

同位素氧-18分子的He I紫外光电子能谱*

王殿勋 李颖 李胜 陈本明

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 同位素氧-18分子, He I紫外光电子能谱(UPS)

气体分子的He I紫外光电子能谱(UPS)可提供分子不同能级的振动结构、能量以及成键类型上的大量信息。其中在探讨稳态分子的UPS研究中,人们对氧分子的研究已十分详尽^[1],但尚未计及同位素氧-18分子的UPS报导,涉及同位素分子的UPS研究,迄今为止仅有氘分子及其少数由氘原子组成的小分子,如DH, D₂O和ND₃等^[2-4]。

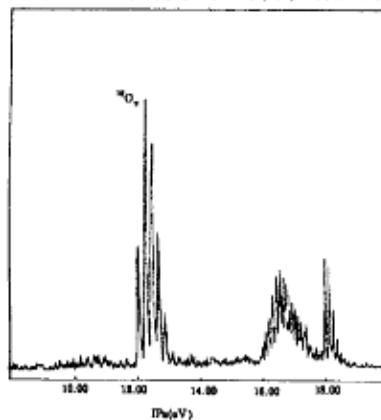


图1 ¹⁸O₂分子的UPS谱
Fig.1 UPS spectrum of ¹⁸O₂ molecules

鉴于同位素氧-18在高能物理、生物、医学以及化学等领域的重要作用,近期我国科学工作者已成功地制得高纯度的氧-18分子,研究它的性质及其与电子结构间的关系是十分紧迫的课题。为此,我们在开展与氧-18分子有关的UPS研究过程中,在国际上首先获得了氧-18分子的UPS谱^[5]。本文报导在同位素氧-18分子上的UPS结果,不但获得不同电子能级上的电离能位移,而且获得不同电子能级上振动频率、间距及其振动峰相对强度,亦即跃迁几率上与氧-16分子不同的大量信息。这不仅是国际上首次报导同位素氧-18分子的UPS谱,也必将促进人们对同位素氧-18分子本性的了解。

1 实验

同位素氧-18分子由中国科学院兰州近代物理所科研人员制得并为气相质谱计(MAT 271)所表征。

氧-18分子的UPS谱在一个适于瞬变种研究的双真空抽气系统的双室UPS谱仪^[6]上进行,对氢²P电子态的操作分辨为25meV,对苯e_{1g}光电子峰的计数不低于5000c/s,并以氢²P电子态和碘甲烷²E电子态的双重线做研究样品电离能(IPs)的校准。

1994-07-21 收到初稿, 1994-08-16 收到修改稿。联系人: 王殿勋。* 国家自然科学基金资助项目

2 结果与讨论

氧分子的基态电子组态可写为

$$KK(\sigma_g^+ 2S)^2(\sigma_u^- 2S)^2(\sigma_g^- 2P)^2(\Pi_u 2P)^4(\Pi_g^- 2P)^2 \cdot 3\sum_g^-$$

在 HeI 光电子能量 (21.22eV) 限内, 氧分子的 $1^2\Pi_g$ 、 $1^4\Pi_u$ 、 $1^2\Pi_u$ 和 $1^4\Sigma_g^-$ 状态下电子电离导致的光电子峰清楚地呈现在它的 UPS 谱上。作为氧-18 分子应有与 $^{16}\text{O}_2$ 相同的基态组态。图 1 示出氧-18 分子的 UPS 谱, 前沿轨道的四组光电子峰清楚地呈现在 UPS 谱上, 每个电子态的振动精细结构也反映在它的 UPS 扩展谱上。

图 2、3 分别给出氧-18 分子的 $1^2\Pi_g$ 和 $1^4\Pi_g$ 电子态的振动结构, 以及与之相对应的氧-16 分子的 UPS 谱。

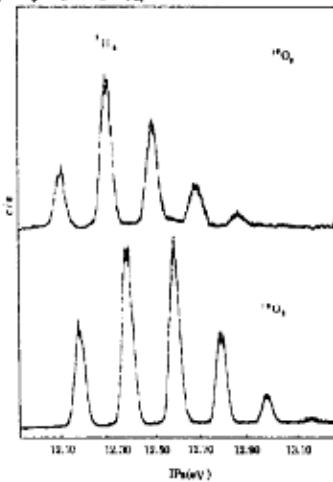


图 2 $^{18}\text{O}_2$ 和 $^{16}\text{O}_2$ 分子 $1^2\Pi_g$ 离子态的扩展 UPS 谱

Fig.2 Expanded UPS spectrum of $1^2\Pi_g$ ionic states for $^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}_2$ molecules

