

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Peter Rubovič

### **Studium reakcí molekulárních iontů v nízkoteplotním plazmatu**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Radek Plašil, Ph.D.  
Studijní program: Obecná fyzika

2008

Ďakujem vedúcemu práce, RNDr. Radkovi Plašilovi, Ph.D., za vedenie pri vypracovávaní tejto práce a Mgr. Ihorovi Korolovi za poskytnuté materiály a pomoc pri spracovávaní dát. Matematicko-fyzikálnej fakulte UK ďakujem za možnosť použiť vývojové prostredie MATLAB a Katedre fyziky povrchov a plazmy za poskytnutie prostredia LabVIEW.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Peter Rubovič

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Teória</b>	<b>6</b>
2.1	Stratové procesy v plazme . . . . .	6
2.1.1	Difúzia . . . . .	6
2.1.2	Rekombinácia . . . . .	7
2.1.3	Súčasná rekombinácia a difúzia . . . . .	8
2.2	Chemické reakcie . . . . .	8
2.2.1	Reakcie iónov a molekúl . . . . .	8
2.2.2	Ternárne reakcie . . . . .	9
2.3	Aparatúra FALP . . . . .	10
2.3.1	História a popis . . . . .	10
2.3.2	Sondová charakteristika . . . . .	11
2.3.3	Kalibrácia rýchlosti . . . . .	12
2.3.4	Úprava aparatúry . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Ciele práce</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>Experiment</b>	<b>16</b>
4.1	Chemické reakcie . . . . .	16
4.2	Kinetický model . . . . .	18
4.2.1	Výsledky kinetického modelu . . . . .	18
4.3	Výsledky merania . . . . .	23
4.3.1	Presnosť merania . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Záver</b>	<b>26</b>

Název práce: Studium reakcí molekulárních iontů v nízkoteplotním plazmatu  
Autor: Peter Rubovič  
Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu  
Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Radek Plašil, Ph.D.  
e-mail vedoucího: Radek.Plasil@mff.cuni.cz

Abstrakt: V predloženej práci skúmame reakcie molekulárnych iónov v nízkoteplotnej plazme. Je popísaný princíp a konštrukcia aparatury FALP (Flowing Afterglow with Langmuir Probe), pomocou ktorej skúmame dohasínajúcu plazmu použitím Langmuirovej (elektrostatickej) sondy. Zkonštruovali sme kinetický model chemických reakcií a jeho počítačový model. Diskutujeme výstup tohoto modelu - časový vývoj koncentrácií jednotlivých iónov a elektrónov pozdĺž prúdovej trubice. Zúčastnili sme sa na úprave aparatury FALP pre potreby merania pri teplotách tekutého dusíku. Cieľom práce je určiť rýchlostný koeficient rekombinácie iónu  $\text{HCO}^+$  s elektrónmi a jeho závislosť na koncentrácii reaktantu  $\text{H}_2$  a teplote. Z nameraných závislostí usudzujeme, že sa jedná o disociatívnu rekombináciu.

Klíčová slova: FALP, rekombinácia, kinetika reakcií, počítačový model

Title: Reactions of Molecular Ions in Low-Temperature Plasma  
Author: Peter Rubovič  
Department: Department of Surface and Plasma Science  
Supervisor: RNDr. Radek Plašil, Ph.D.  
Supervisor's e-mail address: Radek.Plasil@mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we study reactions of molecular ions in low-temperature plasma. Principle and construction of FALP aparature (Flowing Afterglow with Langmuire Probe) is described. We constructed kinetic model of chemical reactions and its computer model. Output of this model - time progression of ions and electrons concentration along the flowtube is discussed. We participated on adaptation of FALP aparature for measurements near the temperature of liquid nitrogen. There is a need of fast and responsible monitoring of temperatures during measurements, so the new temperature monitoring system was prepared in LabVIEW enviroment. The aim of the work is to determine rate coefficient of  $\text{HCO}^+$  ions recombination with electrons and their dependency on concentration of reactant  $\text{H}_2$  and temperature. As we can see from obtained results, there is no dependency on  $\text{H}_2$  nor He concentration. From these results we assume, that studied recombination is dissociative.

Keywords: FALP, recombination, reaction kinetics, computer model

# Kapitola 1

## Úvod

Ión  $\text{HCO}^+$  je jeden z pozorovaných molekulárnych iónov v medzihviezdnych oblakoch, pomocou ktorého sa určuje koncentrácia nabitých častíc v oblakoch a ďalšie fyzikálne veličiny. Spolu s molekulárnym iónom  $\text{DCO}^+$  boli prvý krát pozorované D. Buhlom [1] a J. M. Hollisom [2] v roku 1970, resp. 1976. Odvtedy boli pozorované v rôznych častiach vesmíru (medzihviezdna hmota, chvost Halleovej-Bopovej kométy, atď. [3]).

Monoxid uhlíka je vo vesmíre najčastejšie sa vyskytujúcou molekulou hneď po molekule vodíka  $\text{H}_2$ . V prostredí vesmírnej plazmy je jeden z hlavných dôvodov jeho úbytku disociatívna rekombinácia (reakcia kladne nabitého iónu s elektrónom), ktorá hrá dôležitú rolu v chémii astrochemickej plazmy. Preto je tento proces skúmaný experimentálne a teoreticky počítaný. Pre väčšinu experimentov vychádza rýchlostný koeficient rekombinácie pre teplotu  $T = 300 \text{ K}$  približne  $\alpha = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , pričom teoretické výsledky sú približne o rád menšie [4]. Tieto rozdiely sú pravdepodobne spôsobené nedokonalosťou teoretických výpočtov rekombinácií trojatómových molekúl.

# Kapitola 2

## Teória

### 2.1 Stratové procesy v plazme

Sú zodpovedné za rozpad plazmy v dôsledku úbytku nabitých častíc. Medzi najdôležitejšie patria difúzia a rekombinácia, ktoré si bližšie popíšeme.

#### 2.1.1 Difúzia

Pre tok častíc v plazme, ktorej rýchlosť prúdenia nezávisí explicitne na čase, je izotermická a bez vonkajšieho elektrického poľa platí Fickov zákon, vid'. [5]

$$\mathbf{\Gamma} = -D\nabla n, \quad (2.1)$$

kde  $D = k_B T / m\nu_s$  je koeficient difúzie,  $k_B$  Boltzmannova konštanta,  $T$  teplota,  $m$  hmotnosť a  $\nu_s$  zrážková frekvencia.

V prítomnosti stacionárneho elektrického poľa platí pre tok častíc (vid'. [6]) vzťah

$$\mathbf{\Gamma} = \pm\mu n\mathbf{E} - D\nabla n, \quad (2.2)$$

kde znamienko je určené nábojom častíc a  $\mu = |e|/m\nu_s$  je pohyblivosť.

