

H_5^+ 团簇离子及其中性团簇产物 H_3 和 H_4^*

杨百方 缪竞威 杨朝文 师勉恭

(四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室 原子核科学技术研究所 成都 610064)

(2002 年 9 月 18 日收到, 2002 年 11 月 8 日收到修改稿)

报道了 H_5^+ 的实验结果, 分析讨论了 H_5^+ 的形成和分解途径. 根据理论分析, 以稳定的 H_3^+ 为核心与一个或多个氢分子结合可能形成稳定的 H_n^+ 氢团簇离子. 另一方面, 在高频离子源中, 有发生 H_3^+ 与 H_2 反应的条件. 实验中, 从高频离子源引出的离子束被静电加速器加速, 然后用 90° 磁分析器选择质量数为 5 的离子, 再将这些离子偏转 20° , 最后在 20° 方向测量它们的能谱. 从能谱发现, 在高频离子源中可能通过 H_3^+ 与 H_2 的离子-分子反应形成了 H_5^+ 团簇离子, 并且在 H_5^+ 的分解产物中还发现可能存在 H_3 和 H_4 等中性团簇产物.

关键词: H_5^+ 团簇离子, H_3 中性团簇, H_4 中性团簇

PACC: 3400, 3500, 3600

1. 引言

最初研究 H_n^+ 是由液氢膨胀产生 H_n , 然后由电子电离产生 n 很大的 H_n^+ , 它们再分裂成 n 较小的 H_n^+ ($n = 3-61$, 奇数)^[1-5]. 能不能由小到大形成 H_n^+ 团簇呢? 文献[6]的理论研究提出, 以稳定的 H_3^+ 为核心与一个或多个氢分子结合可能形成稳定的 H_n^+ 氢团簇离子 ($n = 5-13$, 奇数). 该文还计算了奇数 $n = 3-13$ 的最佳几何结构. 在 H_n^+ 团簇离子形成过程中, H_3^+ 好比是电子“受主”, H_2 是电子“施主”, 受主与施主之间的静电引力使它们形成比较稳定的团簇. 因此, 理论认为由 H_3^+ 与一个或多个 H_2 的离子-分子反应可能合成较大的 H_n^+ 团簇 (n 为奇数).

在高频离子源中, 有大量的 H_3^+ 离子和丰富的 H_2 分子, 有条件发生上述的离子-分子反应形成 H_n^+ 氢团簇离子 ($n = 5-13$, 奇数). 根据这种思路, 作者于 1997 年首次用高频离子源在 2.5 MV 静电加速器上探索 H_n^+ 团簇. 在实验中观察到了 H_4^+ , H_5^+ 和 H_7^+ 存在的信息^[7-10]. 促使作者在改进实验条件后继续进行 H_n^+ 团簇离子的探索^[11]. 那次实验结果与改进

实验条件之后测量的结果非常一致, 都证明可以从离子-分子反应获得 $n > 3$ 的 H_n^+ 氢团簇离子. 在报道 H_4^+ 结果的基础上, 本文继续报道关于 H_5^+ 团簇的实测结果.

2. H_n^+ 团簇离子的测量方法

实验证明, 在高频离子源中, 可以产生非常微弱的 $n > 3$ 的 H_n^+ 团簇离子. 由于 $n > 3$ 的 H_n^+ 数量太少, 用微安表不能测量它们的束流强度, 但是可以用荧光屏观察它们是否产生, 或者用探测器直接测量它们的能谱.

在文献[12]中已经对 $n > 3$ 的 H_n^+ 团簇离子测量方法作了详细描述, 这里只作扼要介绍. 图 1 是 H_n^+ 测量装置示意图. 从高频离子源引出的氢团簇离子束, 在 2.5 MV 静电加速器中加速到一定能量经 90° 磁分析器(入口、出口固定光阑 1 和光阑 2 孔径分别为 1.7 和 1.0 mm)按质量分开之后, 形成具有单一能量的特定的 H_n^+ 团簇离子束.