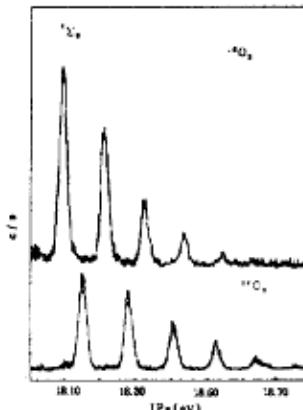


图 3 $^{18}\text{O}_2$ 和 $^{16}\text{O}_2$ 分子 $1^4\Sigma_g^-$ 离子态的扩展 UPS 谱

Fig.3 Expanded UPS spectrum of $1^4\Sigma_g^-$ ionic states for $^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}_2$ molecules

由图可见, 与氧分子相比较, $^{18}\text{O}_2$ 有下述特点:

(1) 不同电子能级的绝热电离势 (I_a) 表现出位移;

(2) 反映在每个电子态的振动峰间距缩小;

(3) 每个电子态上各振动峰的相对强度 (该振动峰能量上的光电离截面的反映), 也表现出明显的差别。

表 1 给出由氧-18 分子获得的 UPS 结果, 这些与氧-16 分子之间的差别归因于同位素-18 分子的同位素效应, 就是说由于氧原子核中增加两个中子, 导致质量差异与体积效应, 从而影响氧-18 分子 UPS 谱的精细结构。

表 1 $^{18}\text{O}_2$ 和 $^{16}\text{O}_2$ 分子的 UPS 数据
Table 1 UPS data of $^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}_2$ molecules

	$I_a^a)$ /eV			$A^b)$		$W_c^c)/\text{cm}^{-1}$		
	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}_2$	ΔI_a	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}_2$	$\Delta \nu$
$1^2\Pi_g$	12.08	12.14	-0.06	1.00	1.00	1636	1762	-126
				2.87	1.92	1585	1725	-140
				2.00	1.78	1539	1688	-149
				0.92	0.86	1501	1669	-168
				0.25	0.23			
$1^2\Pi_u$	16.02	16.09	0.07					
$1^4\Sigma_u$	18.10	18.16	-0.06	1.00	1.00	1001	1097	-96
				0.70	0.81	967	1063	-96
				0.30	0.47	936	1032	-96
				0.18	0.26	908	998	-90
				0.04	0.19			

a) I_a means the adiabatic ionization potentials;

b) A means the ratio of relative intensity for vibrational peaks after correcting analyzer electron energy sensitivity;

c) W_c means the vibrational intervals, and the error is $\pm 50\text{cm}^{-1}$, $1\text{eV}=8065.667\text{cm}^{-1}$

参 考 文 献

- 1 Turner D W, Baker C, Baker A D, Brundle C R. Molecular Photoelectron Spectroscopy. London: Wiley-Inter-Science, 1970
- 2 Cornford A B, Frost D C, McDowell C A, et al. *Chem. Phys. Letters.* 1970, 5:486
- 3 Asbrink L, Rabalais J W. *Chem. Phys. Letters.* 1971, 12:182
- 4 Weiss M J, Lawrence G M. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53:214
- 5 Wang Dianxun, Li Ying, Li Sheng, Chem Beaming, "He I Photoelectron Spectroscopy(UPS) of Isotopic Atoms". *Chem. Phys. Letters.*, in press
- 6 Wang Dianxun, Li Ying, Li Sheng, Zhao Hengqi. *Chem. Phys. Letters.* 1994, 222:167

He I Photoelectron Spectroscopy(UPS) of Isotopic $^{18}\text{O}_2$ Molecules

Wang Dianxun Li Ying Li Sheng Chen Benming
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080 China)

Abstract He I photoelectron spectrum of isotopic $^{18}\text{O}_2$ molecules has been firstly recorded on a double-chambers UPS machine II which was built specifically to detect transient species. In comparison with UPS results of oxygen molecules $^{16}\text{O}_2$ it is found that the reduction of adiabatic ionization potentials IPs, the decreases of vibrational intervals and the change of intensity of vibrational components on each ionic state of isotopic $^{18}\text{O}_2$ molecules obviously appear on the UPS spectrum.

Keywords: Isotopic $^{18}\text{O}_2$ molecules, He I photoelectron spectroscopy(UPS)