
$\rightarrow CN_2H_5^{+*} + CH_3$	$8,4 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,2$	30	188
$\rightarrow C_2NH_7^+ + NH$	$8,9 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_2NH_7^{+*} + NH$	$11,2 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,2$	—	201
$\rightarrow C_2NH_6^+ + NH_2$	$9,0 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,1$	2,5	205
$\rightarrow C_2NH_6^{+*} + NH_2$	$11,2 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,2$	—	—
$\rightarrow N_2H_2^+ + C_2H_6$	$8,6 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$	0,1	289
$H_2N_2(C_2H_5)_2 \rightarrow C_4N_2H_{12}^+$	$7,59 \pm 0,05$	—	100	184
$\rightarrow C_4N_2H_{11}^+ + H$	$8,9 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$	1,5	185
$\rightarrow C_4N_2H_{11}^{+*} + H$	$11,1 \pm 0,1$	$11,25 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_4N_2H_{10}^+ + H_2$	$8,3 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,2$	1,7	221
$\rightarrow C_4NH_{11}^+ + NH$	$11,2 \pm 0,1$	—	2	191
$\rightarrow C_3N_2H_9^+ + CH_3$	$8,0 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,2$	120	195
$H_2N_2CH_3C_4H_9 \rightarrow C_5N_2H_{14}^+$	$7,62 \pm 0,05$	—	100	180
$\rightarrow C_5N_2H_{14}^{+*}$	$10,6 \pm 0,1$	—	—	—
$\rightarrow C_5N_2H_{13}^+ + H$	$8,0 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,2$	1	141
$\rightarrow C_5N_2H_{13}^{+*} + H$	$10,4 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_5N_2H_{12}^+ + H_2$	$11,3 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_5N_2H_{12}^{+*} + H_2$	$8,0 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,1$	1,6	200
$\rightarrow C_4N_2H_{11}^+ + CH_3$	$10,6 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_4N_2H_{11}^{+*} + CH_3$	$8,0 \pm 0,1$	$8,36 \pm 0,06$	115	164
$\rightarrow C_4N_2H_{10}^+ + NH$	$9,6 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,2$	—	—
$\rightarrow C_5NH_{13}^+ + NH$	$10,5 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,1$	—	—
$\rightarrow C_5NH_{12}^+ + NH_2$	$9,0 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$	0,7	136
$\rightarrow C_4N_2H_{11}^+ + CH_3$	—	—	3	—
$\rightarrow C_5N_2H_7^+ + C_3H_7$	$9,1 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$	110	196
$\rightarrow C_5N_2H_6^+ + C_3H_8$	$9,5 \pm 0,1$	—	3	243
$\rightarrow CN_2H_5^+ + C_4H_9$	$9,0 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,1$	65	195
$\rightarrow CN_2H_5^{+*} + C_4H_9$	$9,6 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	1	248
$\rightarrow N_2H_2^+ + \pi-C_5H_{12}$	$9,5 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,1$	1,5	274



Таблица XVI

Выход ионов при фотоионизации предельных углеводородов  
( $h\nu = 11,25$  эв,  $T = 300^\circ$  К) и потенциалы появления осколочных ионов<sup>94</sup>

Молекула, в скобках массовое число	Массовое число иона	Норми- рованный выход ионов	Массовое число метаста- бильного иона	Нормиро- ванный выход метаста- бильных ионов	Потенциал появления (эв) (линейная экстраполя- ция)
Этан (30)	30	1,00	—	—	
Пропан (44)	44	1,00	—	—	
n-Бутан (58)	58	0,63			
	43	0,20	31,9	0,020	
	42	0,13	30,4	0,017	
Изобутан (58)	58	0,21			
	43	0,11	31,9	0,005	$11,15 \pm 0,01$
	42	0,68	30,4	0,006	$10,89 \pm 0,01$
n-Пентан (72)	72	0,43			
	57	0,041	45,1	0,0004	$10,95 \pm 0,04$
	56	0,031	43,6	0,001	$10,84 \pm 0,01$
	43	0,064	25,7	0,0004	$11,04 \pm 0,03$
	42	0,42	24,5	0,015	$10,89 \pm 0,01$
Изопентан (72)	72	0,24			
	57	0,066	45,1	0,0001	$10,97 \pm 0,04$
	56	0,20	43,6	0,008	$10,68 \pm 0,01$
	43	0,017	25,7	0,0001	$11,14 \pm 0,02$
	42	0,47	24,5	0,0025	$10,74 \pm 0,01$
Неопентан (72)	72	0,0006			
	57	0,86	45,1	0,0001	$10,55 \pm 0,01$
	56	0,14	43,6	0,0001	$10,37 \pm 0,01$
	43	0,0006	25,7	0,002	
	42	0,0006	24,5	0,002	
n-Гексан (86)	86	0,43			
	71	0,015	58,6	0,002	$10,89 \pm 0,05$
	70	0,005	57,0		$10,85 \pm 0,03$
	57	0,14	37,8	0,003	$10,86 \pm 0,04$
	56	0,32	36,5	0,017	$10,82 \pm 0,01$
	43	0,006	21,5	0,001	$11,14 \pm 0,03$
	42	0,057	20,5	0,001	$10,95 \pm 0,02$
2-Метилпентан (86)	86	0,25			
	71	0,20	58,6	0,002	$10,73 \pm 0,05$
	70	0,13	57,0		$10,67 \pm 0,01$
	57	0,14	37,8	0,017	$10,59 \pm 0,01$
	56	0,092	36,5	0,008	$10,54 \pm 0,01$
	43	0,002	20,5	0,008	
	42	0,16	20,5	0,008	$10,86 \pm 0,01$
3-Метилпентан (86)	86	0,19			
	71	0,013	58,6	0,006	$10,75 \pm 0,05$
	70	0,013	57,0		$10,63 \pm 0,03$
	57	0,074	37,8	0,006	$10,78 \pm 0,04$
	56	0,70	36,5	0,012	$10,49 \pm 0,01$
	43	0,013	21,5	0,04	
	42	0,013	20,5	0,04	
2,3-Диметилбутан (86)	86	0,25			
	71	0,18	58,6	0,026	$10,58 \pm 0,05$
	70	0,013	57,0	0,004	$10,47 \pm 0,02$
	57	0,0013	37,8	0,004	
	56	0,0013	36,5	0,004	
	43	0,003	21,5	0,04	$11,24 \pm 0,04$
	42	0,52	20,5	0,005	$10,59 \pm 0,01$

Продолжение табл. XVI

Молекула, в скобках массовое число	Массовое число иона	Норми- рованный выход ионов	Массовое число метаста- бильного иона	Нормиро- ванный выход метаста- бильных ионов	Потенциал появления (эв) (линейная экстрапо- ляция)
2,2-Диметилбутан (86)	86	0,005			
	71	0,28	58,6	0,0005	$10,47 \pm 0,03$
	70	0,040	57,0		$10,26 \pm 0,01$
	57	0,23	37,8	0,0005	$10,49 \pm 0,01$
	56	0,45	36,5	0,0005	$10,19 \pm 0,005$
	43	0,009	21,5	0,027	
	42	0,009	20,5	0,027	
n-Гептан (100)	100	0,50			
	85	0,008	72,3	0,0015	$10,79 \pm 0,06$
	84	0,0026	70,6	0,005	$10,87 \pm 0,02$
	71	0,14	50,4	0,0025	$10,80 \pm 0,05$
	70	0,19	49,0	0,012	$10,81 \pm 0,01$
	57	0,024	32,5	0,0025	$10,95 \pm 0,04$
	56	0,10	31,4	0,005	$10,87 \pm 0,01$

#### 10. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ЭНЕРГИЯМ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование эффективных сечений фотоионизации в континуумах поглощения позволяет отдельно определять количество поглощенной энергии, расходуемое на ионизацию и диссоциацию. Однако информация, получаемая из этих данных, о распределении избыточной энергии фотона над адиабатическим потенциалом ионизации молекулы между образующимся положительным ионом и отщепляемым электроном не может считаться удовлетворительной. При элементарной фотоионизации кривые эффективности представляют собой суммарные кривые, получающиеся от сложения фотоионизационных кривых, соответствующих каждому возбужденному состоянию иона. В большинстве случаев при фотоионизации сложных органических молекул кривые эффективности имеют плавный характер, что не позволяет надежно идентифицировать положения возбужденных состояний положительных ионов, а следовательно, и определять ту часть энергии фотона, которая расходуется на возбуждение иона.

Для получения надежных данных о распределении избыточной энергии фотона над потенциалом ионизации молекулы необходимо разделить ионно-электронные токи, соответствующие ионизации молекулы, на различные возбужденные уровни иона. Это было осуществлено в работах <sup>47, 48</sup>, где методом задерживающего поля в цилиндрическом конденсаторе были исследованы распределения электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации ароматических аминов, метилпроизводных бензола и получены данные, из которых можно было установить положения уровней положительных ионов и оценить вероятности ионизационных переходов на каждый уровень в зависимости от энергии ионизирующих фотонов. На рис. 21 и 22 представлены кривые распределения электронов по энергиям при фотоионизации бензола и метиланилина. Кривые получены графическим дифференцированием соответствующих вольт-амперных кривых и приведены к одинаковому количеству падающих фотонов. Каждая кривая на этих рисунках соответствует определенной энергии ионизирующих фотонов, величина которой указана около горизонтальной оси, по которой

отложены кинетические энергии электронов. Когда разница между энергией ионизирующих фотонов и потенциалом ионизации молекулы исследуемого вещества незначительна, на приведенных кривых наблюдается только

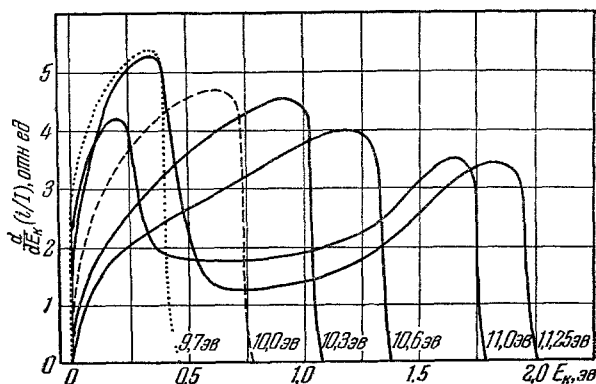


Рис. 21. Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации бензола.  
Кривые приведены к одной интенсивности светового потока.

один максимум, который при увеличении энергии квантов перемещается в сторону больших кинетических энергий. При дальнейшем увеличении энергии фотонов в области малых энергий электронов появляются новые

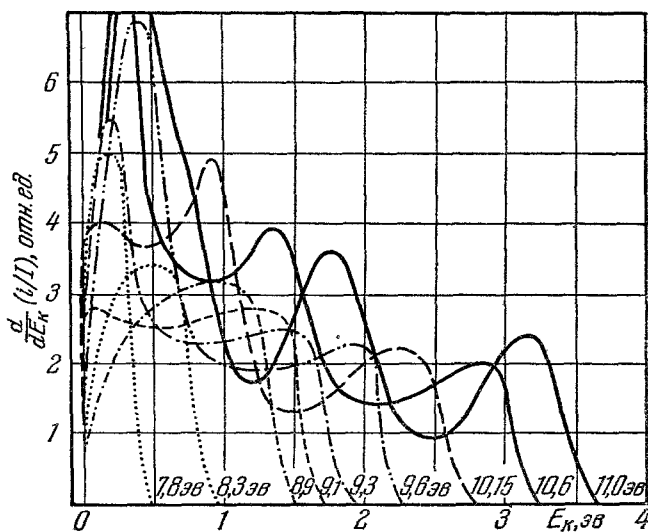


Рис. 22. Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации метиланилина.  
Кривые приведены к одной интенсивности светового потока.

