

# $H_5^+$ 团簇离子及其中性团簇产物 $H_3$ 和 $H_4$ <sup>\*</sup>

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)<sup>[1—5]</sup>。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<sup>[7—10]</sup>。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<sup>[11]</sup>。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。

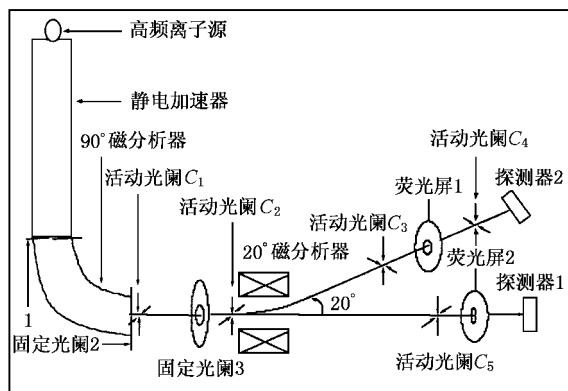
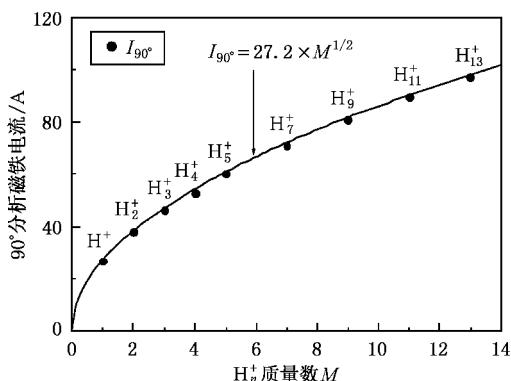
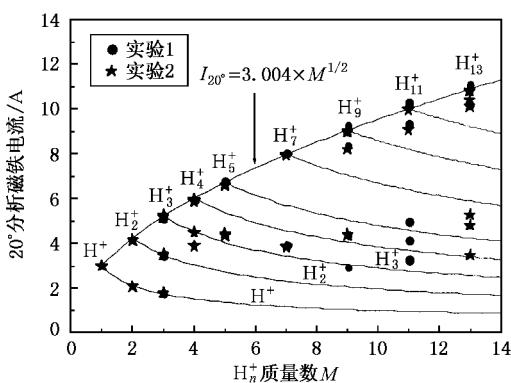
## 2. $H_n^+$ 团簇离子的测量方法

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

$$I_{H_{13}^+} = \sqrt{M_n} \times I_{H^+} = 3.004 \times M_n^{1/2}, \quad (1)$$

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  $H^+$ ,  $H$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H_4^+$  和  $H_5^+$  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.

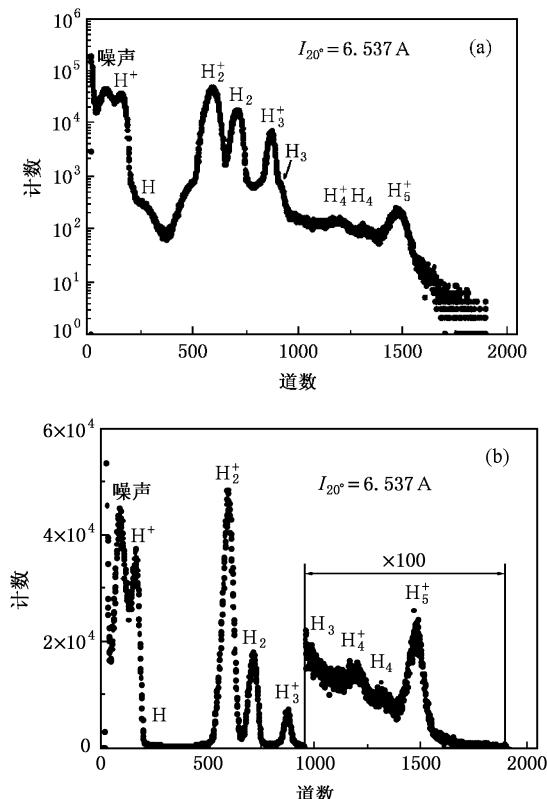


图 4 1.2 MeV  $H_5^+$  团簇离子的能谱分布 (a) 对数坐标轴下的能谱峰 (b) 直角坐标轴下的能谱

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<sup>[13, 14]</sup>, 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<sup>[15]</sup>. 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.

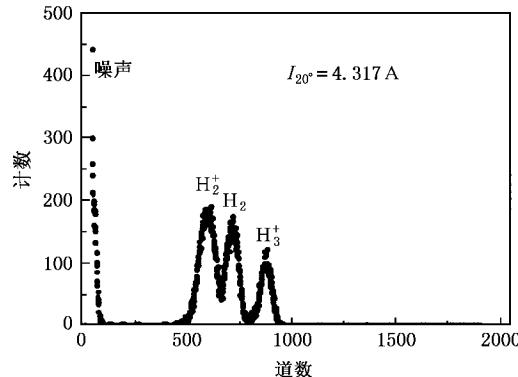


图 5 在 20° 方向 1.2 MeV  $H_5^+$  团簇离子的子体能谱分布

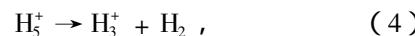
#### 4. $H_5^+$ 团簇的形成和分解

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,



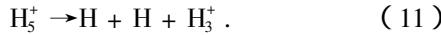
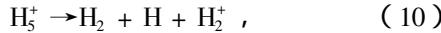
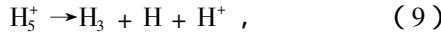
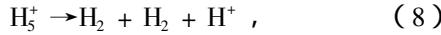
在高频离子源中, 由离子-分子反应大量形成  $H_3^+$  之后, 有可能继续发生离子-分子反应形成  $n > 3$  的  $H_n^+$ . 从实验测量到  $H_5^+$  的能谱, 证明发生了这个反应.

$H_5^+$  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<sup>[14]</sup>,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  $A$  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] Clampitt 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] Wrington 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 $H_4$ <sup>\*</sup>

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 ).