

用离子阱经 $H_2^+ + H_2$ 碰撞反应制备 H_4^+

汪华英*, 张霞

(北京师范大学物理系 北京 100875)

摘要: 用 Penning 型离子阱经碰撞反应 $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_4^+$ 产生稳定的 H_4^+ , 主要的反应产物是 H_3^+ , 但十分明显地观测到 H_4^+ 信号, H_4^+ 在阱中稳定存在时间长达 0.1 s 量级, 远比 Kirchner 等人测量的 10^{-6} s 量级长, 最后讨论了生成 H_4^+ 的反应过程机制。

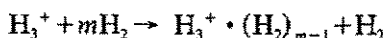
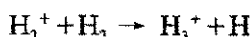
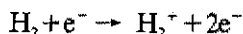
关键词: Penning 型离子阱; 离子谱; 团簇离子; 碰撞反应

中图分类号: Q06/027

文献标识码: A

1 引言

碰撞反应 H_2^+/H_2 是最简单的双分子反应过程, 是天体物理学、行星大气化学、负离子源技术以及 H_n^+ 团簇等领域中最基本的物理化学过程之一。这一反应过程是如何进行的? 一直是理论和实验物理学家关注的问题。自从 1912 年探测到 H_3^+ 以来, 人们对这一问题进行了大量的理论和实验研究, 公认为反应的主要生成物是 H_3^+ , 此外还有 H_5^+ 等奇数离子 (H_{2m+1}^+)。例如在氢离子源中, 主要反应过程为:



已经观测到 $m=1 \sim 22$ 的值^[1-3], 人们费尽心机, 试图得到偶数团簇离子 H_{2m}^+ (H_2^+ 除外), 但都失败了, 为什么偶数团簇离子 (H_{2m}^+) 如此难得! 即使是最简单的 H_4^+ 也没有观测到^[4]。这里的根本问题在于反应 ($H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$) 过程中有没有中间产物 H_4^+ 的参与? 即反应过程为 $H_2^+ + H_2 \rightarrow (H_4^+) \rightarrow H_3^+ + H$ 。反应动力学研究结果表明, 该反应是“直接的”, 即使在低能范围也是如此^[5, 6], 于是中间产物 H_4^+ 的稳定性问题成为理论研究的焦点。理论计算结果表明, H_4^+ 的稳定结构为等边三角形结构的 H_3^+ 核束缚一个氢原子^[7, 8], 如图 1 所示。 H_4^+ 相对于分解产物 ($H_3^+ + H$) 的结合能 De 、键长、键角如表 1 所示。

表 1 H_4^+ 的结构参数
Table 1 Structure parameters of H_4^+

	$\theta(R_2 \sim R_3)$	$R_1/\text{a.u.}$	$R_2/\text{a.u.}$	$R_3/\text{a.u.}$	De/kJmol^{-1}
1 ^[7]	62.9°	1.71	1.71	3.49	20.1
2 ^[8]	53.3°	1.76	1.76	2.65	30.5

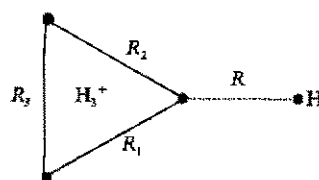


图 1 H_4^+ 团簇离子最低能态结构示意图
Fig. 1 Lowest energy structure for hydrogen ion cluster H_4^+