максимумы, которые также смещаются в сторону больших энергий при увеличении энергии фотонов. В случае бензола появление первой группы медленных электронов наблюдается при избытке энергии фотонов над потенциалом ионизации  $1,5 \pm 0,1$  эв. Для анилина, метиланилина и диметиланилина аналогичная группа электронов появляется при избытке

энергии фотонов, равной 1, 1,2 и 1,1 эв соответственно. При дальнейшем увеличении энергии фотонов для последних трех соединений наблюдается появление третьей группы электронов при энергии фотонов, превышающих потенциал ионизации на 2,4; 2,3 и 2,2 эв соответственно. Для диметиланилина в исследуемой области спектра (6—11,7 эв) появляется четвертая группа электронов, когда энергия квантов превышает потенциал ионизации на 2,8 эв.

Появление групп медленных электронов при увеличении энергии фотонов указывает на рассеивание части энергии фотона внутри поглощающей системы. Так как прямыми опытами в работе <sup>47</sup> было показано, что кинетические энергии образующихся при фотоионизации положительных ионов меньше 0,1 эв, а в работе <sup>59</sup> не были обнаружены процессы диссоциативной ионизации, потери избыточной энергии фотонов были связаны с возбуждением молекулярных ионов на более высокие энергетические уровни. Такое возбуждение иона может осуществляться двумя путями: путем вырывания электронов с более глубоких уровней молекулы или путем отщепления наименее прочно связанного электрона с одновременным переводом второго электрона на возбужденный уровень иона. Учитывая приведенные выше данные, уравнение энергии запишется в виде

$$h\nu = I_p + E_{\text{возб}} + E_k,$$

где  $E_{\text{возб}}$  — энергия возбуждения иона,  $E_k$  — кинетическая энергия электрона. Из этого уравнения, зная  $I_p$ ,  $E_k$  и  $h\nu$ , можно получить положения энергетических уровней молекулярных положительных ионов.

Положения возбужденных уровней ионов относительно нормального уровня иона, определенные таким образом, приведены в табл. XVII вместе со значениями первых потенциалов ионизации и положениями максимумов первой и второй полос поглощения. Как видно из табл. XVII,

Таблица XVII

Соединение	Потенциал ионизации	Положение 1-го уровня иона	$\lambda_1$ , эв	$\lambda_2$ , эв	$\lambda_2 - \lambda_1$ , эв
Бензол . . . . .	9,25	$1,5 \pm 0,1$	4,85	6,15	1,3
Толуол . . . . .	8,82	$1,3 \pm 0,2$	4,75	6,05	1,3
o-Ксилол . . . . .	8,56	$1,3 \pm 0,2$	4,75		
m-Ксилол . . . . .	8,59	$1,3 \pm 0,2$	4,65		
p-Ксилол . . . . .	8,44	$1,3 \pm 0,2$	4,65		
Мезитилен . . . . .	8,41	$1,3 \pm 0,2$	4,65		
Дурол . . . . .	8,05	$1,3 \pm 0,2$			
Анилин . . . . .	7,69	$1,2 \pm 0,1$	4,35	5,35	1,0
Метиланилин . . . . .	7,34	$1,1 \pm 0,1$	4,30	5,20	0,9
Диметиланилин . . . . .	7,14	$1,0 \pm 0,1$	4,17	4,96	0,8

расстояние от нормального до первого возбужденного уровня иона достаточно хорошо совпадает с разностью энергий квантов, соответствующих максимумам второй и первой полос поглощения. Если считать, что первая полоса поглощения бензола и его производных обусловлена возбуждением электронов с самого верхнего уровня, а вторая полоса поглощения обусловлена возбуждением электронов с более глубокого уровня <sup>138</sup>, то такое сопоставление говорит в пользу первого механизма возбуждения положительного иона путем вырывания более прочно связанных  $\pi$ -электронов бензольного кольца.

При исследовании метилпроизводных бензола получены несколько отличные энергетические спектры электронов. Характерной особенностью их является то, что при появлении группы медленных электронов максимум пика быстрых электронов не перемещается в область больших кинетических энергий, а остается на месте для довольно большого интервала энергий фотонов (рис. 23). Этот экспериментальный факт был объяснен процессами преионизации с высоковозбужденных уровней молекулы, лежащих между нормальным и первым возбужденным уровнями иона, на нормальный уровень иона. При этом коэффициенты поглощения в преионизационных полосах должны быть значительно больше, чем для обычных ионизационных переходов. В случае *м*-ксилола, мезитилена

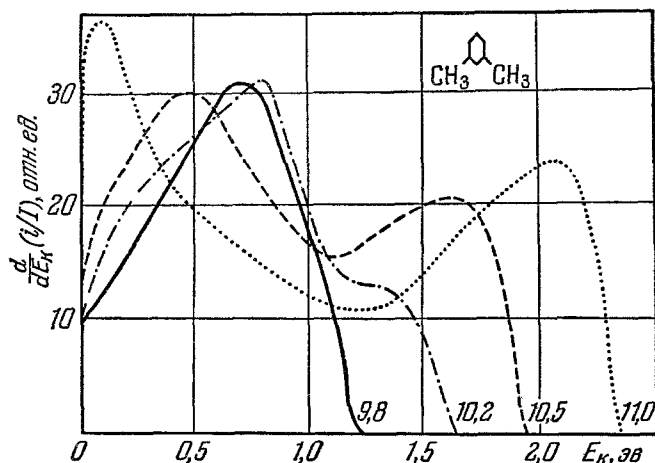


Рис. 23. Распределение электронов по кинетическим энергиям при фотоионизации толуола.

Кривые приведены к одной интенсивности светового потока.

и дурола при энергиях фотонов, превышающих потенциалы ионизации на 2,6—2,3 эВ, наблюдалось появление отчетливой группы электронов с нулевыми энергиями, что, как и ранее, было объяснено ионизационным переходом на возбужденный уровень иона.

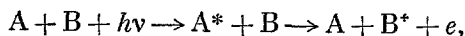
Оценка вероятности фотоионизационных переходов с нормального уровня молекулы на различные электронные уровни иона может быть получена из сравнения высоты пиков на кривых распределения электронов фотоионизации по энергиям. Сравнение высот пиков показывает, что с увеличением энергии квантов вклад в общий фотоионизационный выход переходов на нижние уровни иона уменьшается незначительно. Более точные данные в этом направлении могут быть получены из сравнения площадей под соответствующими пиками, но такого анализа пока не проведено.

Исследование энергетических спектров электронов фотоионизации сложных органических паров представляет прямой интерес и для проблем твердого тела. При изучении внешнего фотоэффекта с поликристаллических слоев органических красителей было обнаружено значительное рассеивание энергии поглощенных фотонов, выражающееся в том, что при увеличении энергии фотонов преобладающая часть электронов эмитируется с крайне малыми энергиями<sup>132, 133</sup>. Это предположительно было объяснено не рассеиванием кинетической энергии фотоэлектронов при движении их к поверхности слоя, как это имеет место в случае ряда

неорганических полупроводников, а возбуждением образующихся положительных ионов. В последней работе, выполненной в этом направлении<sup>48</sup>, прямым методом фотоионизации газообразного красителя было показано качественное совпадение кривых распределения электронов по энергиям при фотоионизации родамина-6Ж в газовой фазе и при внешнем фотоэффекте со слоев того же красителя. Эти данные полностью подтвердили ранее предложенный механизм рассеивания избыточной энергии фотонов над фотоэлектрической работой выхода при внешнем фотоэффекте.

#### 11. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ

В работе Танаки и Стеаси<sup>126</sup> при облучении газовой смеси из окиси азота и криптона резонансной криптоновой лампой были получены много большие фотоионизационные токи, чем при облучении в тех же условиях чистой окиси азота. Это показывало, что имеет место процесс сенсibilизированной фотоионизации по схеме:



где  $A$  — атом газа, в данном случае криптон,  $A^*$  — его возбужденное состояние,  $B$  — молекула, в данном случае  $\text{NO}$ , потенциал ионизации

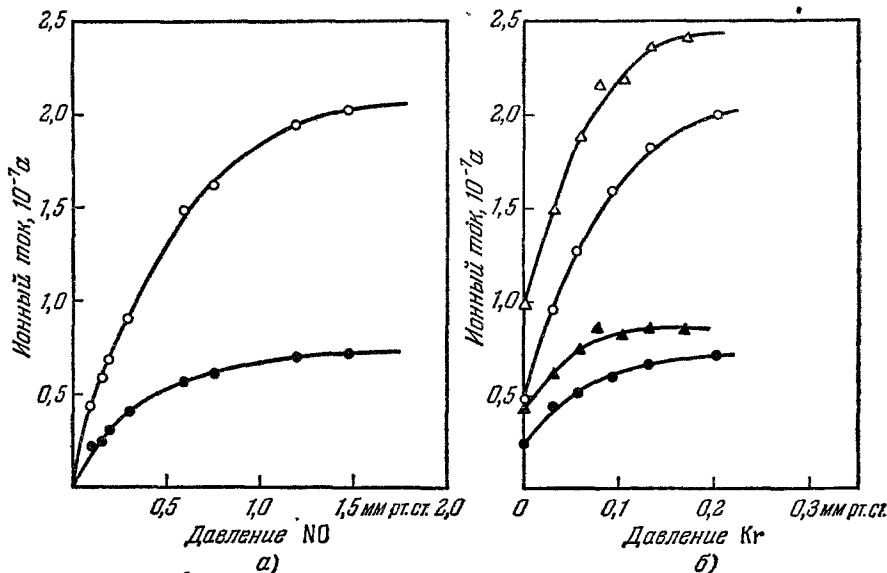


Рис. 24. Фотоионизация окиси азота (а) (разность потенциалов между электродами ● — 22,5 в и ○ — 45 в) и смеси окиси азота с криптоном (б).  
● — Разность потенциалов 22,5 в, давление 0,11 мм рт. ст.; ▲ — 22,5 в, 0,29 мм рт. ст.;  
○ — 45 в, 0,11 мм рт. ст., △ — 45 в, 0,29 мм рт. ст.

которой меньше энергии резонансного уровня атома  $A$ . Этот процесс, по существу, аналогичен сенсibilизированной флуоресценции, которая в настоящее время детально изучена на ряде систем<sup>127, 128</sup>.

В последующей работе этих же авторов<sup>129</sup> в различных условиях была подробно исследована ионизация окиси азота ( $I_p = 9,25 \text{ эв}$ ) и ацетона ( $I_p = 9,69 \text{ эв}$ ) резонансными линиями криптона (10,0 и 10,6 эв). Так же была получена сенсibilизированная фотоионизация этих же паров аргоном (энергии резонансных линий 11,6 и 11,8 эв) и анизолы ( $I_p = 8,20 \text{ эв}$ ) ксеноном (энергия резонансных линий 8,4 и 9,53 эв).