Pre pozitívne aj negatívne nabité častice možno formulovať difúzny zákon v tvare

$$\mathbf{\Gamma} = -D_a\nabla n, \quad (2.3)$$

koeficient  $D_a$  je koeficient ambipolárnej difúzie, pre ktorý platí, vid'. [5]

$$D_a = \frac{\mu_+ D_- + \mu_- D_+}{\mu_+ + \mu_-}. \quad (2.4)$$

V pomaly sa rozpadajúcej plazme s veľkou zrážkovou frekvenciou platí rovnica kontinuity

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma} = 0. \quad (2.5)$$

Ak difúzia prebieha mimo elektrického poľa možno za  $\Gamma$  dosadiť z Fickovho zákona, čím dostávame

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_a \Delta n. \quad (2.6)$$

Separáciou premenných  $n(\mathbf{r}, t) = S(\mathbf{r})T(t)$  (viď. [6]) dostávame rovnice

$$S \frac{dT}{dt} = D_a T \Delta S, \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{D_a}{S} \Delta S = -\frac{1}{\tau}. \quad (2.8)$$

Riešením časovej časti získavame riešenie

$$T = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.9)$$

Medzi charakteristickou difúznou frekvenciou  $\nu$  a charakteristickým časom  $\tau$  platí vzťah  $\tau = 1/\nu$ . Keďže experiment prebieha v reaktore tvaru valca, priestorové riešenie pre nekonečne dlhý valec a nulovú koncentráciu na stenách je približne

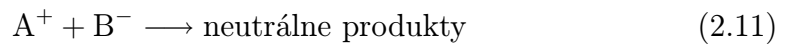
$$S(\mathbf{r}) \doteq J_0\left(\frac{r}{\sqrt{D_a \tau}}\right), \quad (2.10)$$

kde  $J_0$  je Besselova funkcia nultého rádu.

### 2.1.2 Rekombinácia

Objemová rekombinácia je proces označujúci zlučovanie elektricky nabitých častíc v objeme plynu s voľnými elektrónmi a formovanie nových neutrálnych častíc. Rekombináciu rozlišujeme na elektrón-iónovú a ión-iónovú.

Pre rekombináciu s chemickým vzorcom



možno zostaviť bilančnú rovnicu

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -\alpha[A^+][B^-], \quad (2.12)$$

kde označenie reaktantu v hranatých zátvorkách znamená jeho koncentráciu. V prípade kvázineutralnej plazmy, kde  $n = [A^+] = [B^-]$  prechádza (2.12) do podoby

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2. \quad (2.13)$$

Jej vyriešením dostávame výsledok

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t. \quad (2.14)$$

### 2.1.3 Súčasná rekombinácia a difúzia

V praxi sa stretávame s oboma stratovými procesmi súčasne. Bilančná rovnica nadobúda tvar

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \nu n, \quad (2.15)$$

ktorej riešenie je

$$n = \left( \alpha \frac{\exp \nu t - 1}{\nu} + \frac{1}{n_0} \exp \nu t \right)^{-1}, \quad (2.16)$$

kde  $\nu = D_a/\Lambda^2$ , čo je charakteristická difúzna frekvencia a  $\Lambda$  charakteristická difúzna dĺžka závisiaca na geometrii komory. Pre difúznu dĺžku vo valci platí

$$\frac{1}{\Lambda^2} \doteq \left( \frac{2,4}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{L} \right)^2, \quad (2.17)$$

viď. [3], kde  $R$  je polomer valca (v našom prípade 2,5 cm) a  $L$  jeho dĺžka (35 cm). Druhý člen je ale v našom prípade zanedbateľný.

Pohyblivosť, difúzny koeficient a teplota sú spolu zviazané vzťahom

$$D_a = 2 \frac{\mu_i k_B T}{|e|}, \quad (2.18)$$

$e$  značí elementárny náboj. Pri znalosti pohyblivosti  $\mu_0$  pri tlaku  $p_0$  a teplote  $T_0$  môžeme určiť pohyblivosť za všeobecných podmienok ako

$$\mu = \mu_0 \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0}. \quad (2.19)$$

Tieto hodnoty sú uvedené napríklad v [12].

## 2.2 Chemické reakcie

### 2.2.1 Reakcie iónov a molekúl

Takto označované reakcie sú procesy, ktorých sa zúčastňujú iba ióny a molekuly. Znázorňujeme ich nasledujúcou chemickou rovnicou:



Bilančná rovnica pre  $A^+$  je

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k_{im}[B][A^+]. \quad (2.21)$$

Ak je B omnoho viac ako iónov  $A^+$ , tj.  $[B] \gg [A^+]$ , môžeme  $[B]$  považovať za konštantnú v čase. Za tejto podmienky je riešenie (2.21)

$$[A^+] = [A^+]_{t=0} \exp(-k_{\text{im}}[B]t) = [A^+]_{t=0} \exp(-\nu_{\text{im}}t), \quad (2.22)$$

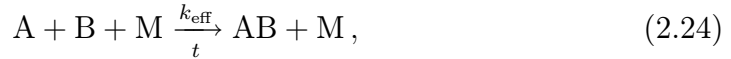
kde sme označili  $\nu_{\text{im}} = k_{\text{im}}n_B$  ako charakteristickú difúznú frekvenciu reakcie iónu s molekulou.

V prípade, že  $[C^+] \ll [A^+]$  a  $C^+$  rýchlo rekombinuje, vystupuje v bilančnej rovnici formálne rovnako ako difúzia. Tento problém sa rieši zlúčením charakteristickej difúznej frekvencie  $\nu_d$  s charakteristickou frekvenciou reakcie iónu s molekulou  $\nu_{\text{im}} = k_{\text{im}}n_B$ . Bilančná rovnica pre kvázineutrálnu plazmu v tomto prípade prechádza z (2.21) na

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - (\nu_d + \nu_{\text{im}})n. \quad (2.23)$$

## 2.2.2 Ternárne reakcie

V plazme sa stretávame takisto s reakciami typu

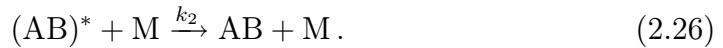


kde  $k_{\text{eff}}$  je tzv. binárny rýchlostný koeficient. Ak chceme zistiť, akou rýchlosťou táto reakcia prebieha, môžeme použiť aproximáciu ustáleného stavu (v literatúre sa používa tiež anglické pomenovanie steady state approximation), ktorá spočíva v tomto:

Reaktanty A a B sa zlúčia do excitovanej zlúčeniny  $(AB)^*$ , teda



potom častica M svojim pôsobením deexcituje túto zlúčeninu a vzniká konečný produkt AB