* 通讯联系人。

计算结果表明 H_4^+ 和 H_5^+ 一样稳定, 而 H_5^+ 是很容易观测到的! 此结果极大地鼓舞实验物理学家寻求稳定 H_4^+ 的信心! 不久, Kinchner 等从 H_5^+ 离子束的碰撞分解产物中观测到稳定的 H_4^+ , 稳定时间在微秒量级^[9], 两年后, 他们制备出 H_4^+ 、 H_6^+ 、 H_8^+ 和 H_{10}^+ ^[10], 最近, 师勉恭等的实验表明^[11]: 在高频离子源中可以形成 H_4^+ , 形成的 H_4^+ 非常少, 且极容易碰撞分解成 H_2^+ 、 H^+ 等产物。很显然, 稳定的 H_4^+ 等偶数团簇离子不能在高气压离子源中直接产生。我们试验在极低气压下(约 $1 \mu\text{Pa}$) 经碰撞反应过程制备 H_4^+ 。Penning 型离子阱特别适合这种试验。离子阱通常工作在 $0.01 \sim 10 \mu\text{Pa}$ 的极低压强, 它不仅可能囚禁离子, 而且还使阱中离子密度累积到较大数值。Church、汪端伟分别在 Penning 阱中观测到一荷质比为 4 ($m/q=4$) 的谱峰^[12, 13], 该峰标记为 He^+ , 可是在做实验之前, 加进高真空系统的是大量氢气, 而不是氦气, 所以, 该谱峰极有可能是 H_4^+ , 而不是 He^+ 。此外, H_4^+ 和 H_5^+ 具有相似的结构和稳定性, 而 H_5^+ 是非常容易形成的, 以及 Kirchner 等人已经得到稳定的 H_4^+ , 所有这些都暗示上述试验方案有成功的希望。

2 实验装置与方法

本实验是用 Penning 型离子阱^[14] 完成的, 实验装置如图 2 所示, 本次实验只是在原设备中增加了充气系统。真空室的本底真空度可达 $0.2 \mu\text{Pa}$, 高纯度 H_2 气从充气系统经微漏阀充进离

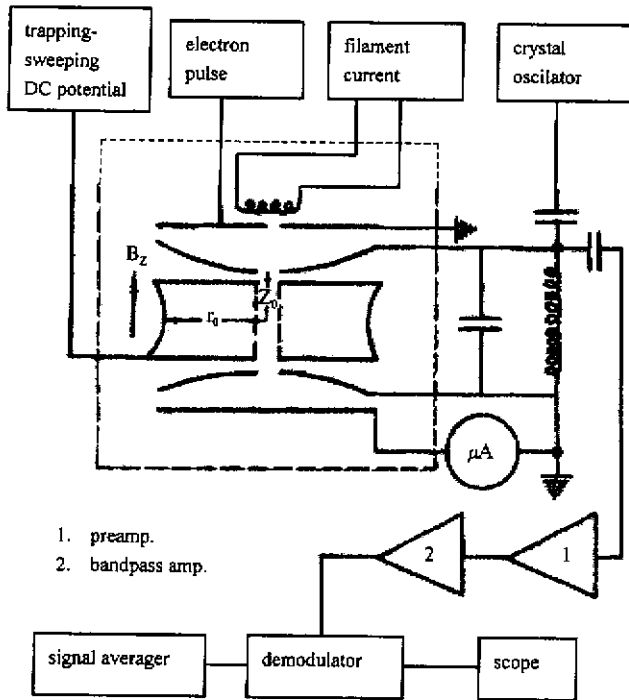


图 2 Penning 型离子阱示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Penning ion trap configuration

子阱真空室中, 充气系统先抽真空达 0.1 Pa , 然后充 H_2 气至 100 Pa 以便尽量减少充气过程中气道残留气体对高纯 H_2 气的污染。

离子在阱中的运动为三种运动的叠加: ① 沿磁场 \vec{B} 方向(即阱的对称轴 Z 轴方向)的简

谐振动,角频率 $\omega_z = (qV/mZ_0^2)^{1/2}$; ② 频率为 $\omega_+ = \omega_c - \omega_-$ 的回旋运动, $\omega_c = qB/m$ 是真正的回旋频率; ③ 垂直于 Z 轴及径向且绕 Z 轴的漂移运动,其频率为 $\omega_- = \omega_z^2/2\omega_c$.

阱中的原始离子是用电子碰撞 H_2 分子产生的,电子束脉冲宽度为 0.2 s,束流约 $10 \mu A$,能量为 90 eV. 电子束脉冲结束后,产生的低能量离子便存储在阱中,存储时间可调. 随后是用于探测离子的锯齿波扫描电压,其宽度为 0.2 s. 时序脉冲如图 3 所示.