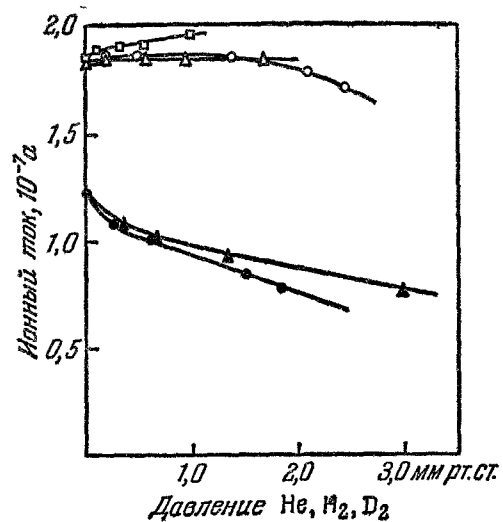


Рис. 26. Тушение фотоионизации окиси азота, sensibilizированной криптоном, гелием, водородом и дейтерием.

Тушающий газ	Давление NO, мм рт. ст.	Давление Кр, мм рт. ст.
□ — He	0,36	0,090
○ — H <sub>2</sub>	0,36	0,090
△ — D <sub>2</sub>	0,36	0,086
● — H <sub>2</sub>	0,085	0,090
▲ — D <sub>2</sub>	0,085	0,090

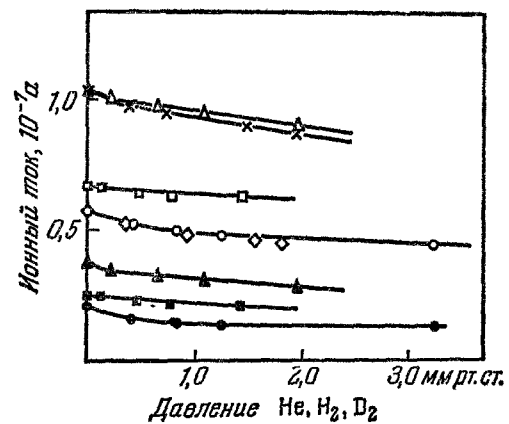


Рис. 25. Тушение фотоионизации окиси азота гелием, водородом, дейтерием.

Давление NO, мм рт. ст.	Газ	Напряж. ние, в	Давление NO, мм рт. ст.	Газ	Напряж. ние, в
△ — 0,36	D <sub>2</sub>	45	○ — 0,15	D <sub>2</sub>	45
× — 0,36	H <sub>2</sub>	45	▲ — 0,36	D <sub>2</sub>	22,5
└ — 0,20	He	45	■ — 0,20	He	22,5
◇ — 0,15	H <sub>2</sub>	45	● — 0,15	D <sub>2</sub>	22,5

Зависимости величин фотоионизационных токов в чистой окиси азота и в смеси окиси азота с криптоном (рис. 24) от давления при различных напряжениях между электродами фотоионизационной кюветы наглядно показывают большие ионные токи в смеси, чем в чистой окиси азота. Кривые рис. 24 были использованы для нахождения сечения фотоионизации  $\sigma_i$ . Полученная величина  $\sigma_i = 1,31 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  значительно отличается от данных, полученных Ватанабе<sup>52</sup>, который получил сечение  $1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при 1300 Å и  $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  при 1100 Å. Причина столь значительного расхождения не выяснена.

На рис. 25 приведены изменения ионных токов при фотоионизации чистой окиси азота излучением от резонансной криптоновой лампы водородом, дейтерием и гелием. Увеличение давления добавочных газов приводит к уменьшению ионных токов. Наибольшие изменения наблюдаются для водорода, наименьшие для гелия. Уменьшение ионного тока было объяснено увеличением вероятности рекомбинационных процессов между положительными ионами и электронами.

На рис. 26 приведены кривые изменения ионного тока в смеси NO + Kr + He или H<sub>2</sub>, или D<sub>2</sub> от давления He, H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>. На нижних кривых, где давление NO мало, основную роль играют процессы дезактивации возбужденных атомов криптона молекулами водорода или дейтерия, причем H<sub>2</sub> более эффективно дезактивирует Kr\*, чем D<sub>2</sub>; аналогичное явление наблюдалось при дезактивации Cd\* и K\*<sup>130, 131</sup>.

Характер кривых при больших давлениях объясняется конкуренцией двух противоположных эффектов: дезактивация возбужденных атомов криптона, которая приводит к уменьшению ионного тока, и расширение резонансных линий поглощения Kr за счет высокого давления, которое приводит к увеличению выхода ионов. При высоких давлениях NO имеется достаточное количество молекул NO, чтобы дезактивировать почти все возбужденные атомы криптона, и добавки H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> и He приводят только к расширению линий поглощения криптона, в результате чего повышается число возбужденных атомов криптона, что приводит к увеличению ионного тока.

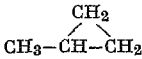
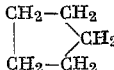
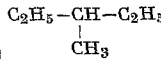
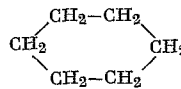
## 12. СВОДКА ПЕРВЫХ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

В приводимую ниже табл. XVIII включены все имеющиеся в литературе значения первых адиабатических потенциалов ионизации молекул, измеренных фотоионизационным методом или спектроскопически. Так как многие важные соединения еще не исследованы этими методами, в столбцах 6, 7 приведены первые потенциалы ионизации, определенные методом электронного удара и из полуэмпирических расчетов. Эти данные часто довольно значительно отличаются от адиабатических потенциалов ионизации, но могут быть полезными для различных оценок. В таблицу также включены первые потенциалы ионизации свободных радикалов. Почти все молекулярные радикалы исследованы методом электронного удара с применением масс-спектрометрической техники. Приведенные значения потенциалов ионизации для них могут отличаться от адиабатических. Значения потенциалов ионизации для атомарных радикалов известны с высокой точностью, так как большинство их определено спектроскопическим методом\*).

\*) См. также справочник «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону» под редакцией В. К. Кондратьева. М., Изд-во АН СССР, 1963.



Таблица XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полупырический расчет
Органические соединения					
1. Метан*)	CH <sub>4</sub>	12,99±0,0111 12,8±0,278		13,1171 13,16179 13,062 13,04172	14,0699
2. Этан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	11,65±0,0311		11,6173 11,7662	12,0499
3. Пропан	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	11,08±0,0311		11,3175 11,2162	11,1266 11,2260
4. Циклопропан	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	10,06±0,0316 10,09±0,0211		10,23176	11,7666
5. n-Бутан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10,63±0,0311		10,34177 10,8062	10,9766
6. Изобутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>3</sub>	10,55±0,0516		10,34174 10,40177	10,6366 10,7360
7. Метилциклопропан				9,8866	10,9866
8. n-Пентан	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	10,33±0,0516		10,5562 10,5172	10,6366 10,5699
9. 2-Метилбутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,32±0,253		10,1172	10,4366
10. Циклопентан		10,51±0,0316 10,95±0,05253			
11. Неопентан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	10,37±0,0716		10,29178	10,2166
12. n-Гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	10,17±0,0516		10,54179 10,4362 10,1143	10,5266 10,4160 10,4299
13. 2-Метилпентан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,09±0,0516		10,1172	
14. 3-Метилпентан		10,06±0,0516		9,8172	
15. 2,3-Диметилбутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,00±0,0516		10,1172	10,2166
16. 2,2-Диметилбутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,04±0,0516		10,19178	10,1166
17. Циклогексан		9,88±0,0211	9,236	9,24179 10,3180	10,2166
18. n-Гептан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	10,06±0,0516		10,3562 10,00172	10,4466 10,3399
19. 2, 2, 3-Триметилбутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			10,09178	9,9466
20. Метилциклогексан	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	9,86±0,0216			
21. n-Октан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>			10,2462	10,3066 10,2799
22. 2, 2, 4-Триметилпентан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,84±0,0516			
23. 2, 2, 3, 3-Тетраметилбутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			9,78178	9,7466
*) CD <sub>4</sub> -13,2162.					

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
24. <i>n</i> -Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$			10,2162	10,2299
25. <i>n</i> -Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$			10,1962	10,3366 10,1999
26. Этилен*)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$10,516 \pm 0,0411$ $10,47 \pm 0,02134$	$10,5015$ $10,51436$	$10,6262$ $10,5633$	
27. Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$9,73 \pm 0,0411$ $9,73 \pm 0,0294$	$9,7015$ $9,736$	$9,8462$ $9,8033$	
28. Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$9,61 \pm 0,0294$ $9,58 \pm 0,0111$		$9,65214$ $9,7662$	9,7066
29. Изобутен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$9,23 \pm 0,0216$		$9,3562$	9,2866
30. Транс-бутен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$9,13 \pm 0,0116$	9,236	$9,2762$ $9,2933$	9,2866
31. Цис-бутен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$9,13 \pm 0,0116$		$9,2962$ $9,3233$	9,2866
32. Триметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$8,68 \pm 0,0116$	8,7536	8,8562	8,8166
33. Тетраметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$8,30 \pm 0,0116$	8,336		
34. Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$9,50 \pm 0,0294$ $9,50 \pm 0,0216$		9,6662	9,6766
35. 3-Метилбутен-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$9,51 \pm 0,0216$			
36. Циклопентен	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$			10,2179	
37. Гексен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$9,45 \pm 0,0294$ $9,46 \pm 0,0216$		9,5962	9,6566
38. Транс-гексен-2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$			9,1662	
39. Транс-гексен-3	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$			9,1262	9,1166
40. 2-Этилбутен-1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$			9,2162	
41. Циклогексен	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$8,945 \pm 0,0111$	9,211	9,2462	9,1666
42. Гептен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$			9,5462	
43. Октен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$			9,5262	
44. Октен-2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$			9,1162	
45. Декен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$			9,5162	
46. Аллен	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$		10,19117	10,0216	
47. Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$9,07 \pm 0,0111$	9,06337	9,24179	

\*)  $\text{C}_2\text{D}_4-10,4636$ .

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
48. 2-Метилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	$8,85 \pm 0,0116$	8,8637	9,08179	8,866 8,566
49. Циклопентадиен	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$		8,5837 8,62144	8,733	9,166 8,7566
50. 2,3-Диметилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$8,72 \pm 0,0116$	8,3015 8,6714		8,666 8,366
51. 1,3,5-Гексатриен	$\text{C}_6\text{H}_8$		8,2639		8,05; 8,566
52. Циклогексадиен	$\text{C}_6\text{H}_8$		8,4037		8,42; 8,1266
53. 1,3,5,7-Октатетраен	$\text{C}_8\text{H}_{10}$		7,839		8,23; 7,6666
54. Циклооктатетраен	$\text{C}_8\text{H}_8$			8,63215	
55. Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$11,41 \pm 0,0111$ $11,25 \pm 0,0593$	11,4195	11,4362 11,4233	
56. Метилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	$10,36 \pm 0,0111^*)$ $10,36 \pm 0,01135^*)$	$10,36135^*)$ 11,2597 11,2590145 11,2417145	10,3933^*)	
57. Этилацетилен	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$10,18 \pm 0,01135^*)$ $10,18 \pm 0,0111^*)$		10,34219	
58. Диметилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$		9,85117^*) 11,45145^**)	9,85219^*)	
59. Пропилацетилен	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$			10,39219	
60. Изопропилацетилен	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$			10,35219	
61. Дивинилацетилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$		10,539		
62. Диацетилен	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$		10,7397 10,741145	11,3219	
63. Метанол	$\text{CH}_3-\text{OH}$	$10,85 \pm 0,0211$ $10,52 \pm 0,03134$	1	10,8833 10,95179	
64. Этанол	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$10,50 \pm 0,0552$ $10,50 \pm 0,0511$ 9,23136		10,797 10,60179	10,5466
65. n-Пропанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	10,15117		10,46179	
66. Изопропанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$	$10,15 \pm 0,0511$		10,46179 10,27221	
67. n-Бутанол	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	10,1117		10,30221	
68. Изобутанол	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	10,1117		10,17221	
69. Трет-бутанол	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	9,7117		9,92221	

\*) Возможно, эти  $I_p$  относятся к образованию иона типа аллена.