Pri tejto aproximácii musíme predpokladať, že  $(AB)^*$  sa zúčastňuje iba tejto reakcie. Potom pre  $k_{\text{eff}}$  z (2.24) dostávame

$$k_{\text{eff}} = k_1 \frac{k_2[M]}{k_{-1} + k_2[M]}. \quad (2.27)$$

Bližšie si ešte rozoberieme dva krajné prípady. Prvý z nich je, ak  $k_{-1} \gg k_2[M]$ , potom

$$k_{\text{eff}} \approx k_1 \frac{k_2[M]}{k_{-1}} \equiv k_3[M], \quad (2.28)$$

kde  $k_3$  nazývame ternárna rýchlostná konštanta s rozmerom  $[\text{m}^6\text{s}^{-1}]$ . V druhom krajnom prípade, kedy  $k_{-1} \ll k_2[M]$  platí

$$k_{\text{eff}} \approx k_1. \quad (2.29)$$

## 2.3 Aparatúra FALP

### 2.3.1 História a popis

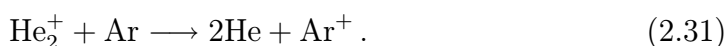
Prvé pokusy o zostavenie aparatúry s dohasínajúcou plazmou využívajúcou Langmuirovu sondu sa datujú do začiatku 60-tych rokov (viď. [7], [8]), kedy sa prehlboval výskum ión-molekulových reakcií a zemskej ionosféry in situ. Štandardnými nástrojmi boli v tej dobe rakety s hmotnostnými spektroskopami a aparatúry stationary afterglow. Tie ale poskytli iba málo uspokojujúcich výsledkov. To viedlo ku skonštruovaniu aparatúry FALP, teda „Flowing Afterglow with Langmuir Probe“, ktorá funguje ako chemický reaktor. O prvenstvo v jej konštrukcii sa delia E. E. Fergusson a D. Smith s N. G. Adamsom.

Jej princíp spočíva v tom, že nosný plyn pohybujúci sa vysokou rýchlosťou pozdĺž prúdovej trubice („flowtube“), ktorá je vybavená niekoľkými vstupnými portami, nesie dohasínajúcu plazmu.

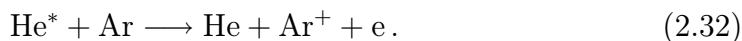
V nami používanej aparatúre sa ako nosný plyn používa hélium, pri ktorého vstupe do prúdovej trubice dohadza k jeho ionizácii mikrovlnným výbojom o frekvencii 2,45 GHz. Nedochádza ale iba ku generácii iónov  $\text{He}^+$ , ale aj metastabilov  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  a  $\text{He}^*(2^1\text{S})$ , ktorých prítomnosť je z dôvodu ich vyššej energie, a teda vyššej reaktívnosti nežiadúca. Molekuly sa potom môžu týmito metastabilmi ionizovať chemickou cestou. Prvým zo vstupných portov, ktorý je v nami použitej aparatúre umiestnený 2 cm od miesta vzniku výboja a 23 cm od začiatku samotnej prúdovej trubice je do nej vstrekaný Ar, čím sa héliová plazma s metastabilmi premení v plazma argónové. Ióny  $\text{He}^+$  reagujú ternárnou reakciou



Produkt tejto reakcie, ión  $\text{He}_2^+$  reaguje s argónom

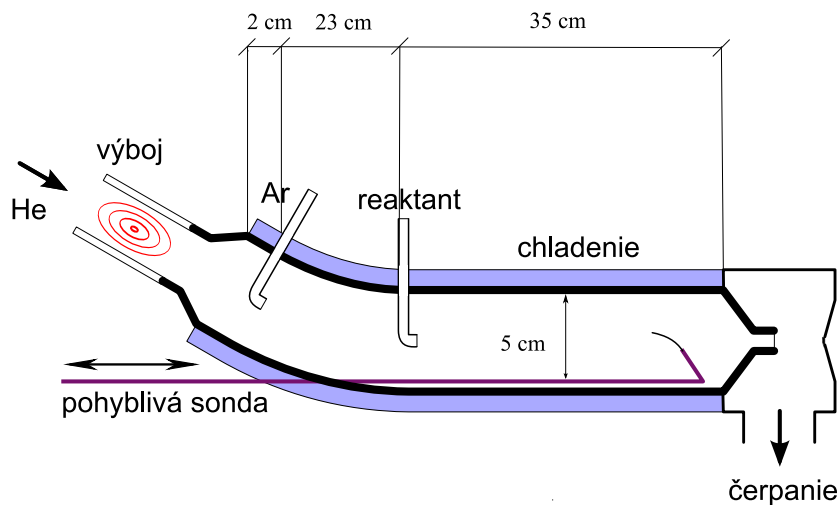


Pokles koncentrácie metastabilov He nastáva pri Penningovej ionizácii



Argónová plazma sa posúva čerpaním nosného plynu Rootsovou vývevou k druhému vstupnému portu, umiestnenom v počiatku prúdovej trubice, kde sa stretávajú ďalšie reaktanty, z ktorých sa sformuje študovaný produkt.

Cieľom nášho záujmu je štúdium  $\text{HCO}^+$ , ktorý vzniká chemickými reakciami popísanými v tabuľkách 4.1 a 4.2, do druhého vstupného portu teda privádzame CO v zmesi s  $\text{H}_2$ . Schéma aparatúry použitej v experimente je znázornená na obrázku 2.3.1. Podrobnejší výpis všetkých prebiehajúcich reakcií počas experimentu je v kapitole 4.



Obrázok 2.1: Schéma aparatury FALP. Hélium ako nosný plyn vstupuje do prúdovej trubice vľavo, kde dochádza k jeho ionizácii a vzniku plazmy. Trubica je vybavená dvomi vstupnými portami, ktorými do nej pripúšťame argón a reaktanty. Langmuirova sonda je pohyblivá v rozsahu od druhého vstupného portu až po koniec trubice.

### 2.3.2 Sondová charakteristika

Jedna z často používaných lokálnych diagnostických metód plazmy je meranie jej sondovej charakteristiky pomocou Langmuirovej (elektrostatickej) sondy. Používa sa cylindrická elektróda zhotovená z wolfrámu. Podrobnejšie poznatky ohľadom Langmuirovej teórie sú uvedené v [5], my uvedieme iba niektoré výsledky tejto teórie aplikované na sondy cylindrického tvaru, viď. [9]. Nami používaná sonda má polomer  $r = 9 \mu\text{m}$  a dĺžku 7 mm. Pre potrebu určenia koncentrácie elektrónov v danom mieste prúdovej trubice vynesieme závislosť  $I^2$  na  $U$  v elektrónovej časti sondovej charakteristiky, pričom využijeme, že platí podľa [9]