在扫描电压期间,囚禁电压从初始值 $-13.2 V$ 线性地减少至 0,这就使得具有不同荷质比的离子沿 Z 轴的振动相继与回路共振, LC 回路与两个端电极相连,其 Q 值约 200,如图 2 所示. 给调谐回路输入等幅射频驱动,信号频率为 $\omega_0 = 2.07 \text{ MHz}$,振幅为 15 mV . 达到共振运动的离子吸收射频场的能量后振幅剧增,而射频信号幅度相应减少. 于是等幅射频信号的振幅便产生了调制,射频信号经放大,检波后便得到离子谱信号,如图 4 所示. 离子谱中各谱峰的位置是信号平均器道数的函数,而道数是与锯齿波扫描探测电压线性相关的.

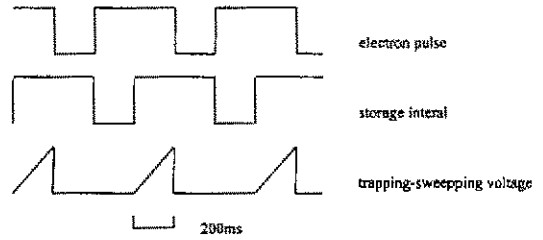


图 3 时序电路

Fig. 3 Timing pulse order

离子谱中各谱峰的位置是信号平均器道数的函数,而道数是与锯齿波扫描探测电压线性相关的.

离子阱中残存气体主要成分是 H_2 和 N_2 , 其分压强均为 $0.1 \mu Pa$. 离子谱的辨认是根据如下原则进行的: ① 测量各个谱峰对应的扫描电压值 V , 根据公式 $\omega_0 = (qV/mZ_0^2)^{1/2}$ 计算出 m/q 的值; ② 根据回旋运动频率 $\omega_+ = \omega_c - \omega_-$, 可进一步根据 $\omega_c = qB/m$ 计算出 m/q 的值, 考虑到阱中的气体成分便可断定离子的种类; ③ 改变阱中 H_2 的气压, 根据离子谱的变化断定离子的种类. 图 4a 中是 H^+ 和 H_2^+ 的离子信号, 没有 $m/q = 3, 4$ 的谱. 而 N^+ 共振时的电压值超过 $-13.2 V$, 不出现在谱中, 图 4b 和 c 中主要的离子信号是 H_2^+ 或 H_3^+ , 但是在 $m/q = 4$ 的位置上明显存在离子谱峰信号.

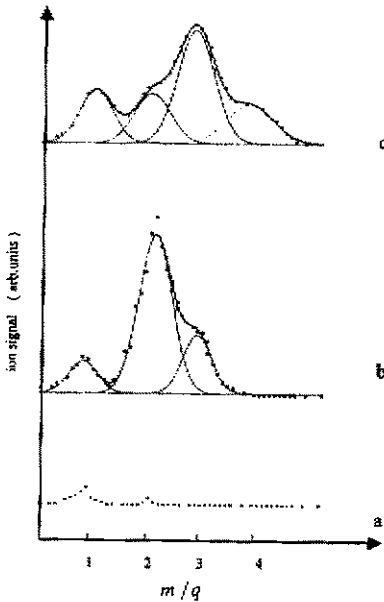


图 4 离子信号

- a. 本底气压下, b 和 c 在 H_2 气压为 $1.4 \mu Pa$ 下,
- b. 延时为零, c. 延时为 0.2 s.

Fig. 4 Ion signal

- a. In residual gas of the trap. b, c. at H_2 partial pressure of $1.4 \mu Pa$ but with different delay time,
- b no delay time, c with 0.2 s delay time.

3 实验结果与讨论

我们从图 4a 和 c 的对比中看出, $m/q = 4$ 的离子谱只在 H_2 气压较高时出现, 而在本底气压时没有出现. 而离子信号强弱与相关气体压强成比例, 于是我们可以断定, $m/q = 4$ 的离子谱肯定是 H_4^+ 而绝不是 He^+ , 这是本文最重要的结果之一.