\*\*) Второй потенциал ионизации.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
70. Метилловый эфир	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$10,00 \pm 0,02^{11}$		$10,53^7$	
71. Этиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$9,53 \pm 0,02^{11}$ $9,55 \pm 0,03^{103}$		$9,72^{179}$ $10,29^7$	$9,76^{66}$
72. n-Пропиловый эфир	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$9,28 \pm 0,05^{103}$			
73. n-Бутиловый эфир	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	$9,18 \pm 0,05^{103}$			
74. Окись этилена	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$10,565 \pm 0,01^{11}$	$10,81^{224}$	$11,22^{24}$	
75. Тетрагидрофуран	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$9,49 \pm 0,02^{103}$		$10,11^{79}$	
76. 1,4-Диоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$9,13 \pm 0,03^{253}$		$9,52^{179}$	
77. Фуран	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	$8,89 \pm 0,01^{11}$	$9,01^{226}$ $9,06^{226}$	$9,02^{26}$	
78. Муравьиный альдегид	$\text{CH}_2\text{O}$	$10,87 \pm 0,01^{11}$ $10,90 \pm 0,03^{58}$	$10,88^{101*}$ $10,83^{97*}$ $11,81^{48**}$	$10,82^{25}$	
79. Муравьиный альдегид (димер)	$(\text{CH}_2\text{O})_2$	$10,51 \pm 0,03^{58}$			
80. Уксусный альдегид	$\text{CH}_3-\text{CHO}$	$10,21 \pm 0,01^{11}$ $10,20 \pm 0,03^{58}$	$10,18^{148}$ $10,18^{139}$ $10,22^{88}$	$10,28^{179}$	
81. Пропионовый альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	$9,98 \pm 0,20^{153}$		$10,06^{179}$	$10,11^{66}$
82. Масляный альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	$9,86 \pm 0,02^{253}$		$10,01^{179}$	$10,08^{66}$
83. Изовалериановый альдегид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$9,71 \pm 0,05^{253}$		$9,92^{179}$	$9,99^{66}$
84. Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	$10,10 \pm 0,01^{11}$	$10,05^{151*}$ $11,24^{1**}$	$10,34^{179}$	
85. Кротоновый альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	$9,73 \pm 0,01^{11}$	$10,19^{97}$		
86. Глиоксаль	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$		$10,41^{52*}$		
87. Ацетон	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$9,690 \pm 0,01^{52}$ $9,71 \pm 0,03^{58}$	$9,70^{511*}$ $10,26^{150*}$ $11,34^{4**}$	$10,19^7$ $9,92^{179}$	

\*) p-электроны кислорода.

\*\*) π-электроны.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
88. Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$9,54 \pm 0,0358$ $9,54 \pm 0,0252$		9,76179	8,8466 9,7466
89. Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	$9,47 \pm 0,0358$ $9,39 \pm 0,02253$		9,58179	9,7266
90. Метилбутилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	$9,44 \pm 0,0358$		9,58179	
91. <i>n</i> -Октилметилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_8\text{H}_{17}$	$9,40 \pm 0,0358$			
92. Диэтилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	$9,34 \pm 0,02103$			
93. Этил-трет-бутилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	$8,98 \pm 0,02103$			
94. Дипропилкетон	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COC}_3\text{H}_7$	$9,12 \pm 0,03102$			
95. <i>n</i> -Пропил- <i>n</i> -бутилкетон	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COC}_4\text{H}_9$	$9,10 \pm 0,05102$			
96. Диизобутилкетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$9,04 \pm 0,03102$			
97. Пиваколин	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$	$9,18 \pm 0,03102$			
98. Пентамстил-ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3$	$8,82 \pm 0,02103$			
99. Пивалон	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$	$8,65 \pm 0,03102$			
100. Циклопентанон	$(\text{CH}_2)_4\text{CO}$	$9,27 \pm 0,03102$			
101. Циклогексанон	$(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	$9,14 \pm 0,03102$			
102. Камфора	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	$8,76 \pm 0,03102$			
103. Кетен	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$		9,60117	9,4194	
104. Дикетен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2$ $\text{O}-\text{CO}$			9,4194	
105. Метилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$10,27 \pm 0,02253$	10,2117		
106. Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$10,09 \pm 0,0211$ $10,08 \pm 0,02103$		9,97179	
107. <i>n</i> -Пропилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	$10,02 \pm 0,02103$			
108. <i>n</i> -Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	$10,00 \pm 0,03103$			
109. Изобутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$9,94 \pm 0,03103$			
110. <i>n</i> -Пентилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	$9,92 \pm 0,02103$			
111. Метилбутират	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$	$9,87 \pm 0,02103$			
112. Этилпентират	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$	$9,67 \pm 0,03103$			
113. Бутилбутират	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_4\text{H}_9$	$9,57 \pm 0,03103$			
114. Ангидрид малеиновой кислоты	$\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ $\parallel \quad >\text{O}$ $\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$		9,9117		

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
115. Муравьиная кислота	$\text{HCOOH}$	$11,05 \pm 0,01^{11}$ $11,05 \pm 0,03^{58}$	$11,33^{250}$	$11,54^{179}$	
116. Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	$10,35 \pm 0,03^{11}$ $10,38 \pm 0,03^{58}$		$10,70^{179}$	
117. Пропионовая кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$10,09 \pm 0,02^{11}$		$10,47^{179}$	
118. Масляная кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$10,16 \pm 0,05^{53}$		$10,22^{179}$	
119. Винилмуравьиная кислота	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$			$10,90^{179}$	
120. Монофторметан	$\text{CH}_3\text{F}$			$12,72^{33}$	
121. Бромдифторметан	$\text{CHBrF}_2$			$12,12^{09}$	
122. Хлортрифторметан	$\text{CClF}_3$			$12,82^{06}$	
123. Монофторэтан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$			$12,00^{227}$	
124. Фтористый этилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$	$10,37 \pm 0,02^{116}$			
125. Дифторэтилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$10,30 \pm 0,02^{116}$			
126. Трифторэтилен	$\text{HFC}=\text{CF}_2$	$10,14 \pm 0,02^{116}$			
127. Четырехфтористый этилен	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$10,12 \pm 0,02^{116}$			
128. Хлористый метил	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$11,28 \pm 0,01^{11}$	$11,22^{153}$ $11,17^{14}$	$11,46^{179}$ $11,35^{33}$	
129. Дихлорметил	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$11,35 \pm 0,02^{11}$		$11,42^{28}$	
130. Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	$11,42 \pm 0,03^{11}$			
131. Четыреххлористый углерод	$\text{CCl}_4$	$11,47 \pm 0,01$		$11,12^{29}$	
132. Хлористый этан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$	$10,97 \pm 0,02^{11}$	$10,89^{153}$	$11,18^{179}$	$10,96^{66}$
133. Хлористый пропан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$	$10,82 \pm 0,03^{53}$		$10,72^{30}$ $10,96^{179}$	$10,71^{66}$ $10,99^{66}$
134. Хлористый бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{—Cl}$	$10,125 \pm 0,01^{11}$			
135. Трет-хлористый бутан	$(\text{CH}_3)_3\text{C—Cl}$			$10,22^{30}$	$10,13,$ $10,75^{66}$
136. Хлористый этилен	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$9,995 \pm 0,01^{116}$ $10,10^{36}$	$9,95^{155}$	$10,01^{55}$	
137. Цис-двуххлористый этилен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$9,65 \pm 0,01^{116}$	$9,61^{97}$ $9,66^{155}$	$9,66^{155}$	
138. Транс-двуххлористый этилен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$9,63 \pm 0,03^{116}$	$9,91^{97}$ $9,96^{155}$	$9,96^{155}$	
139. Двуххлористый этилен	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	$9,79 \pm 0,02^{116}$			

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
140. Треххлористый этилен	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$9,47 \pm 0,0111^{**})$ $9,45 \pm 0,02116$	$9,79155^*)$	$9,94179$	
141. Четыреххлористый этилен	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	$9,32 \pm 0,02116^{**})$	$9,5155^*)$		
142. Хлоропрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	.	$8,8315$ $8,7939$		
143. Двуххлористый муравьиный альдегид	$\text{COCl}_2$	.		$11,77179$	
144. Хлорекс	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	$9,85 \pm 0,03103$			
145. Хлорацетон	$\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{Cl}$	$9,91 \pm 0,03102$			
146. Дихлорацетон	$\text{CH}_3\text{COCCHCl}_2$	$10,12 \pm 0,03102$			
147. Метилловый эфир монохлоруксусной кислоты	$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$	$10,35 \pm 0,03103$			
148. Метилловый эфир дихлоруксусной кислоты	$\text{Cl}_2\text{CHCOOCH}_3$	$10,44 \pm 0,03103$			
149. Этиловый эфир монохлоруксусной кислоты	$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$10,20 \pm 0,03103$			
150. Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты	$\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	$10,44 \pm 0,03103$			
151. Бромистый метан	$\text{CH}_3-\text{Br}$	$10,53 \pm 0,0111$	$11,17154$ $10,19156$ $10,80156$ $10,541153$	$10,73179$ $10,633$	
152. Бромистый этан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	$10,24134$ $10,29 \pm 0,0111$	$10,62154$ $10,29153$	$10,49179$	$10,4766$
153. Бромистый пропан	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$10,18 \pm 0,01253$		$10,29179$	$10,3566$
154. Изопропан бромистый	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$10,075 \pm 0,01253$		$10,11179$	$10,16;$ $10,3066$
155. Бромистый н-бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$10,125 \pm 0,111$		$10,12179$	$10,2966$
156. Бромистый изобутан	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Br}$	$10,09 \pm 0,02253$		$10,15179$	$10,18;$ $10,276$
157. Дибромметан	$\text{CH}_2\text{Br}_2$			$10,823$	
158. 1,2-Дибромэтан	$\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$			$10,30179$	
159. Бром-тетрабугтан	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$			$10,36222$	
160. 1,3-Дибромпропан	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$			$10,28179$	