在 90° 磁分析器中, 1.2 MeV 的各种 H_n^+ 离子 ($n \leq 13$) 的偏转电流如图 2 所示. H_n^+ 束经活动光阑 C_1, C_2 准直后, 通过 20° 磁分析器偏转. 在 20° 方向观察到各种 H_n^+ 离子的偏转电流如图 3 所示. 从 H^+ 到

* 国家自然科学基金(批准号: 19975033, 19975034, 10175041)和高校博士学科点专项基金(批准号: 2000061017)资助的课题.

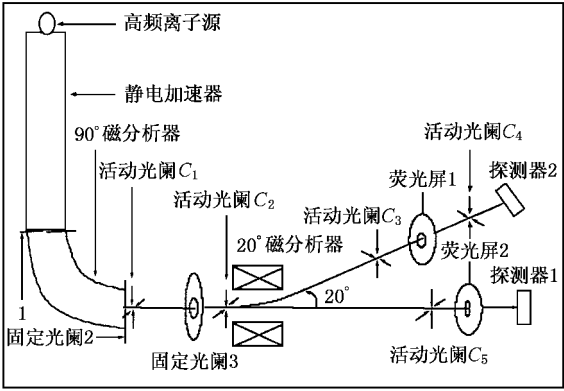


图 1 H_n^+ 测量装置示意图

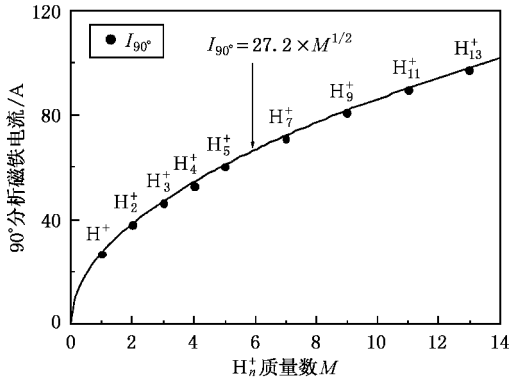


图 2 在 90°方向 1.2 MeV H_n^+ 的磁偏转电流

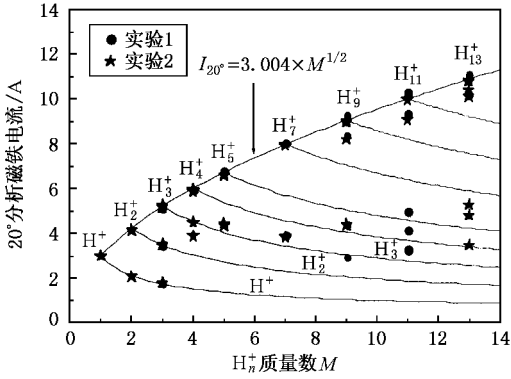


图 3 在 20°方向 1.2 MeV H_n^+ 的磁偏转电流 ●为 H_n^+ 荧光观察 ★为 H_n^+ 能谱测量

H_{13}^+ 的偏转电流拟合曲线为

$$I_{H_n^+} = \sqrt{M_n} \times I_{H^+} = 3.004 \times M_n^{1/2}, \quad (1)$$

式中 M_n 为 H_n^+ 的质量数, I_{H^+} 为在 20°方向观察到 H^+ 束斑时的偏转电流, 对 1.2 MeV 的 H^+ 为 3.004 A. 由图 3 可见, 从 H_2^+ 到 H_{13}^+ 实测偏转电流落在这条拟

合曲线上. H_n^+ 子体 H_L 的偏转电流拟合曲线为

$$I_{H_L} = I_{H_n^+} \times M_L / M_n, \quad (2)$$

式中 M_L 为 H_L 的质量数, 这里 H_L 可能是氢离子、氢原子或氢分子. 从图 3 看到, H_2^+ 的 H^+ , H_3^+ 的 H^+ 和 H_2^+ 子体都落在相应的曲线上, 从许多 H_n^+ 团簇离子都能观察到质量数为 3 或 4 (H_3^+ 或 H_4^+) 的子体束斑, 这为分析 H_n^+ 团簇离子的能谱提供了可靠的依据. 从荧光观察知道 H_4^+ , H_5^+ , H_7^+ , H_9^+ , H_{11}^+ 和 H_{13}^+ 都有清楚的荧光光斑. 图 3 中用圆点表示荧光观察点, 用星号表示能谱测量点.