从图 4b、c 的对比中可以看出, H_3^+ 和 H_4^+ 是经过碰撞反应 ($H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ 及 $H_2^+ +$

$H_2 \rightarrow H_4^+$ 生成的。因为很明显 H_4^+ 的离子谱是经过较长延时后才出现的, 延时为零时主要是 H_2^+ 的谱。说明, 在延时期间(即离子存储在阱中), H_2^+ 和 H_2 碰撞反应生成了 H_3^+ 及 H_4^+ 。

比较 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 及 H_4^+ 的信号强度, 可以发现, H_3^+ 是最占优势的反应产物。这一结果与理论预言及他人的实验结果完全一致。

从延时时间 0.2 s, 观测到 H_4^+ 可以粗略估计出 H_4^+ 的稳定存在时间不少于 0.1 s 量级。这比 Kirchner 等人估测的微秒量级长很多。

存储在 Penning 型离子阱中的离子具有很低的能量。在我们的实验条件下, 离子的统计平均能量约为 0.65 eV^[1], 而 H_2 分子处在室温, 在低能范围反应 $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ 具有很大截面。结果, 大多数 H_2^+ 迅速地转变成 H_3^+ , 只有很少量的反应中间产物 (H_4^+) 存在下来。因为 H_4^+ 势阱深度很浅, 可能只有那些速度很慢的 H_2^+ 才能和 H_2 反应生成稳定的 H_4^+ 。反应产生 H_3^+ 和 H_4^+ 的比例约为 4:1, 由此可以估算出大概能量低于 0.4 eV 的 H_2^+ 可能生成稳定的 H_4^+ 。

参 考 文 献

- [1] Hiraoka K, Kebarle P. *J. Chem. Phys.*, 1974, **62**: 2267
- [2] Lumig A V, Reuss J. *Int. J. Mass. Spectrum. Ion Phys.*, 1977, **25**: 137
- [3] Clampitt R, Gouland L. *Nature*, 1969, **233**: 815
- [4] Anderson S, Hirooka T, Tiedemann P, Mahan B, Lee Y. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**: 4779
- [5] Krenos J R, Lehman K K, Tully J C, Hierl P M, Snuth G P. *Chem. Phys.*, 1976, **16**: 109
- [6] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**: 3883
- [7] Wright L R, Borkman R F. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**: 938
- [8] Jose R A, Alfredo A, Miguel P. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 5725
- [9] Kirchner N J, Gilbert J R, Bowers M T. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **106**: 7
- [10] Kirchner N J, Bowers M T. *J. Chem. Phys.*, 1986, **86**: 301
- [11] Shi Miangong (师勉恭), Miao Jingwei (缪竞威), et al. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1998, **15**: 1909
- [12] Huaying W, Church D A. *Phys. Rev. A*, 1987, **36**: 4261
- [13] Wang Duanwei (汪端伟), Qian Huixian (钱卉仙). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1991, **8**: 1909
- [14] Wang Duanwei (汪端伟). *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1990, **7**: 1259

The Formation of Stable H_4^+ by Reaction

Wang Huaying*, Zhang Xia

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract A Penning ion trap was used to generate H_4^+ by reaction $H_2^+ + H_2$ at very low pressures. The original H_2^+ were produced by electron impact. Subsequently reaction occurred. The dominant reaction product was H_3^+ but a significant H_4^+ signal was observed at suitable H_2 pressure and delay time interval. Statistical mean energy of the H_2^+ was about 0.65 eV. It is found that the reaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ probability is large at low energy (≤ 1 eV). As a result, the majority of the H_2^+ transformed to H_3^+ . Only very small proportion of reaction products was stable intermediate H_4^+ . Because the depth of H_4^+ potential energy surface minimum is very shallow, only the H_2^+ with very slow velocity can probably react with H_2 to produce stable H_4^+ . The proportion of H_3^+ to H_4^+ was about 4:1 from our experimental data. It is estimated by statistical distribution law that the H_2^+ with low energy less than 0.4 eV can probably form stable H_4^+ species. Because H_4^+ signal occurred after long delay time (i.e. trapping interval), it is positively concluded that the H_4^+ were formed by reaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_4^+$. The trapping interval is of the order of 0.1 s. Any quasibound H_4^+ would have decayed at times short relative to 0.1 s and hence the H_4^+ signal corresponds to stable H_4^+ . It is much longer than order of 10^{-6} s measured before by Kirchner.

Key words Penning ion trap, Ion spectrum, Cluster ion, Impact reaction

* To whom correspondence should be addressed.