\*) р-электроны кислорода.  
\*\*) π-электроны.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
161. 1,4-Дибромбутан	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$			10,28179	
162. Бромистый этилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$	$9,80 \pm 0,02116$			
163. Цис-дибромэтилен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	$9,45 \pm 0,02116$			
164. Транс-дибромэтилен	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Br} \end{array}$	$9,47 \pm 0,02116$			
165. Трехбромистый этилен	$\text{Br}_2\text{C}=\text{CHBr}$	$9,27 \pm 0,02116$			
166. Этиловый эфир монобромуксусной кислоты	$\begin{array}{c} \text{BrCH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	$10,13 \pm 0,03103$			
167. Этиловый эфир моноброммасляной кислоты	$\begin{array}{c} \text{Br}(\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	$9,85 \pm 0,02103$			
168. Йодистый метан	$\text{CH}_3\text{J}$	$9,537 \pm 0,0152$ $9,497194$	9,538153	9,67179 9,55233	
169. Этил йодистый	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{J}$	$9,33 \pm 0,0111$	9,345153	9,47179	9,5466
170. n-Пропил йодистый	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{J}$	$9,26 \pm 0,01253$		9,41179	9,51; 9,4366
171. n-Бутил йодистый	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{J}$	$9,21 \pm 0,01253$		9,32179	9,5; 9,4266
172. n-Пентил йодистый	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{J}$	$9,19 \pm 0,0111$			
173. Метилтиол	$\text{CH}_3-\text{SH}$	$9,440 \pm 0,005253$	9,44117		
174. Этилтиол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	$9,285 \pm 0,005253$	9,29117	9,7097	
175. n-Пропилтиол	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{SH}$	$9,195 \pm 0,005253$	9,16117		
176. Трет-бутилтиол	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{SH}$		8,79117		
177. Диметилсульфид	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$8,685 \pm 0,005253$	8,73117	9,4097	
178. Диэтилсульфид	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$8,430 \pm 0,005253$	8,48117	9,3097	
179. Дипропилсульфид	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$	$8,30 \pm 0,02253$		9,2097	
180. Тетраметиленсульфид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{S} \end{array}$		8,64117		
181. Пентаметиленсульфид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad \diagdown \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{S} \\   \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$		8,46117		
182. Гексаметиленсульфид	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad \diagdown \quad   \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{S} \end{array}$		8,36117		



## Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
183. Тиофен	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \quad \text{S} \end{array}$	$8,860 \pm 0,005^{253}$	8,9117	9,0226	
184. 2-Хлортиофен	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CCl} \\   \quad \diagup \\ \text{HC}=\text{CH} \quad \text{S} \end{array}$	$8,68 \pm 0,011$			
185. Цианистый водород	$\text{H}-\text{CN}$			$13,91179$ $13,8633$	
186. Ацетонитрил	$\text{CH}_3-\text{CN}$	$12,22 \pm 0,01253$	11,96	$12,39179$	
187. Пропионитрил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$	$11,84 \pm 0,02253$		$11,85179$	
188. Акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$10,91 \pm 0,01253$		$10,75179$	
189. Дициан	$(\text{CN})_2$			$13,57181$	
190. Бензонитрил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$			$9,95179$	
191. Бромистый циан	$\text{Br}-\text{CN}$		10,8156		
192. Йодистый циан	$\text{I}-\text{CN}$		10,6145		
193. Аммиак	$\text{NH}_3$	$10,15 \pm 0,0111$ $10,25 \pm 0,152$ $10,13 \pm 0,02134^*)$	11,58158	$10,841$ $10,52179$ $11,2170$	
194. Метиламин	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	$8,97 \pm 0,0211$		$9,897$ $9,41179$	
195. Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$8,24 \pm 0,0211$	8,4117	$9,697$ $9,5533$	8,6766
196. Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$7,82 \pm 0,0311$		$9,333$	8,0666
197. Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	$8,86 \pm 0,02254$		$9,32179$	9,2666
198. <i>n</i> -Пропиламин	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2$	$8,78 \pm 0,02254$		$9,17179$	9,2466
199. <i>n</i> -Бутиламин	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}_2$	$8,71 \pm 0,03254$		$9,19179$	9,2366
200. Изопропил-амин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$	$8,72 \pm 0,03254$		$9,5236$	
201. Изобутиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{NH}_2$	$8,70 \pm 0,2253$		$9,0179$	9,2066
202. Трет-Бутиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$	$8,64^{253}$		$9,00218$	
203. Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$8,01 \pm 0,01254$		$9,5236$	
204. Циклотетраметиленамин	$(\text{CH}_2)_4\text{NH}$			$9,2179$	
205. Изопентил-амин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$			$9,5236$	
206. Дипропиламин	$(n-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$7,84 \pm 0,02254$		$9,5236$	
207. Диизопропил-амин	$((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NH}$	$7,73 \pm 0,03254$		$9,4236$	
208. Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$7,50 \pm 0,02254$		$9,1236$	
209. Метилнитрит	$\text{CH}_3\text{ONO}$			$10,7237$	
210. Нитрометан	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$10,08 \pm 0,03253$		$11,34238$	

\*) Порог появления ионов.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
211. Формамид	$\text{HCONH}_2$	$10,16 \pm 0,0358$	10,2160		
212. Ацетамид	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	$9,65 \pm 0,0358$	10,2117		
213. N-Метилацетамид	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	$8,90 \pm 0,0253$	8,82117		
214. N,N-Диметилацетамид	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$8,81 \pm 0,03253$	8,82117		
215. Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	$9,245 \pm 0,0152$ $9,24 \pm 0,0258$	9,24108 9,247161 9,248162 9,240107	9,52179 9,4362 9,21238	
216. Дейтерированный бензол	$\text{C}_6\text{D}_6$		9,254162		
217. Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$8,82 \pm 0,0111$ $8,81 \pm 0,0258$	8,822109 8,7797	9,23179 8,7240	
218. Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$8,76 \pm 0,0252$	8,7515 8,77108	9,12179	9,1866
219. n-Пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7$	$8,72 \pm 0,0211$		9,14179	9,1866
220. Изопропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$8,69 \pm 0,0111$	8,615 8,76108	9,13179	9,1366
221. n-Бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_9$	$8,69 \pm 0,0111$	8,511	9,14179	9,1866
222. Изобутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$8,69 \pm 0,0216$		9,19179	
223. Трет-бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$8,68 \pm 0,0216$	8,515	9,35179	9,0666
224. o-Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$8,56 \pm 0,0111$ $8,56 \pm 0,0258$	8,58108 8,397	8,97187	8,9666
225. m-Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$8,56 \pm 0,0111$ $8,59 \pm 0,0258$	8,315 8,58108	9,02187	
226. p-Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$8,445 \pm 0,0152$ $8,44 \pm 0,0258$	8,315 8,48108	8,88187	
227. o-Диэтилбензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			8,91187	
228. m-Диэтилбензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			8,99187	
229. n-Диэтилбензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			8,93187	
230. 1,2,3-Триметилбензол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	$8,48 \pm 0,0116$		8,75187	
231. 1,2,4-Триметилбензол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	$8,27 \pm 0,02116$			
232. 1,3,5-Триметилбензол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	$8,39 \pm 0,0211$ $8,41 \pm 0,0258$		8,79187	8,7466
233. Дурол	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$	$8,025 \pm 0,0116$ $8,05 \pm 0,0258$			8,5366
234. 1,2,4,5-Тетраметилбензол	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$	$8,03 \pm 0,02116$			
235. Пентаметилбензол	$\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$	$7,92 \pm 0,0258$ $7,92 \pm 0,02116$			8,3666

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
236. Гексаметилбензол	$C(CH_3)_6$	$7,85 \pm 0,0258$ $7,85 \pm 0,02116$			8,1566
237. Стирол	$C_6H_5CH=CH_2$	$8,47 \pm 0,02253$	8,35117	8,86179	
238. Этинилбензол	$C_6H_5C \equiv CH$	$8,815 \pm 0,005253$		9,15179	
239. Фторбензол	$C_6H_5-F$	$9,19 \pm 0,0111$	9,19733	9,0241	
240. о-Дифторбензол	$C_6H_4F_2$	$9,31 \pm 0,02116$			
241. п-Дифторбензол	$C_6H_4F_2$	$9,15 \pm 0,02116$			
242. 1,3,5-Трифторбензол	$C_6H_3F_3$	$9,3116$			
243. 1,2,4-Трифторбензол	$C_6H_3F_3$	$9,37 \pm 0,02116$			
244. 1,2,3,4-Тетрафторбензол	$C_6H_2F_4$	$9,61 \pm 0,02116$			
245. 1,2,3,5-Тетрафторбензол	$C_6H_2F_4$	$9,55 \pm 0,02116$			
246. 1,2,4,5-Тетрафторбензол	$C_6H_2F_4$	$9,39 \pm 0,02116$			
247. Пентафторбензол	$C_6HF_5$	$9,84 \pm 0,02116$			
248. Гексафторбензол	$C_6F_6$	$9,97 \pm 0,02116$			
249. п-Фтортолуол	$C_6H_4CH_3F$	$8,78 \pm 0,02116$			
250. о-Фтортолуол	$C_6H_5CH_2F$	$9,12 \pm 0,02116$			
251. α,α-Дифтортолуол	$C_6H_5CHF_2$	$9,45 \pm 0,02116$			
252. α,α,α-Трифтортолуол	$C_6H_5CHF_3$	$9,68 \pm 0,02116$	9,683108		
253. 1,α,α,α-Тетрафтортолуол	$C_6H_5CF_3F$	$9,69 \pm 0,02116$			
254. п-Фторанилин	$C_6H_4NH_2F$	$7,82 \pm 0,02116$			
255. м-Фторанилин	$C_6H_4NH_2F$	$7,90 \pm 0,02116$			
256. о-Фторанилин	$C_6H_4NH_2F$	$7,95 \pm 0,02116$			
257. о-Фтортолуол	$C_6H_4CH_3F$	$8,90 \pm 0,02116$			
258. м-Фтортолуол	$C_6H_4CH_3F$	$8,92 \pm 0,02116$			
259. Хлорбензол	$C_6H_5Cl$	$9,07 \pm 0,0211$	8,815 11,297*)	9,42179	
260. о-Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	$9,06 \pm 0,02116$		8,3109	
261. п-Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	$8,93 \pm 0,02116$			
262. п-Хлортолуол	$C_6H_4CH_3Cl$	$8,69 \pm 0,0211$			
263. Бромбензол	$C_6H_5Br$	$8,98 \pm 0,0211$		9,41179	

\*) Свободные электроны хлора.

## Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
264. о-Бромтолуол	$C_6H_4CH_3Br$	$8,78 \pm 0,0111$			
265. н-Бромтолуол	$C_6H_4CH_3Br$	$8,67 \pm 0,0211$			
266. о-Иодбромбензол	$C_6H_4JBr$	$8,35 \pm 0,111$			
267. Иодбензол	$C_6H_5J$	$8,73 \pm 0,0311$		$9,10179$	
268. н-Иодтолуол	$C_6H_4CH_3J$	$8,50 \pm 0,02116$			
269. Фенол	$C_6H_5-OH$	$8,50 \pm 0,0111$ $8,52 \pm 0,0358$		$9,03179$	
270. Бензальдегид	$C_6H_5-CHO$	$9,51 \pm 0,0211$ $9,60 \pm 0,0358$		$9,82179$	
271. Ацетофенон	$C_6H_5-COCH_3$	$9,65 \pm 0,03118$		$9,77179$	
272. Бензофенон	$C_6H_5-COC_6H_5$	$9,45 \pm 0,03118$			
273. Бензилметилэфир	$C_6H_5-CH_2-O-CH_3$	$8,85 \pm 0,0311$			
274. Анизол	$C_6H_5-O-CH_3$	$8,20 \pm 0,0211$			
275. Анилин	$C_6H_5-NH_2$	$7,70 \pm 0,0211$ $7,69 \pm 0,0358$			
276. Бензиламин	$C_6H_5-CH_2-NH_2$	$8,64 \pm 0,0358$			
277. Метиланилин	$C_6H_5-NH-CH_3$	$7,34 \pm 0,0358$			
278. Диметиланилин	$C_6H_5-N(CH_3)_2$	$7,14 \pm 0,0358$			
279. Фенилгидразин	$C_6H_5-NH-NH_2$	$7,62 \pm 0,0358$			
280. м-Толуидин	$C_6H_4CH_3NH_2$	$7,50 \pm 0,0358$			
281. Хинон	$O=(C_6H_4)=O$	$9,67 \pm 0,0358$			
282. Нафталин	$C_{10}H_8$	$8,12 \pm 0,0211$ $8,14 \pm 0,0258$	$8,111$		
283. 1-Метилнафталин	$C_{10}H_7-CH_3$	$7,96 \pm 0,0211$	$8,015$		
284. α-Нафтиламин	$C_{10}H_7-NH_2$	$7,30 \pm 0,03118$			
285. β-Нафтиламин	$C_{10}H_7-NH_2$	$7,25 \pm 0,03118$			
286. Антрацен	$C_{14}H_{10}$	$7,38 \pm 0,03118$			
287. Нафтацен	$C_{16}H_{12}$	$6,88 \pm 0,03118$			
288. Пирол	$(CH)_4NH$	$8,20 \pm 0,01253$	$8,90117$	$8,97215$	
289. Пиридин	$C_5H_5N$	$9,23 \pm 0,0311$ $9,40 \pm 0,03118$	$9,266162$	$9,833$	
290. γ-Пиколин	$C_5H_4NCH_3$		$9,01117$		
291. Хинолин	$C_9H_7N$	$8,30 \pm 0,03118$			
292. Акридин	$C_{13}H_9N$	$7,78 \pm 0,03118$			
293. Антрахинон	$C_{14}H_8O_2$	$9,34 \pm 0,03118$			
294. Карбонил хрома	$Cr(CO)_6$	$8,03 \pm 0,03103$			
295. Карбонил молибдена	$Mo(CO)_6$	$8,12 \pm 0,03103$			

## Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
296. Карбонил вольфрама	W(CO) <sub>6</sub>	8,18±0,03103			
297. Карбонил железа	Fe(CO) <sub>5</sub>	7,95±0,03103			
298. Карбонил никеля	Ni(CO) <sub>4</sub>	8,28±0,03103			
299. Родамин 6Ж		7,26±0,05118*)			
300. Индиго красный		7,32±0,05118*)			
301. Индиго голубой		7,17±0,05118*)			
302. Мероцианин		7,2±0,1118*)			
303. Хинолиновый синий		7,2±0,1118*)			
304. Пинацианол		7,1±0,1118*)			
305. Дидиклопентадиенил хрома	Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			6,91246	
306. Дидиклопентадиенил ванадия	V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			7,56246	
307. Дидиклопентадиенил магния	Mg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			7,76246	
308. Дидиклопентадиенил никеля	Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			7,06246	
309. Дидиклопентадиенил кобальта	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			6,2246	
310. Дидиклопентадиенил железа	Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			7,05246	
311. Дидиклопентадиенил марганца	Mn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			7,25246	
Неорганические соединения					
312. Водород	H <sub>2</sub>	15,4278	15,427139	15,44169 15,9170	
313. Кислород	O <sub>2</sub>	12,1±0,178 12,075±0,0111	12,211	13,0170 12,1244	
314. Азот	N <sub>2</sub>	15,5190 15,5812	15,581167 15,57626	16,5170 15,6033	
315. Окись углерода	CO	14,01±0,0111	13,9227 14,013251	14,1170	
316. Двуокись углерода	CO <sub>2</sub>	13,79±0,0111 14,0±0,378	13,73166 13,79157	14,4170 13,85198	
317. Окись азота	NO	9,20±0,0391 9,25±0,0252	9,24136	9,3170 9,4244	
318. Закись азота	N <sub>2</sub> O	12,90±0,0111 12,83±0,0791	12,72252 12,9426	12,9170 12,9245	
*) Порог появления ионов.					

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроско- пия	Электрон- ный удар	Полу- эмпи- риче- ский расчет
319. Двуокись азота	NO <sub>2</sub>	9,78±0,05253	12,30168	10,045	
320. Вода	H <sub>2</sub> O	12,59±0,0411 12,5±0,178	12,61146 12,5697	12,76179 12,6733	
321. Перекись во- дорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			12,1220	
322. Фтор	F <sub>2</sub>			16,5205	
323. Фтористый водород	FN			16,38205	
324. Хлор	Cl <sub>2</sub>	11,48±0,0411		11,80179	
325. Хлористый водород	HCl	12,74±0,0411	12,85154	12,78179	
326. Бром	Br <sub>2</sub>	10,55±0,0211		10,92179	
327. Бромистый водород	HBr	11,62±0,0411	11,9311	11,69179	
328. Йод	I <sub>2</sub>	9,28±0,0211		9,41179	
329. Йодистый во- дород	HI	10,38±0,0211	10,39154	10,48179	
330. Сера	S <sub>2</sub>			10,8199	
331. Сероводород	SH <sub>2</sub>	10,458±0,0452	10,473146 10,4297	10,4170 10,533	
332. Сероуглерод	CS <sub>2</sub>	10,080±0,0452 10,129±0,0452*)	10,079157 10,137157*)	10,13234	
333. Окись серы	SO			10,7171	
334. Сернистый ангидрид	SO <sub>2</sub>	12,42±0,02134 12,34±0,0211	12,05157	13,1147	
335. Селеноводород	SeH <sub>2</sub>		9,741	10,1249	
336. Теллуrowодо- род	TeH <sub>2</sub>		9,141		
337. Йодистый литий	LiI			8,55163	
338. Натрий	Na		5,138119	5,15217	
339. Йодистый натрий	NaI			8,8223	
340. Азид натрия	NaN <sub>3</sub>			11,7231	
341. Калий	K		4,339119	4,34217	
342. Йодистый калий	KI			8,3223	
343. Рубидий	Rb		4,176119	4,18217	
344. Цезий	Cs		3,893119	3,19217	
345. Ртуть	Hg		10,434119	10,43235	
346. Хлористый бор	BCl <sub>3</sub>			12,0242	
347. Алюминий	Al		5,98119	6,1218	

\*) Второй потенциал ионизации.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фотоионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
348. Окись алюминия	$Al_2O$			7,7218	
349. Европий	Eu			6,08248*)	
350. Тербий	Tb			5,98248*)	
351. Церий	Ce			5,60248*)	
352. Торий	Th			6,95248*)	
353. Кремнистый водород	$SiH_4$			12,2249	
354. Окись кремния	$SiO$			10,840	
355. Двуокись кремния	$SiO_2$			11,740	
356. Четыреххлористый кремний	$SiCl_4$			11,6186	
357. Трихлористый титан	$TiCl_3$			13,0159	
358. Четыреххлористый титан	$TiCl_4$			11,7159	
359. Германистый водород	$GeH_4$			12,3249	
360. Фосфористый водород	$PH_3$			10,0249	
361. Трихлористый фосфор	$PCl_3$			12,3200	
362. Хлористый мышьяк	$AsCl_3$			12,4200	
363. Трихлористая сурьма	$SbCl_3$			11,5200	
364. Четыреххлористый уран	$UCl_4$			11,5247	
Радикалы					
365. Водород	H		13,595141	13,62202	
366. Углерод	C		11,264119	11,1191	
367. Метенил	CH			11,1333	
368. Метилен	$CH_2$		10,396143	11,9195, 196	
369. Метил	$CH_3$		9,840142	9,68243 10,07203 10,11204 9,85196 9,95193, 188	
370. Этил	$CH_3-CH_2$			8,67203 8,78192	
371. n-Пропил	$CH_3-CH_2-CH_2$			8,69±0,05208 7,94±0,05207 7,80203	8,5843 8,68208 8,5199
372. Изопропил	$CH_3-CH-CH_3$			7,90±0,05208 7,77203 7,45178	7,8143 7,98208 7,7699

\*) Метод поверхностной ионизации.

Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		Фото-ионизация	Спектроскопия	Электронный удар	Полуэмпирический расчет
373. <i>n</i> -Бутил	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$			$8,64 \pm 0,05^{208}$	8,5743 8,64208 8,4799
374. Изобутил	$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2$			$8,35 \pm 0,05^{208}$	8,4243 8,55208
375. Втор-бутил	$(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CH}_3$			$7,93 \pm 0,05^{208}$	7,7643 7,87208 7,6799
376. Трет-бутил	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$			$7,42 \pm 0,05^{208}$ 7,19203 6,9178	7,1948 7,32208 6,9499
377. <i>n</i> -Пентил	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2$				8,4999
378. Втор-пентил	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_3$				7,6699
379. Трет-пентил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$				6,9499
380. Втор-гептил	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$				7,5699
381. Аллил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$			$8,16 \pm 0,03^{188}$ $8,25 \pm 0,08^{192}$	
382. Фгористый метил	$\text{CH}_2\text{F}$			9,35208	
383. Двухфтористый метил	$\text{CHF}_2$			9,45208	
384. Трехфтористый метил	$\text{CF}_3$			10,2; $10,1^{208}$ 8,9182	
385. Фтор	F		17,422119		
386. Хлор	Cl		12,959119		
387. Хлористый метил	$\text{CH}_2\text{Cl}$			$9,32 \pm 0,05^{208}$ $9,70 \pm 0,09^{212}$	
388. Двуххлористый метил	$\text{CHCl}_2$			9,30208 9,54212	
389. Треххлористый метил	$\text{CCl}_3$			8,78208	
390. Бром	Br		11,844119		
391. Бромистый метил	$\text{CH}_2\text{Br}$			9,30208 8,34212	
392. Двухбромистый метил	$\text{CHBr}_2$			$8,13 \pm 0,16^{212}$	
393. Йод	I		10,44119		
394. Сера	S		10,357119		
395.	HS			11,1198	
396.	CS			10,7199	
397. Кислород	O		13,615119		
398. Гидроксил	OH			13,733	
399. Азот	N		14,545119		
400. Циан	CN			14,0181	
401.	$\text{HO}_2$			11,53197	
402.	NH			13,1211	
403. Амин	$\text{NH}_2$			11,4210	



## Продолжение табл. XVIII

Соединение	Формула	Потенциалы ионизации, эв			
		фото-ионизация	спектро-скопия	электронный удар	полу-эмпири-ческий расчет
404.	$N_2H_2$			$9,85 \pm 0,1$	$210$
405.	$N_2H_3$			$7,88 \pm 0,2$	$210$
406.	$CH_3-N-NH_2$			$5,07$	$213$
407.	$CH_3-NH-NH$			$5,12$	$213$
408.	$CH_3-N-NH$			$5,29$	$213$
409.	$(CH_3)_3N_2$			$4,95$	$213$
410. Фенил	$C_6H_5$			$9,89$	$187$
411. Бензил	$C_6H_5-CH_2$			$7,73$	$188$
				$7,81$	$189$
412.	$n-C_6H_4CH_3CH_2$			$7,46$	$190$
413.	$o-C_6H_4CH_3CH_2$			$7,61$	$190$
414.	$m-C_6H_4CH_3CH_2$			$7,65$	$190$
415. Дифенилметил	$C_6H_5-CH-C_6H_5$			$7,32$	$232$
416. $\beta$ -Нафтилметил	$C_{10}H_7CH_2$			$7,56$	$232$
417. $\alpha$ -Нафтилметил	$C_{10}H_7CH_2$			$7,35$	$232$