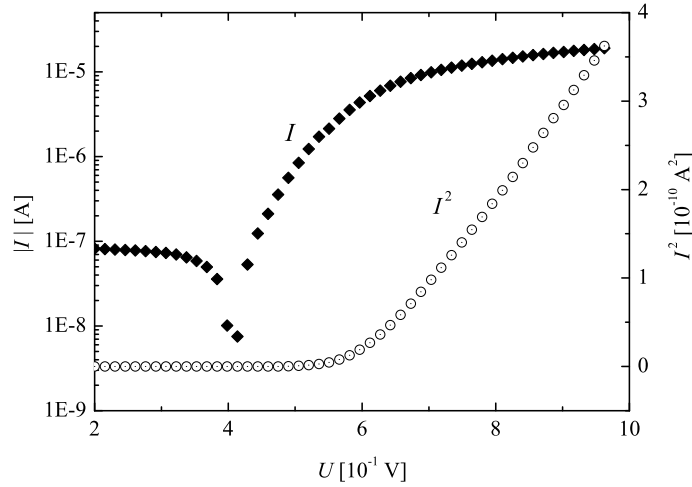
$$I^2 = \frac{2A^2 n^2 q^2}{\pi^2 m_e} (eU + k_B T), \quad (2.33)$$

kde  $A$  je povrch sondy,  $q$  náboj častíc, teda v našom prípade elektrónov,  $n$  ich koncentrácia,  $m_e$  hmotnosť elektrónu,  $e$  elementárny náboj,  $k_B$  Boltzmannova konštanta a  $T$  teplota elektrónov.

So znalosťou smernice lineárnej časti tejto závislosti  $S$  určíme koncentráciu elektrónov ako

$$n = \sqrt{\frac{\pi^2 m_e}{2A^2 e^3}} S. \quad (2.34)$$

Typický príklad sondovej charakteristiky aj s vyznačenou druhou mocninou je na obrázku 2.2.



Obrázok 2.2: Príklad sondovej charakteristiky spolu s jej druhou mocninou

### 2.3.3 Kalibrácia rýchlosti

Pri meraní poznáme polohu sondy v prúdovej trubici, no nás zaujíma časový vývoj plazmy v systéme, takže potrebujeme poznať závislosť polohy sondy na čase (počiatok oboch umiestňujeme k druhému vstupnému portu).

V ideálnom prípade je v trubici laminárne prúdenie viskózneho plynu vo valci s parabolickým profilom. Toto prúdenie ale môže byť narušené výskytom gradientu koncentrácie a vrstvy okolo stien trubice. Preto je potrebné rýchlosť plazmy v trubici kalibrovať. Používa sa metóda, kedy sa meria čas, za ktorý porucha v koncentrácii plazmy prejde známu vzdialenosť (napríklad k sonde). Kalibrovanie uvedené v [3] uvádza pre tieto podmienky: tok nosného plynu (hélie)  $Q_0 = 5800 \text{ sccm}$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,  $p_0 = 1700 \text{ Pa}$  výsledok

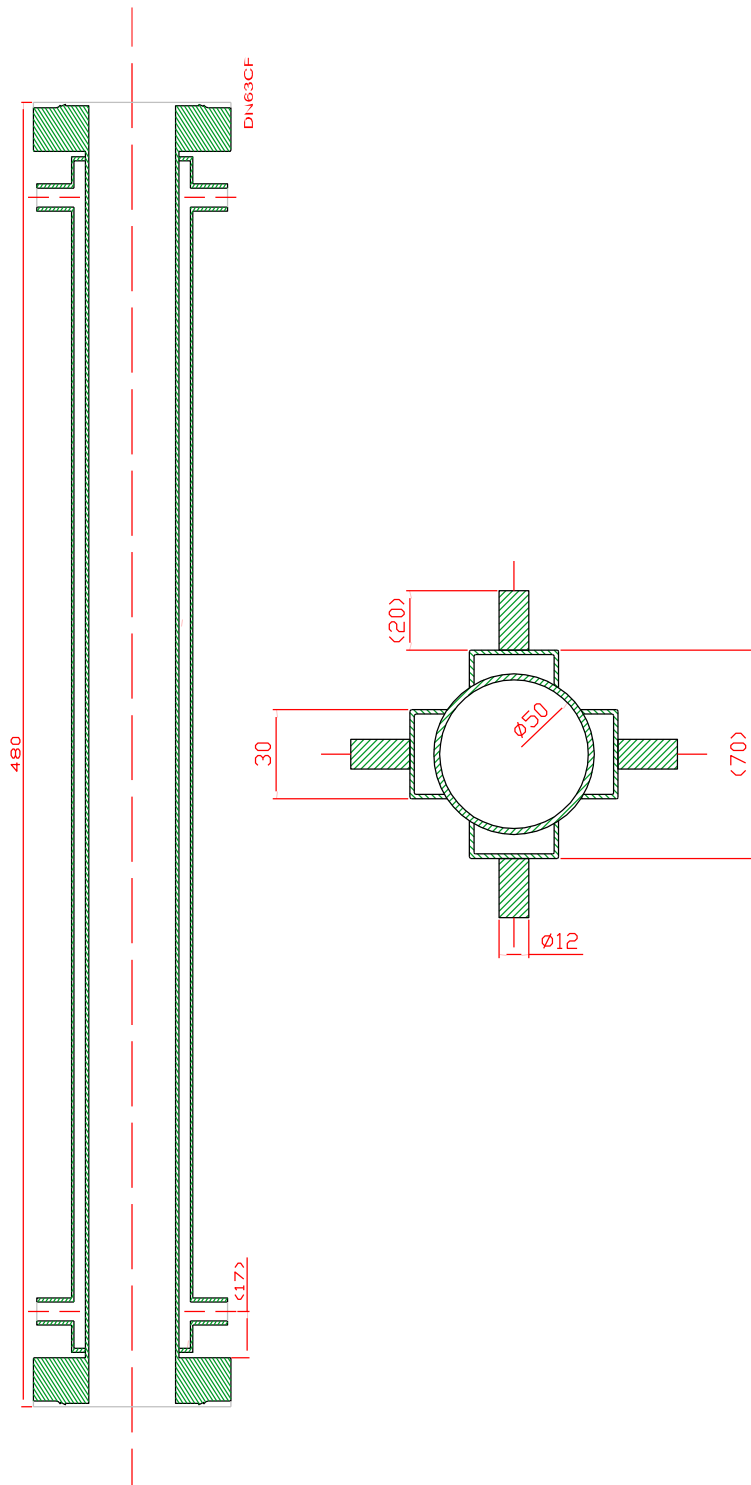
$$v_0 = 5,9 \text{ m s}^{-1}. \quad (2.35)$$