在每次测量中总是首先调试 H^+ , H_2^+ , H_3^+ 的束流, 观察它们明亮的束斑, 由此得到它们及其分裂产物在 20°方向的偏转电流 I_{H^+} , $I_{H_2^+}$ 和 $I_{H_3^+}$, 并且使 C_1 , C_2 , C_3 和 C_4 以及探测器处于合适位置. 然后再调节 $n > 3$ 的 H_n^+ 离子, 观察它的束斑, 得到这种离子及其分裂产物偏转 20°的偏转电流 $I_{H_n^+}$. 在观察各种 H_n^+ 离子及其子体偏转电流的基础上, 在 20°方向用金-硅面垒探测器对 H_n^+ 进行能谱测量. 从而确定这些 H_n^+ 团簇离子是否存在. 从图 3 可以看到, 大多数 H_n^+ 的荧光观察点与能谱测量点是重合的. H_n^+ 子体荧光观察点与能谱测量点不尽相同, 这与观察和测量时的情况有关. 荧光观察时 C_2 , C_3 可以适当放开以便于观察, 能谱测量时对 C_1 , C_2 , C_3 和 C_4 又作了精心调整.

3. H_5^+ 的测量结果

在 20°方向由荧光观察中得到, 1.2 MeV 的 H_5^+ 离子的偏转电流为 6.537 A. H_5^+ 在高频离子源中产生, 在静电加速器中加速到 1.2 MeV 后, 经过 90°磁分析器偏转到水平方向, 在此偏转电流下, 经过磁分析器偏转 20°. 从 C_2 到 C_4 近 2.6 m 的运行路径上, H_5^+ 与真空管道内的残余气体碰撞而分裂, 产生各种分裂子体. 通过 C_3 , C_4 之后, 用低噪声金-硅面垒探测器 2 测量了 H_5^+ 及其分裂子体的能谱. 图 4 是实测的 1.2 MeV 的 H_5^+ 离子的能谱. 在图 4(a) 的对数坐标图上清楚地看到 H_5^+ 及其分裂子体 H^+ , H , H_2^+ , H_2 , H_3^+ , H_3 , H_4^+ 和 H_4 的能谱分布. 但是, 经过残余气体碰撞留存下来的 H_5^+ 已经很少, 在图 4(b) 的直角坐标图中 H_3 , H_4^+ , H_4 和 H_5^+ 的能谱需放大 100 倍才能看到. 尽管如此, 从图 4 仍可清楚地看到 H_5^+

及其分裂子体 H^+ 、 H 、 H_2^+ 、 H_2 、 H_3^+ 、 H_3 、 H_4^+ 和 H_4 的能谱分布.