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. «На пороге в космос». Материалы конференции по химической астрономии, Кембридж (США, 1956), М., ИЛ, 1960; M. Nicolet, Handb. d. Phys. Bd. 49, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
2. Э. Бургесс, К границам пространства, М., ИЛ, 1957; Я. Л. Альперт, УФН 71, 369 (1960).
3. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и в вакууме, М.—Л., Гостехиздат, 1950; Л. Лёб, Основные процессы электрических разрядов в газах, М.—Л., Гостехиздат, 1950; В. Л. Грановский, Электрический ток в газах, т. I, М.—Л., 1952.
4. A. R. Knudsen, J. E. Kupperian, J. Opt. Soc. Amer. 47, 440 (1957); T. A. Chubb, H. Fridman, Rev. Sci. Instrum. 26, 494 (1955).
5. A. D. Walsh, Henri Mem. Contribution to the Study of Molecular Structure (1947—1948), Desoer, Liège, стр. 191.
6. F. P. Lossing, I. Tanaka, J. Chem. Phys. 25, 1031 (1958).
7. Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов, А. Н. Теренин, ДАН СССР 122, 94 (1958).
8. Ф. И. Вилесов, М. Е. Акопян, Приб. техн. exper., №5, 145 (1962).
9. А. Н. Теренин, УФН 11, 276 (1931).
10. E. C. I. Inn, Spectrochimica Acta 7, 65 (1955).
11. K. Watanabe, J. Chem. Phys. 26, 542 (1957).
12. G. L. Weissler, Hand. d. Phys. 21, 304 (1956).
13. J. C. Boyce, Rev. Mod. Phys. 13, 1 (1941).
14. H. Sponer, E. Teller, Rev. Mod. Phys. 13, 75 (1941).
15. W. C. Price, Chem. Rev. 41, 257 (1947).
16. W. C. Price, R. Bralsford, P. V. Harris, Spectrochimica Acta 14, 45 (1959).
17. W. C. Price, Advances in Spectroscopy (N. Y.) 1, 56 (1959).
18. P. G. Wilkinson, J. Mol. Spectr. 6, 1 (1961).
19. P. Lenard, Ann. Phys. 1, 486 (1900); 3, 298 (1900); 8, 149 (1902).
20. F. Bloch, Compt. rend. 146, 892 (1908).
21. A. L. Hughes, Proc. Camb. Phil. Soc. 15, 483 (1910).
22. F. Palmer, Phys. Rev. 32, 1 (1911).
23. P. Lenard, C. Ramsauer, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. (1910—1911).

24. A. Martin, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 10 (1918).
25. A. L. Hughes, Du Bridge, Photoelektrik Phenomena, New York, London, p. 261, 1932.
26. K. E. Worley, Phys. Rev. 64, 207 (1943).
27. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
28. F. G. Houtermans, Z. Phys. 41, 619 (1927).
29. J. Stark, Phys. Z. 10, 614 (1909).
30. С. В. Серков, ЖРФХО 44, 293 (1912).
31. C. B. Gudden, Lichtelectrische Erscheinungen, 1928, стр. 231.
32. E. C. Allberry, Phil. Mag. 14, 400 (1932).
33. F. H. Field, J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena, Academic Press, New York, 1957.
34. Дж. Барнард, Современная масс-спектрометрия, М., ИЛ, 1957.
35. C. T. Compton et. al., Phys. Rev. 27, 274 (1926).
36. W. C. Price, W. T. Tyttte, Proc. Roy. Soc. A174, 207 (1940).
37. W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A174, 220 (1940); A179, 201 (1941).
38. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A185, 176 (1942).
39. W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A185, 182 (1946).
40. R. F. Porter, W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 23, 216 (1953).
41. W. C. Price, J. Chem. Phys. 16, 551 (1948).
42. H. Hurzeler, M. G. Inghram, J. D. Morrison, J. Chem. Phys. 28, 76 (1958).
43. D. P. Stevenson, The Energies of Hydrocarbon Radicals and Their Ions, № 29, стр. 19, Symposium at Amer. Chem. Soc. Meeting, Kansas City (March, 1954).
44. H. Hurzeler, M. G. Inghram, J. D. Morrison, J. Chem. Phys. 27, 313 (1957).
45. R. J. Kandel, Phys. Rev. 91, 436 (1953).
46. G. L. Weissler, J. A. R. Samson, M. Ogawa, G. R. Cook, J. Opt. Soc. Amer. 49, 338 (1959).
47. Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов, А. Н. Теренин, ДАН СССР 138, 1329 (1961).
48. Б. Л. Курбатов, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН СССР 140, 797 (1961).
49. E. P. Wigner, Phys. Rev. 73, 1602 (1948).
50. S. Geltman, Phys. Rev. 102, 171 (1956).
51. G. H. Wannier, Phys. Rev. 100, 1180 (1956).
52. K. Watanabe, J. Chem. Phys. 22, 1564 (1954).
53. H. J. Braddick, R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc. Lond. A143, 472 (1934).
54. R. W. Ditchburn, P. H. Jutsum, G. V. Marr, Proc. Roy. Soc. Lond. A219, 89 (1953).
55. Po Lee, G. L. Weissler, Phys. Rev. 99, 540 (1955).
56. Po Lee, G. L. Weissler, Proc. Roy. Soc. Lond. A219, 71 (1953).
57. J. D. Morrison, H. Hurzeler, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 33, 821 (1960).
58. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН СССР 115, 744 (1957).
59. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН СССР 140, 1037 (1961).
60. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. Lond. A205, 541 (1951).
61. J. Lennard-Jones, G. G. Hall, Disc. Faraday Soc. 10, 18 (1951).
62. R. E. Honing, J. Chem. Phys. 16, 105 (1948).
63. J. Lennard-Jones, G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. Lond. A213, 102 (1952).
64. G. G. Hall, Trans. Farad. Soc. 49, 113 (1953).
65. G. G. Hall, Trans. Farad. Soc. 50, 319 (1954).
66. J. L. Franklin, J. Chem. Phys. 22, 1304 (1954).
67. J. Tunstead, Proc. Phys. Soc. Lond. A66, 304 (1953).
68. R. W. Ditchburn, J. Tunstead, J. G. Yates, Proc. Roy. Soc. Lond. A181, 386 (1943).
69. P. H. Jutsum, Proc. Phys. Soc. Lond. A67, 190 (1954).
70. R. W. Ditchburn, G. V. Marr, Proc. Phys. Soc. Lond. A66, 655 (1953).
71. F. L. Mohler, C. Boeckner, J. Res. Nat. Bur. Stand. 3, 303 (1929).
72. H. Beutler, Z. Phys. 93, 177 (1935).
73. C. H. Moore, Atomic Energy Levels, vol. I, Nat. Bur. Standart, Washington, 1949.
74. G. V. Marr, Proc. Roy. Soc. Lond. A224, 83 (1954).
75. G. V. Marr, Proc. Phys. Soc. Lond. A67, 196 (1954).

76. F. H. Dorman, J. D. Morrison, A. J. C. Nicholson, J. Chem. Phys. **32**, 378 (1960).
77. A. Dalgarno, Proc. Phys. Soc. Lond. **A65**, 663 (1952).
78. N. Wainfan, W. C. Walker, G. L. Weissler, Phys. Rev. **99**, 542 (1955).
79. M. J. Seaton, Proc. Roy. Soc. Lond. **A208**, 408 (1951); Proc. Phys. Soc. Lond. **A67**, 927 (1954).
80. J. A. Wheeler, Phys. Rev. **43**, 258 (1933).
81. J. P. Vinti, Phys. Rev. **44**, 524 (1933).
82. B. Trumphy, Z. Phys. **71**, 720 (1931).
83. J. Hargreaves, Proc. Cambridge Phil. Soc. **35**, 75 (1929).
84. A. L. Stewart, Proc. Phys. Soc. Lond. **A67**, 917 (1954).
85. M. J. Seaton, Proc. Roy. Soc. Lond. **A208**, 418 (1951).
86. D. R. Bates, Mon. Not. Roy. Astronom. Soc. **106**, 423 (1946).
87. D. R. Bates, H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. Lond. **A177**, 281 (1941).
88. A. W. Ehler, G. L. Weissler, J. Opt. Soc. Amer. **45**, 1035 (1955).
89. D. R. Bates, M. J. Seaton, Mon. Not. Roy. Astronom. Soc. **109**, 698 (1949).
90. N. Wainfan, W. C. Walker, G. L. Weissler, J. App. Phys. **24**, 1318 (1953).
91. W. C. Walker, G. L. Weissler, J. Chem. Phys. **23**, 1962 (1955).
92. W. C. Walker, G. L. Weissler, J. Chem. Phys. **23**, 1540 (1955).
93. W. C. Walker, G. L. Weissler, J. Chem. Phys. **23**, 1547 (1955).
94. B. Steiner, C. F. Giese, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **34**, 189 (1961).
95. W. C. Price, Phys. Rev. **47**, 444 (1935).
96. J. P. Teegan, A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **47**, 1 (1951).
97. T. M. Sugden, A. D. Walsh, W. C. Price, Nature **148**, 373 (1941).
98. F. D. Fossini, Bur. Stand. J. Res. **12**, 735 (1934).
99. В. М. Баранов, Т. К. Ребане, Опт. и спектр. **8**, 268 (1960).
100. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, М., изд. МГУ, 1956.
101. W. C. Price, J. Chem. Phys. **3**, 256 (1935).
102. Ф. И. Вилесов, ДАН СССР **132** 1332 (1960).
103. Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов, ДАН СССР **140**, 1361 (1961).
104. W. C. Price, Annal. Rep. Chem. Soc. **36**, 46 (1939).
105. W. C. Price, J. Chem. Phys. **3**, 439 (1935).
106. A. D. Walsh, Annal. Rep. Prog. Chem. **44**, 32 (1947).
107. W. C. Price, R. W. Wood, J. Chem. Phys. **3**, 339 (1935).
108. V. J. Hammond, W. C. Price, J. P. Teegan, A. D. Walsh, Disc. Faraday Soc. **9**, 53 (1950).
109. W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. **A191**, 22 (1947).
110. Ф. И. Вилесов, ЖФХ **35**, 2010 (1961).
111. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2801 (1942).
112. А. И. Сидорова, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 2, 152 (1950).
113. А. И. Сидорова, ДАН СССР **77**, 327 (1954).
114. А. И. Сидорова, ЖФХ **28**, 525 (1954).
115. G. Scheibe, D. Brück, F. Dörr, Chem. Ber., Nr. 9—10, 867 (1952).
116. R. Bralsford, P. V. Harris, W. C. Price, Proc. Roy. Soc. **A258**, 459 (1960).
117. Л. Айзакс, У. Прайс, Р. Ридли, На пороге в космос, Материалы конференции по химической аэронауке, Кембридж (США, 1956), М., ИЛ, 1960, стр. 204.
118. Ф. И. Вилесов, ДАН СССР **132**, 632 (1960).
119. А. Н. Зайдель, В. Р. Прокофьев, С. М. Райский, Таблица спектральных линий, М., Гостехиздат, 1952.
120. А. Н. Теренин, В. Пороф, Phys. Z. Sowjetunion **2**, 299 (1932).
121. R. F. Herzog, F. F. Marmo, J. Chem. Phys. **27**, 1202 (1957).
122. Schönheit, Z. Phys. **149**, 153 (1957).
123. W. A. Chupka, J. Chem. Phys. **30**, 191 (1959).
124. K. Higasi, I. Omira, H. Baba, Nature **178**, 652 (1956).
125. М. Е. Акопян, Ф. И. Вилесов, Кинетика и катализ **4**, 39 (1963).
126. I. Tanaka, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. **26**, 715 (1957).
127. В. Л. Лёвшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М., Гостехиздат, 1951.
128. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, М., ИЛ, 1951.
129. I. Tanaka, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem. **35**, 821 (1957).
130. E. W. R. Steacie, D. J. Leroy, J. Chem. Phys. **11**, 164 (1943).