Prevodný vzťah medzi časom a vzdialenosťou ak poznáme vzdialenosť  $z$  pri toku nosného plynu  $Q$ , teplote  $T$  a tlaku  $p$  je v nami používaných podmienkach lineárny:

$$t = \frac{z}{v_0} \frac{p T_0 Q_0}{p_0 T Q}. \quad (2.36)$$

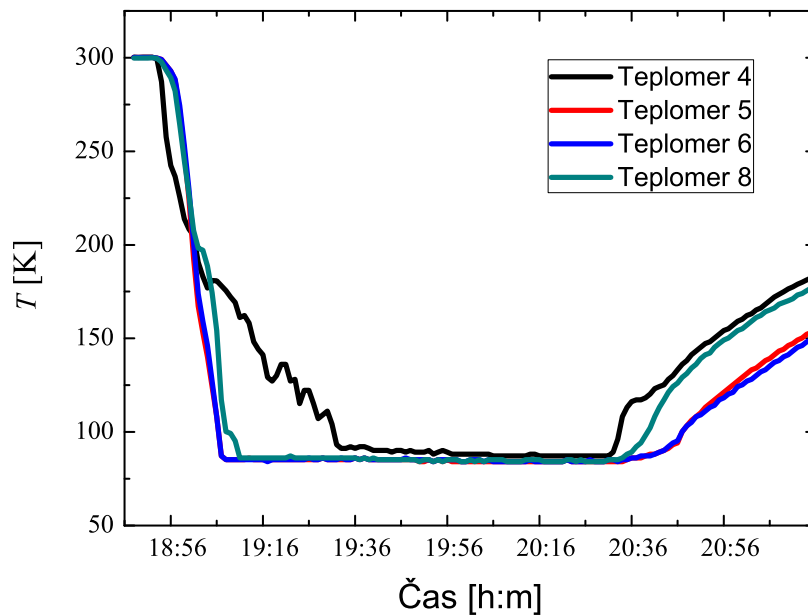
### 2.3.4 Úprava aparatury

Zúčastnil som sa úpravy aparatury FALP, ktorá bola pozmenená pre potrebu merania pri teplotách tekutého dusíka. Najväčšie zmeny boli vykonané na samotnej prúdovej trubici, ktorej náčrt je na obrázku 2.3.



Obrázok 2.3: Prúdová trubica upravenej aparatury FALP. Z prierezu vidíme, že prúdová trubica je obklopená 4 komorami, ktorými prúdi tekutý dusík. Ten je privádzaný vstupmi na koncoch prúdovej trubice, ako vidno z nákresu trubice.

Pri takýchto nízkych teplotách je potrebné sledovať aktuálnu teplotu na viacerých miestach aparatury (hlavne pozdĺž prúdovej trubice). Za týmto účelom sme vyvinuli v prostredí LabVIEW program na monitorovanie teplôt z jednotlivých teplomerov. Príklad výstupu takéhoto merania je v obrázku 2.4, kde teplomery 4-6 a 8 sú rozmiestnené pozdĺž prúdovej trubice tak, že prvý a posledný sú umiestnené na jej opačných koncoch.



Obrázok 2.4: Meranie teploty. Aparatúra je chladená z izbovej teploty. Približne do 15 minút dochádza k schladeniu strednej časti prúdovej trubice na teplotu tekutého dusíka. Pomalšie sa chladí počiatočná príruha prúdovej trubice, ktorá je vychladená až po takmer 30 minútach. Systém je stabilne na tejto teplote udržiavaný po dobu 1 hodiny.

# Kapitola 3

## Ciele práce

Cieľom tejto práce je:

- štúdium literatúry a zoznámenie sa s experimentálnymi metódami používanými v laboratóriu pre štúdium reakcií v plazme
- podrobné zoznámenie sa s experimentom FALP a účasť na meraní
- návrh a úprava meriaceho systému pre meranie pri nízkych teplotách
- meranie závislosti rýchlosti rekombinácie iónov s elektrónmi na podmienkach v prúdovej trubici
- vyhodnotenie nameraných dát

Je potrebné skonštruovať počítačový model chemickej kinetiky, ktorý by simuloval deje odohrávajúce sa v prúdovej trubici a umožnil by sledovať časový vývoj koncentrácie iónov a elektrónov v nej. Ďalej je nutné zoznámiť s niektorými diagnostickými metódami používanými vo fyzike plazmy, a to vyhodnocovaním sondových charakteristík a určovaním rýchlostných koeficientov rekombinácie, konkrétne rekombinácia molekulárneho iónu  $\text{HCO}^+$  s elektrónmi.

Ďalším cieľom práce je účasť pri úprave aparatury pre potreby merania pri teplotách tekutého dusíka a prispôsobenie niektorých meracích metód pre tieto podmienky.

Ciele práce sú riešené v rámci prebiehajúceho experimentu. Z jeho výsledkov je pripravovaný článok a vystúpenie na konferencii.

Úprava aparatury popísaná v tejto práci bude základom pre ďalšie merania.

# Kapitola 4

## Experiment

### 4.1 Chemické reakcie

V tabuľkách 4.1 a 4.2 je uvedený výpis chemických reakcií, prebiehajúcich v prúdovej trubici spolu s ich rýchlostnými konštantami. Ak nie je uvedené inak, zdroj je [10].

Symbolom  $Re_d$  označujeme nárok na difúziu elektrónov, ktorý zohľadňuje difúziu v aparátúre a zahrňujeme ho v chemických reakciách. Difundované elektróny označujeme ako  $e_d$ . Konštanty sú merané pri teplote 250 alebo 300 K. Tie, ktoré sú závislé na tlaku, teplote a priemere prúdovej trubice, sú merané pri teplote  $T = 300$  K, tlaku  $P = 1000$  Pa a priemere  $D = 5$  cm. Všetky rýchlostné konštanty uvádzame v jednotkách SI, z historický dôvodov je obvyklé uvádzať ich v jednotkách odvodených - namiesto  $[m^3s^{-1}]$ ,  $[m^6s^{-1}]$  sa používa  $[cm^3s^{-1}]$ , resp.  $[cm^6s^{-1}]$ . Tok uvádzame v jednotkách sccm, teda štandardný kubický centimeter za minútu. Uvedené chemické reakcie použijeme v modeli, ktorý si popíšeme bližšie v nasledujúcej podkapitole. Reakcia číslo 43 je predmetom skúmania tejto práce, uvádzame iba jej približnú hodnotu.

Tabuľka 4.1: Zoznam chemických reakcií I. Zdroj je [10].  $T$  je v K.

číslo reakcie	reakcia	rýchlostná konštanta [s <sup>-1</sup> ], [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ], alebo [m <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]
1	$Re_d + e \longrightarrow e_d$	$10^4$
2	$He^+ + 2He \longrightarrow He_2^+ + He$	$(3,19/T) \cdot 10^{-41}$
3	$He^+ + Ar \longrightarrow Ar^+ + He$	$10^{-19}$
4	$He^+ + e \longrightarrow He$	$10^{-18}$
5	$He^* + Ar \longrightarrow Ar^+ + He + e$	$7 \cdot 10^{-17}$
6	$2He^* \longrightarrow He^+ + He + e$	$5 \cdot 10^{-15}$
7	$He_2^+ + Ar \longrightarrow Ar^+ + 2He$	$2 \cdot 10^{-16}$

Tabuľka 4.2: Zoznam chemických reakcií II. Ak nie je uvedené inak, zdroj je [10].  
 Reakcia 43 je cieľom skúmania tejto práce.  $T$  je v K,  $P$  v Pa,  $D$  v m.