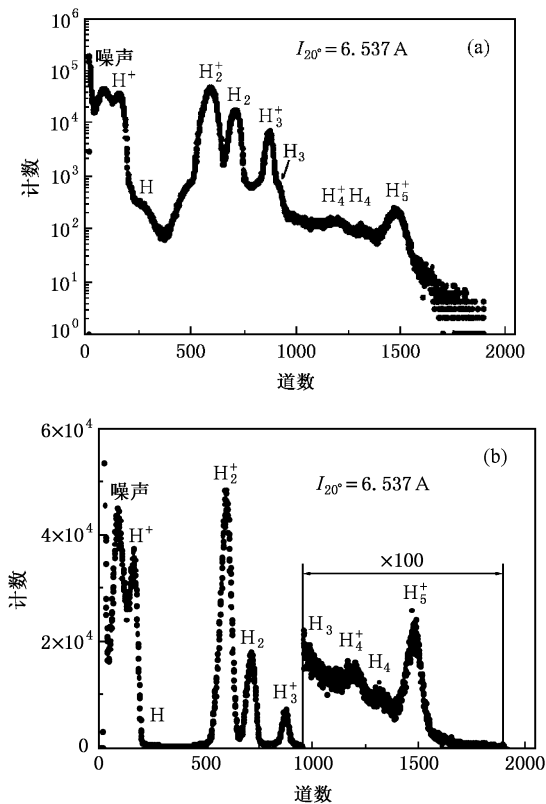


图 4 1.2 MeV H_5^+ 团簇离子的能谱分布 (a)对数坐标轴下的能谱峰 (b)直角坐标轴下的能谱

图 4 中的峰所代表的产物是如何确定的呢?在 H_3^+ 束流偏转中,随着偏转电流的增加,相继观察到 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 的束斑,并且还观察到伴随 H^+ 、 H_2^+ 分别有微弱的 H 、 H_2 束斑.根据这个经验,在 4.317 A 的偏转电流下,测量到了 H_5^+ 的分解子体能谱.由图 3 可见,在此电流附近也观察到过荧光光斑.图 5 是这个实验的结果.从图 5 可清楚地看到 H_5^+ 的分解子体 H_2^+ 、 H_2 和 H_3^+ 引起的谱峰.在 4.317 A 的偏转电流下 20° 方向上探测器 2 接收不到 H_4^+ 和 H_5^+ . 因此测量的能谱峰只能是 H_2^+ 、 H_2 和 H_3^+ . 根据图 5 的辅助实验结果,很容易判断并确定图 4 中各个峰所代表的产物.

从图 4 可以清楚地看到 H_5^+ 离子及其分解子体 H^+ 、 H 、 H_2^+ 、 H_2 、 H_3^+ 、 H_3 、 H_4^+ 和 H_4 . 这里特别要提一下 H_3 和 H_4 . 通常认为不存在这些中性分子^[13,14],而在金属氢形成理论研究中,理论计算了 H_n ($n=2,3,4,5,7,9,13$) 的稳定性,证明 H_3 和 H_4 都有较稳定的

结构^[15].但是,是否存在 H_3 和 H_4 分子没有见到实验证实.作者在标定图 4(a) 的谱峰位时,在认为不存在 H_4 的情况下,总有一个峰位没有着落.当考虑存在 H_4 时,如图 4 所示的所有谱峰位都得到标定.因此作者认为这可能是 H_3 和 H_4 存在的实验证据.

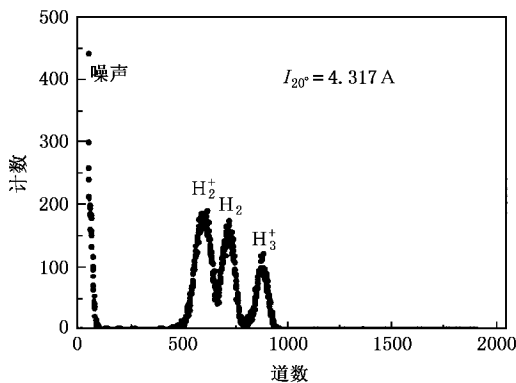


图 5 在 20° 方向 1.2 MeV H_5^+ 团簇离子的子体能谱分布

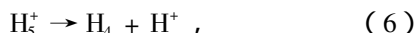
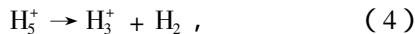
4. H_5^+ 团簇的形成和分解

文献 6 认为,以稳定的 H_3^+ 为核心与一个或多个氢分子结合可能形成稳定的 H_n^+ 氢团簇离子.因此 H_3^+ 与一个氢分子结合形成 H_5^+ 离子,



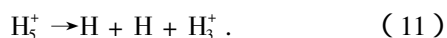
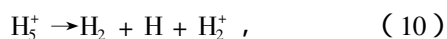
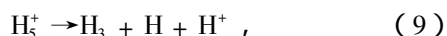
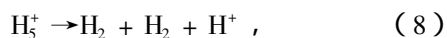
在高频离子源中,由离子-分子反应大量形成 H_5^+ 之后,有可能继续发生离子-分子反应形成 $n > 3$ 的 H_n^+ . 从实验测量到 H_5^+ 的能谱,证明发生了这个反应.