131. W. M. Smith, J. A. Stewart, G. W. Taylor, *Canad. J. Chem.* **32**, 961 (1954).
132. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, *ДАН СССР* **133**, 1060 (1960).
133. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, *ДАН СССР* **134**, 71 (1960).
134. E. C. I. Inn, *Phys. Rev.* **91**, 1194 (1953).
135. K. Watanabe, T. Namioka, *J. Chem. Phys.* **24**, 915 (1956).
136. K. Watanabe, F. F. Marmo, E. C. I. Inn, *Phys. Rev.* **91**, 1155 (1953).
137. А. Гиллет, Е. Штерн, *Электронные спектры поглощения органических соединений*, М., ИЛ, 1957.
138. E. J. Bowen, *Quart. Rev.* **4**, 240 (1950).
139. H. Beutler, H. O. Junger, *Z. Phys.* **100**, 80 (1936).
140. W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 200 (1940).
141. R. T. Birger, *Phys. Rev.* **52**, 241 (1937).
142. G. Herzberh, J. Shoosmith, *Canad. J. Phys.* **34**, 523 (1956).
143. G. Herzberh, *Canad. J. Phys.* **39**, 1511 (1961).
144. T. M. Sugden, A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 76 (1945).
145. W. C. Price, A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 381 (1945).
146. W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **4**, 147 (1936).
147. H. D. Smyth, D. M. Mueller, *Phys. Rev.* **43**, 121 (1933).
148. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 158 (1947).
149. W. A. Noyes, *J. Chem. Phys.* **3**, 430 (1935).
150. A. B. F. Duncan, *J. Chem. Phys.* **3**, 131 (1935); **8**, 444 (1940).
151. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 498 (1945).
152. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 56 (1946).
153. W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **4**, 539 (1936).
154. W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. A* **167**, 216 (1938).
155. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 35 (1945).
156. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 60 (1947).
157. W. C. Price, D. M. Simpson, *Proc. Roy. Soc. A* **165**, 272 (1938).
158. Y. Tanaka et al., *Science of Light (Japan)* **8**, 80 (1951).
159. J. Marriot, R. T. horburn, J. D. Craggs, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B67**, 437 (1954).
160. H. D. Hunt, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 18 (1953).
161. P. G. Wilkinson, *Canad. J. Phys.* **34**, 596 (1956).
162. M. F. El-Sayed, M. Kaska, Y. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **34**, 334 (1961).
163. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **23**, 477 (1955).
164. L. E. Lyons, G. C. Morris, *J. Mol. Spectr.* **4**, 480 (1960).
165. Y. Tanaka, T. Takamine, *Science Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **39**, 427 (1942).
166. G. B. Sabine, *Phys. Rev.* **55**, 1064 (1939).
167. K. E. Worley, F. A. Jenkins, *Phys. Rev.* **54**, 305 (1938).
168. W. C. Price, D. M. Simpson, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 106 (1941).
169. L. G. Smith, W. Bleakney, *Phys. Rev.* **49**, 883 (1936).
170. H. D. Smyth, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 347 (1931).
171. L. G. Smith, *Phys. Rev.* **51**, 263 (1937).
172. M. B. Koffel, R. A. Lad, *J. Chem. Phys.* **16**, 420 (1948).
173. J. A. Hipple, *Phys. Rev.* **53**, 530 (1938).
174. D. P. Stevenson, J. A. Hipple, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1588 (1942).
175. J. M. Delfosse, W. Bleakney, *Phys. Rev.* **56**, 256 (1939).
176. Field, *J. Chem. Phys.* **20**, 1734 (1952).
177. J. A. Hipple, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1590 (1942).
178. D. P. Stevenson, *Disc. Faraday Soc.* **10**, 35 (1951).
179. J. D. Morrison, J. C. Nicholson, *J. Chem. Phys.* **20**, 1021 (1952).
180. J. Hissel, *Bull. Soc. Roy. sci. Liège* **21**, 457 (1952).
181. C. A. McDowell, J. W. Warren, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1084 (1952).
182. V. H. Dibeler, R. M. Reese, F. L. Mohler, *J. Chem. Phys.* **20**, 761 (1952).
183. H. Bransch, C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4133 (1953).
184. J. P. Blewett, *Phys. Rev.* **49**, 900 (1936).
185. D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **18**, 1347 (1950).
186. R. H. Vought, *Phys. Rev.* **71**, 93 (1947).
187. F. H. Field, J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **22**, 1895 (1954).
188. F. P. Lossing, K. U. Ingold, I. H. S. Henderson, *J. Chem. Phys.* **22**, 621 (1954).
189. J. B. Farmer, I. H. S. Henderson, C. A. McDowell, F. P. Lossing, *J. Chem. Phys.* **22**, 1948 (1954).
190. J. B. Farmer, F. P. Lossing, D. G. H. Marsden, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **24**, 52 (1956).

191. W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **21**, 371 (1953).
192. J. B. Farmer, F. P. Lossing, Canad. J. Chem. **33**, 861 (1955).
193. F. P. Lossing, K. U. Ingold, I. H. S. Henderson, The Study of Free Radicals by Mass Spectrometry, Institute of Petroleum, London, 1953, срр. 102.
194. F. A. Long, L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2837 (1953).
195. J. A. Hipple, A. Langer, Phys. Rev. **69**, 691 (1946).
196. A. Langer, J. A. Hipple, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. **22**, 1836 (1954).
197. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys. **23**, 1364 (1955).
198. J. L. Franklin, H. E. Lumpkin, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 (1952).
199. H. D. Smyth, J. P. Blewett, Phys. Rev. **46**, 276 (1934).
200. P. Kusch, A. Hustrulid, J. T. Tate, Phys. Rev. **52**, 843 (1937).
201. M. M. Mann, A. Hustrulid, J. T. Tate, Phys. Rev. **58**, 340 (1940).
202. W. Bleakney, Phys. Rev. **35**, 1180 (1930).
203. J. A. Hipple, D. P. Stevenson, Phys. Rev. **63**, 121 (1943); A. C. Evans, Trans. Faraday Soc. **42**, 719 (1946).
204. J. D. Waldron, Trans. Faraday Soc. **50**, 102 (1954).
205. J. F. Borns, The Heat of Dissociation of  $N_2$  and the Appearance Potential of Some Ions Formed in  $F_2$  and  $HF$  by Electron Impact, Carbon Chemicals Co., Report K-1147, October 8, 1954.
206. J. W. Warren, J. D. Craggs, Mass Spectrometry, London, 1952, срр. 36.
207. D. P. Stevenson, Trans. Faraday Soc. **49**, 867 (1953).
208. E. P. Lossing, Advances in Mass Spectroscopy, London, New York, Paris, 1959, срр. 431.
209. R. F. Baker, J. T. Tate, Phys. Rev. **55**, 236 (1939).
210. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys. **29**, 442 (1958).
211. R. I. Reed, W. Snedden, J. Chem. Soc. **4132** (1959).
212. R. I. Reed, W. Snedden, Trans. Faraday Soc. **55**, 876 (1959).
213. V. H. Dibeler, J. L. Franklin, Advances in Mass Spectroscopy, London, New York, Paris, 1959, срр. 443.
214. D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 209 (1943).
215. I. Omura, H. Baba, K. Higasi, J. Phys. Soc. Japan **10**, 317 (1955).
216. J. Delfosse, W. Bleakney, Phys. Rev. **56**, 256 (1939).
217. J. T. Tate, P. T. Smith, Phys. Rev. **46**, 773 (1934).
218. R. F. Porter, P. Schissel, M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **23**, 339 (1955).
219. J. L. Franklin, F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1994 (1954).
220. A. J. Robertson, Trans. Faraday Soc. **48**, 229 (1952).
221. I. Omura, H. Baba, K. Higasi, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 147 (1955).
222. F. H. Field, J. L. Franklin, J. Chem. Phys. **21**, 550 (1953).
223. H. И. Ионов, ДАН СССР **59**, 467 (1948).
224. Liu, Ta-Kong, A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. **17**, 241 (1949).
225. T. M. Sugden, W. C. Price, Trans. Faraday Soc. **44**, 116 (1948).
226. W. C. Price, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. **A179**, 201 (1941).
227. C. A. McDowell, B. G. Cox, J. Chem. Phys. **22**, 946 (1954).
228. H. Z. Guthier, Z. Naturforsch. **9a**, 348 (1954).
229. R. F. Baker, J. T. Tate, Phys. Rev. **53**, 683 (1938).
230. D. P. Stevenson, J. A. Hipple, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2766 (1942).
231. R. H. Müller, G. C. Brous, J. Chem. Phys. **1**, 482 (1933).
232. A. G. Harrison, F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1052 (1960).
233. V. H. Dibeler, R. M. Reese, J. Res. Natl. Bur. Stand. **54**, 127 (1955).
234. J. D. Morrison, J. Chem. Phys. **19**, 1305 (1951).
235. W. R. Nottingham, Phys. Rev. **55**, 203 (1939).
236. J. Collin, Bull. Soc. Chem. Belges **62**, 411 (1953).
237. D'Or, J. Collin, Bull. Soc. Roy. sci. Liège **22**, 285 (1953).
238. R. J. Kandel, J. Chem. Phys. **23**, 84 (1955).
239. R. E. Fox, W. M. Hickam, J. Chem. Phys. **22**, 2059 (1954).
240. G. Nief, J. Chem. Phys. **48**, 333 (1951).
241. H. Hartman, H. Grunert, Z. Phys. Chem. **199**, 259 (1952).
242. O. Osberghaus, Z. Phys. **128**, 366 (1950).
243. E. W. C. Clarke, McDowell, Proc. Chem. Soc. **69** (1960).
244. H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 (1951).
245. E. G. C. Stueckelberg, H. D. Smyth, Phys. Rev. **36**, 478 (1930).
246. L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3689 (1955).

247. E. H. S. Burhop, H. S. W. Massey, C. Watt, The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Field, vol. 5, New York, 1949, стр. 145.  
248. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖЭТФ 40, 741 (1961).  
249. H. Neuert, H. Clasen, Z. Naturforsch. 7a, 410 (1952).  
250. W. C. Price, W. M. Evans, Proc. Roy. Soc. A162, 110 (1937).  
251. T. Takamine, Y. Tanaka, M. Iwata, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 40, 371 (1943).  
252. A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. 4, 638 (1936).  
253. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, J. Quant. Spectr. and Rad. Transfer 2, 369 (1962).  
254. K. Watanabe, J. Mottl, J. Chem. Phys. 26, 1773 (1957).

*Примечание при корректуре.* В работе Ватанабе и его сотрудников<sup>253</sup> приведена сводка  $I_p$ , полученных методом фотоионизации. Она опубликована после написания статьи, и, к сожалению, в табл. XVIII можно было включить только часть этих данных. В последние полтора года опубликован ряд прекрасных работ по фотоионизации газов и паров, которые по той же причине не обсуждены в этой статье.

---