číslo reakcie	reakcia	rýchlostná konštanta [s <sup>-1</sup> ], [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ], alebo [m <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]
8	$\text{He}_2^+ + e \longrightarrow 2\text{He}$	$5 \cdot 10^{-16}$
9	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{He} \longrightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{He}$	$8,6 \cdot 10^{-44} \cdot (300/T)^{2,26}$
10	$\text{Ar}_2^+ + e \longrightarrow 2\text{Ar}$	$8 \cdot 10^{-13}$
11	$\text{He}^+ \longrightarrow \text{He} + \text{Re}_d$	$56 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
12	$\text{He}_2^+ \longrightarrow 2\text{He} + \text{Re}_d$	$94 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
13	$\text{Ar}^+ \longrightarrow \text{Ar} + \text{Re}_d$	$119 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
14	$\text{Ar}_2^+ \longrightarrow 2\text{Ar} + \text{Re}_d$	$56 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
15	$2\text{He}^* \longrightarrow \text{He}_2^+ + e$	$5 \cdot 10^{-15}$
16	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$8 \cdot 10^{-16}$
17	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \longrightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{-15}$
18	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$
19	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
20	$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{He} \longrightarrow \text{H}_5^+ + \text{He}$	$10^{-41}$
21	$\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$4,6 \cdot 10^{-42}$
22	$\text{ArH}^+ \longrightarrow \text{Ar} + \text{H} + \text{Re}_d$	$110 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
23	$\text{H}_3^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H} + \text{Re}_d$	$179 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
24	$\text{H}_5^+ \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{H} + \text{Re}_d$	$179 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
25	$\text{H} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	$119 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
26	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$	$10^{-16}$
27	$\text{H}_3^+ + e \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
28	$\text{H}_5^+ + e \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{H}$	$3 \cdot 10^{-12}$
29	$\text{H}_5^+ + \text{He} \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{He} + \text{H}_2$	$10^{-19}$
30	$\text{ArH}^+ + e \longrightarrow \text{Ar} + \text{H}$	$\sim 10^{-19}$
31	$\text{ArH}^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{Ar}$	$1,25 \cdot 10^{-15}$
32	$\text{HCO}^+ \longrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{Re}_d$	$113 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
33	$\text{Ar}^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}^+ + \text{Ar}$	$4 \cdot 10^{-17}$
34	$\text{CO}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HOC}^+ + \text{H}$	$0,96 \cdot 10^{-15}$
35	$\text{CO}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	$1,04 \cdot 10^{-15}$
36	$\text{H}_2^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	$10^{-15}$
37	$\text{CO}^+ \longrightarrow \text{C} + \text{O} + \text{Re}_d$	$110 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
38	$\text{H}_3^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{HOC}^+ + \text{H}_2$	$0,84 \cdot 10^{-16}$
39	$\text{H}_3^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
40	$\text{HOC}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	$4,7 \cdot 10^{-16}$
41	$\text{HOC}^+ \longrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{Re}_d$	$113 \cdot 1000/P \cdot (T/300)^2 \cdot (0,05/D)^2$
42	$\text{HOC}^+ + \text{CO} \longrightarrow \text{HCO}^+ + \text{CO}$	$6 \cdot 10^{-16}$
43	$\text{HCO}^+ + e \longrightarrow \text{H} + \text{CO}$	$(2,0 - 3,6) \cdot 10^{-13}$ [predmet tejto práce]
44	$\text{HOC}^+ + e \longrightarrow \text{H} + \text{CO}$	$2 \cdot 10^{-13}$
45	$\text{CO}^+ + e \longrightarrow \text{C} + \text{O}$	$2 \cdot 10^{-13}$ [11]

## 4.2 Kinetický model

So znalosťou chemických reakcií (a ich rýchlostných koeficientov) prebiehajúcich v prúdovej trubici, môžeme podľa vzťahov uvedených v odstavci 2.2 zostaviť bilančné rovnice pre jednotlivé ióny a molekuly. Týmto postupom dostaneme sústavu obyčajných diferenciálnych rovníc, ktorých riešenie popisuje časový vývoj ich koncentrácií.

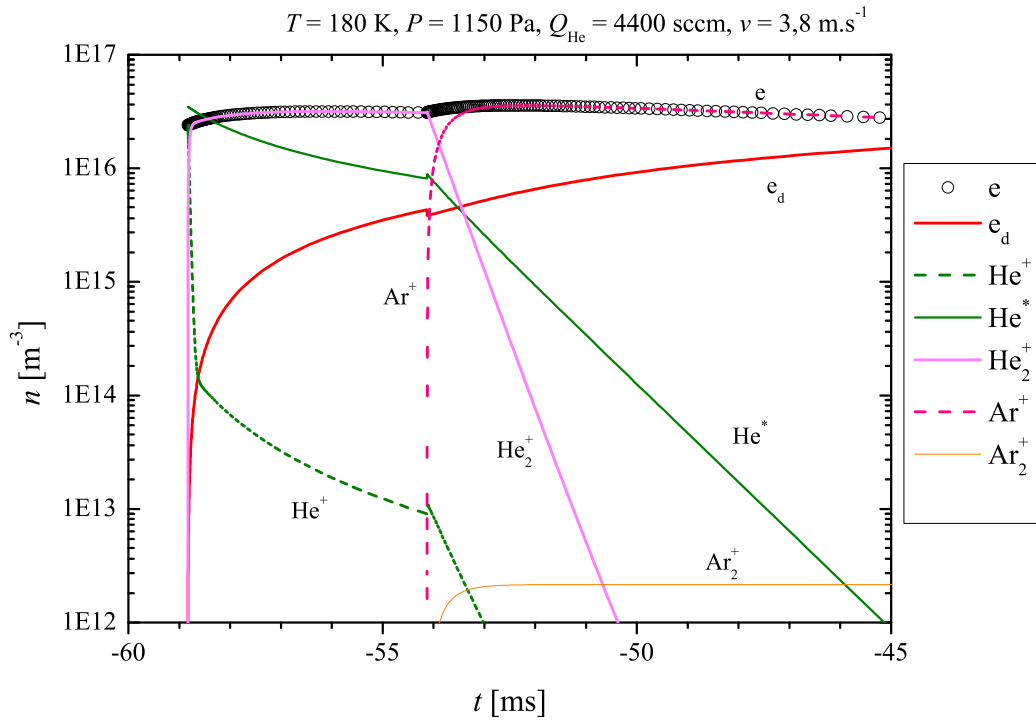
K tomuto účelu sme použili počítačový model napísaný v prostredí MATLAB. Tento model bol v laboratóriu v minulosti používaný k modelovaniu chemických reakcií v prúdovej trubici pri iných experimentoch a upravili sme ho pre štúdium rekombinácie  $\text{HCO}^+$ . Študovali sme priebeh pri 4 rôznych podmienkach, ktoré korešpondujú s meraním. Podmienky jednotlivých meraní a modelov sú v tab. 4.3.