H_5^+ 团簇形成以后,在任何一次碰撞中都可能发生分解(为了简洁,在下面的反应中未加进参与碰撞的残余气体分子如 O_2 、 N_2 、 CO 等).作为有稳定结构的团簇, H_5^+ 形成以后 4 个氢原子和 1 个质子混为一体,“忘记”了生成它的母体分子、离子,故分解反应不一定是生成反应的逆反应.从图 4 可清楚地看到 H_5^+ 及其分解子体 H^+ 、 H 、 H_2^+ 、 H_2 、 H_3^+ 、 H_3 、 H_4^+ 和 H_4 . 从 H_5^+ 的分解子体种类看,可能的分解途径有



(4) 式是生成反应 (3) 式的逆反应,而 (5) (6) 式分别是中性 H_3 、 H_4 分子的形成反应 (7) 式是 H_4^+ 和 H 的形成反应.作者在关于 H_5^+ 团簇的实验研究中,没有

发现 H_3 分子^[14],而在关于 H_4^+ 、 H_5^+ 团簇离子的实验研究中都发现了 H_3 分子存在的证据.此外,从图 4 (b)清楚地看到 H^+ 、 H_2^+ 、 H_2 、 H_3^+ 比较多;而 H 、 H_3 、 H_4^+ 、 H_4 和 H_5^+ 相对较少.前者比后者大 1—2 个数量级,可见在一次碰撞中还有另外的反应产生 H^+ 、 H_2^+ 、 H_2 、 H_3^+ ,



从这些可能存在的分解途径可以解释实验结果.这些反应说明 4 个氢原子和 1 个质子混为一体的 H_5^+ 虽然有稳定结构,但仍然不是特别稳定的,它在一次碰撞中就可能分裂成多种碎块.在分解产物中 H_2^+ 最多而 H_4 最少,可见发生(10)式的可能性比发生(6)式的大.如果考虑 H_4 不稳定(6)式的最终结果和(8)式的相同.考虑 H_3 不稳定(5)式的最终结果和(10)式的相同.(4)式和(11)式都可以形成 H_3^+ ,考虑到 H 较少而 H_2 、 H_3^+ 较多,发生(4)式反应的概率大,而发生(11)式反应的概率小.

5. 讨 论

从图 4 可以看到, H^+ 和 H 、 H_2^+ 和 H_2 、 H_3^+ 和 H_3

以及 H_4^+ 和 H_4 , 它们的峰位置彼此清楚地分开,中性原子、分子峰位总比相应的原子离子、分子离子峰位高.中性原子、分子只比相应的原子离子、分子离子多 1 个电子,它们的峰位应该高一些,但是不能据此解释较大的峰位差.较大的峰位差可能是原子和分子离子在 20°磁偏转之后沿着圆弧轨道运行,而中性原子和分子是在 20°磁偏转之后产生,然后沿着圆弧轨道的切线方向运行,因此中性原子和分子是垂直入射到探测器的,而原子离子和分子离子是斜入射到探测器的.在探测器中,入射面有一层金膜,粒子在其中会损失部分能量,这部分能量对探测器收集的能量信息没有贡献.垂直入射时在金层中损失的能量较小,斜入射损失能量较大.因此,虽然 H^+ 和 H 、 H_2^+ 和 H_2 、 H_3^+ 和 H_3 、 H_4^+ 和 H_4 有相近的能量,由于在金层中的能量损失差异较大,造成它们分别有较大的“能量差”.

从图 4 还可以看到, H^+ 和 H_2^+ 峰相隔较远,而 H_2^+ 和 H_3^+ 、 H_3^+ 和 H_4^+ 以及 H_4^+ 和 H_5^+ 的峰位彼此相隔较近, H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 、 H_4^+ 和 H_5^+ 的峰位道数不成正比.也就是它们的能量随着质量数的增加偏离线性关系.在其它 H_n^+ 团簇中也有类似情况,例如 H_4^+ 实验中 H^+ 和 H_2^+ 峰相隔较近,而 H_2^+ 和 H_3^+ 、 H_3^+ 和 H_4^+ 峰彼此相隔较远.这个问题一直找不到圆满的解释,有待进一步研究予以解决.