Tabuľka 4.3: Podmienky meraní a modelov

číslo merania	$n_{\text{H}_2}$ [ $\text{m}^{-3}$ ]	$n_{\text{CO}}$ [ $\text{m}^{-3}$ ]	$Q_{\text{He}}$ [sccm]	$Q_{\text{Ar}}$ [sccm]	$T$ [K]	$P$ [Pa]
1	$2,0 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	6000	0,12	250	1610
2	$4,0 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	6000	0,10	250	1620
3	$1,4 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	4400	0,14	180	1160
4	$2,0 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	4400	0,14	180	1150

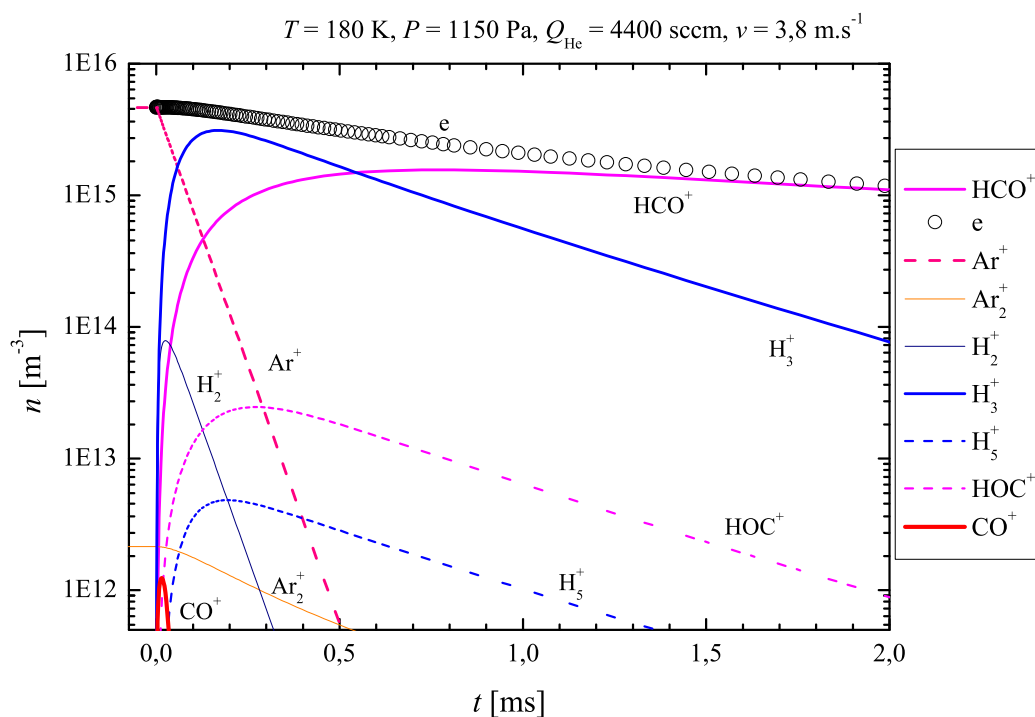
### 4.2.1 Výsledky kinetického modelu

Grafický výstup z kinetického modelu je znázornený v obrázkoch č. 4.1 až 4.6, pričom obrázky č. 4.1 a 4.2 znázorňujú podrobnejšie vývoj koncentrácií iónov a molekúl v oblasti začiatku trubice a prvého vstupného portu, resp. druhého vstupného portu pri meraní č. 4. Pre ostatné merania by boli tieto grafy analogické s tým, že časová škála by sa menila v závislosti na rýchlosti prúdenia plazmy v prúdovej trubici podľa vzťahu (2.36). Zvyšné obrázky č. 4.3 až 4.6 znázorňujú priebeh koncentrácií najvýznamnejších iónov a molekúl. Pre väčšiu názornosť kladné časy zodpovedajú samotnej prúdovej trubici (druhý vstupný port, ktorým vstupuje reaktant je umiestnený v čase nula), miestu prívodu hélia a vzniku výboja a prvému vstupnému portu zodpovedajú záporné časy (dĺžka prúdovej trubice je 35 cm, prívod hélia je vo vzdialenosti -25 cm, prvý vstupný port, ktorým sa privádza argón je vo vzdialenosti -23 cm, druhý vstupný port je v počiatku prúdovej trubice).



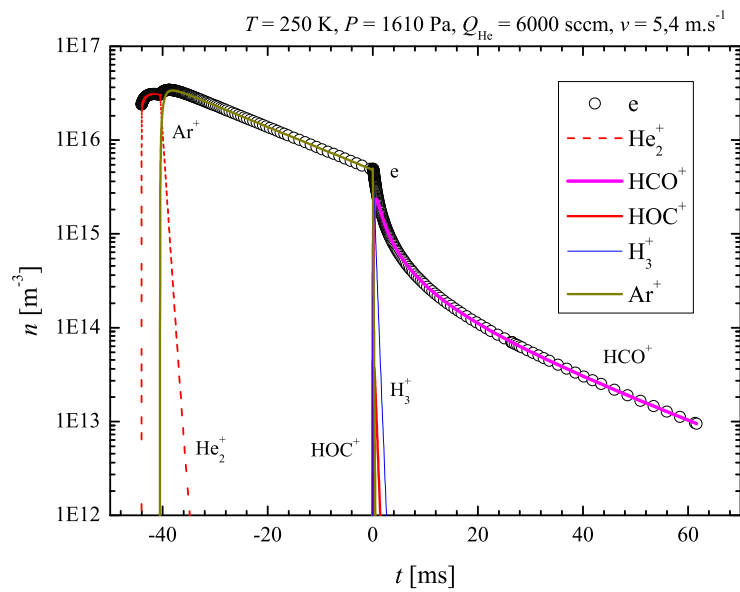
Obrázok 4.1: Koncentrácia iónov a elektrónov v oblasti 1. portu pri meraní č. 4. Okamžite vzniká héliová plazma, po 5 ms je vstreknutý argón a vzniká argónová plazma. Penningovou ionizáciou dochádza k úbytku koncentrácie metastabilu  $\text{He}^*$ . Symbolom  $e_d$  označujeme difundované elektróny.

Z obrázku 4.1 vidíme, že okamžite po vstriednutí hélia dochádza k vzniku  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}_2^+$  a metastabilu  $\text{He}^*$ . K poklesu koncentrácie  $\text{He}^+$  dochádza hlavne rozpadom na  $\text{He}$  a následnou difúziou  $e$  (reakcia 11 v tabuľke 4.2). Po približne 5 ms dochádza k vstreknutiu  $\text{Ar}$  a vzniku argónovej plazmy, pričom pomer iónov  $\text{Ar}^+$  a  $\text{Ar}_2^+$  je po rýchлом sformovaní (1 ms) približne  $10^4 : 1$ . Dochádza k úbytku koncentrácie  $\text{He}_2^+$  reakciou s neutrálnym argónom za vzniku  $\text{Ar}^+$  a elektrónu (reakcia 7, tabuľka 4.1), takisto aj reakciou s elektrónmi (reakcia 8, tabuľka 4.2) a rozpadom na neutrálne hélium (reakcia 12, tabuľka 4.2). K úbytku metastabilov hélia  $\text{He}^*$  dochádza vďaka už spomínanej Penningovej ionizácie (viď. odstavec 2.3.1, resp. reakcia 5, tabuľka 4.1).