- [1] Clappitt R, Gowland L 1969 *Nature* **223** 815
- [2] Hiraoka K, Kebarle P 1975 *Chem. Phys.* **62** 2267
- [3] Farizon M, Clouvas A, de Castro Faria N V et al 1991 *Phys. Rev. A* **43** 121
- [4] Wringht L R, Borkman R F 1982 *Chem. Phys.* **77** 1838
- [5] Farizon M, de Castro Faria N V, Farizong-Mazuy B et al 1992 *Phys. Rev. A* **45** 179
- [6] Hirao K, Yamabe S 1983 *Chem. Phys.* **80** 237
- [7] Shi M G, Miao J W, Yang B F et al 1998 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **15**(Suppl) 427 (in Chinese) [师勉恭、缪竞威、杨百方等 1998 原子与分子物理学报 **15**(增刊) 427]
- [8] Yang B F, Miao J W, Shi M G et al 1999 *Journal of Sichuan University* (Natural Science) **36** 236 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、师勉恭等 1999 四川大学学报(自然科学版) **36** 236]
- [9] Yang B F, Miao J W, Shi M G et al 1998 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **15**(Suppl) 571 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、师勉恭等 1998 原子与分子物理学报 **15**(增刊) 571]
- [10] Shi M G, Miao J W, Yang B F et al 1999 *Journal of Sichuan University* (Natural Science) **36** 775 (in Chinese) [师勉恭、缪竞威、杨百方等 1999 四川大学学报(自然科学版) **36** 775]
- [11] Yang B F, Miao J W, Shi M G et al 2000 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **17** 158 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、师勉恭等 2000 原子与分子物理学报 **17** 158]
- [12] Yang B F, Miao J W, Yang C W et al 2003 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **20** 20 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、杨朝文等 2003 原子与分子物理学报 **20** 20]
- [13] Yang B F, Miao J W, Yang C W et al 2002 *Nuclear Physics Review* **19**(Suppl) 128 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、杨朝文等 2002 原子核物理评论 **19**(增刊) 128]
- [14] Yang B F, Miao J W, Yang C W et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 55 (in Chinese) [杨百方、缪竞威、杨朝文等 2002 物理学报 **51** 55]
- [15] Gou Q Q 1998 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **15**(Suppl) 257 (in Chinese) [清泉 1998 原子与分子物理学报 **15**(增刊) 257]

H_5^+ cluster ion and its neutral products H_3 and H_4 *

Yang Bai-Fang Miao Jing-Wei Yang Chao-Wen Shi Mian-Gong

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education ,Institute of Nuclear Science and Technology ,
Sichuan University , Chengdu 610064 ,China)

(Received 18 September 2002 ; revised manuscript received 8 November 2002)

Abstract

The experimental results for H_5^+ cluster ions are reported. The formation and dissociation of H_5^+ cluster ions were discussed. According to theory , stable H_n^+ cluster ions may be formed by H_3^+ core with one or more H_2 molecule. On the other hand , there exist conditions for the reaction of H_3^+ and H_2 in a rf ion source. In the experiments , the ion beam was accelerated by van de Graff and selected by 90° analysis magnet in the condition of current for mass number 5 , and then diffracted by 20° analysis magnet , the energy spectrum of ion beam was obtained. From the spectrum , it is found that H_5^+ cluster ions may be formed from the ion-molecular interaction between H_3^+ ion and H_2 neutral molecule in rf ion source and that there may exist H_3 and H_4 neutral clusters among the products of H_5^+ cluster ions.

Keywords : H_5^+ cluster ions , H_3 cluster , H_4 cluster

PACC : 3400 , 3500 , 3600

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10175041 ,19975033 and 19975034) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 2000061017).