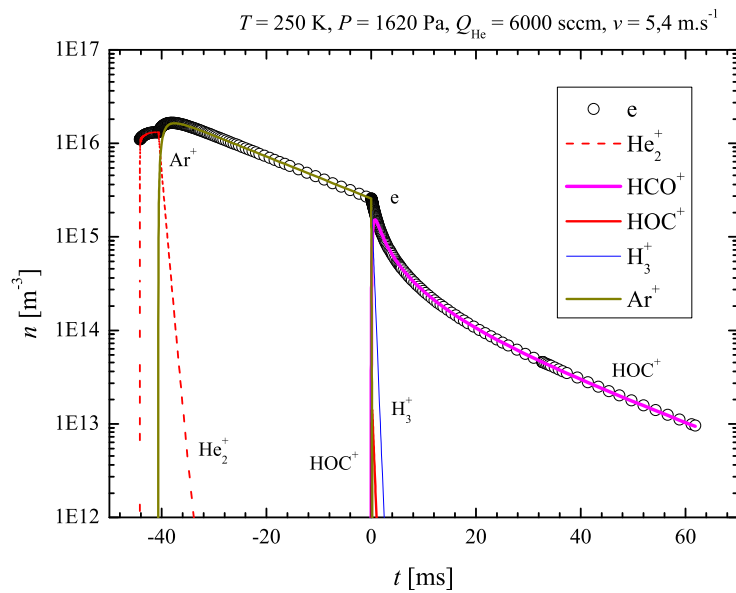


Obrázok 4.2: Koncentrácia iónov a elektrónov v oblasti 2. portu pri meraní č. 4. Po vstreknutí  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  sa formuje  $\text{HCO}^+$  a  $\text{HOC}^+$ . Do 1 ms sa stáva  $\text{HCO}^+$  dominantným, k poklesu koncentrácie  $\text{HOC}^+$  dochádza reakciou s  $\text{H}_2$ .

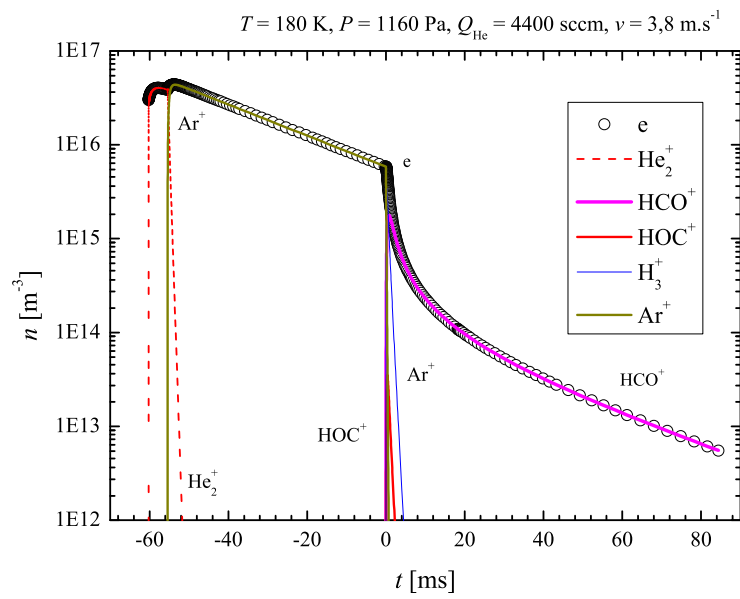
Obrázok 4.2 znázorňuje vývoj koncentrácií iónov a molekúl po vstreknutí reaktantu (teda zmes  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ ). Vidíme, že dochádza k formovaniu  $\text{CO}^+$  reakciou s  $\text{Ar}^+$  (reakcia 33, tabuľka 4.2), no rýchlo dochádza k úbytku jeho koncentrácie v dôsledku reakcií s  $\text{H}_2$  a následnému formovaniu  $\text{HCO}^+$  a  $\text{HOC}^+$  (reakcie 34 a 35, tabuľka 4.2). Na vzniku  $\text{HCO}^+$  sa takisto podieľa ión  $\text{H}_2^+$ , ktorý reaguje s  $\text{CO}$  (reakcia 36, tabuľka 4.2). Do 1 ms dochádza k úplnému sformovaniu iónu  $\text{HCO}^+$ , ktorý sa stáva dominantným. K poklesu koncentrácie  $\text{HOC}^+$  dochádza predovšetkým reakciou s  $\text{H}_2$  (reakcia 40, tabuľka 4.2) a premenou na  $\text{HCO}^+$ , k poklesu koncentrácií  $\text{H}_3^+$  a  $\text{H}_5^+$  dochádza v dôsledku niekoľkých rôznych reakcií (vid'. tabuľka 4.2).



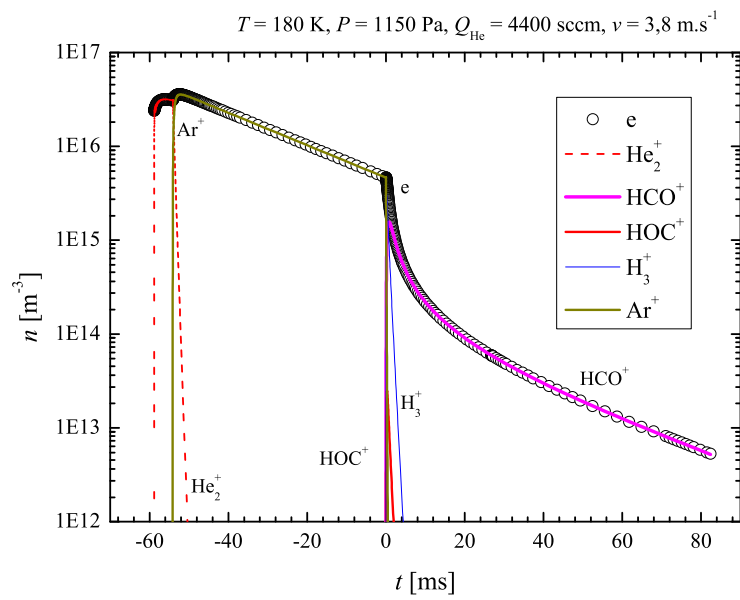
Obrázok 4.3: Koncentrácia iónov a elektrónov pri meraní č. 1



Obrázok 4.4: Koncentrácia iónov a elektrónov pri meraní č. 2

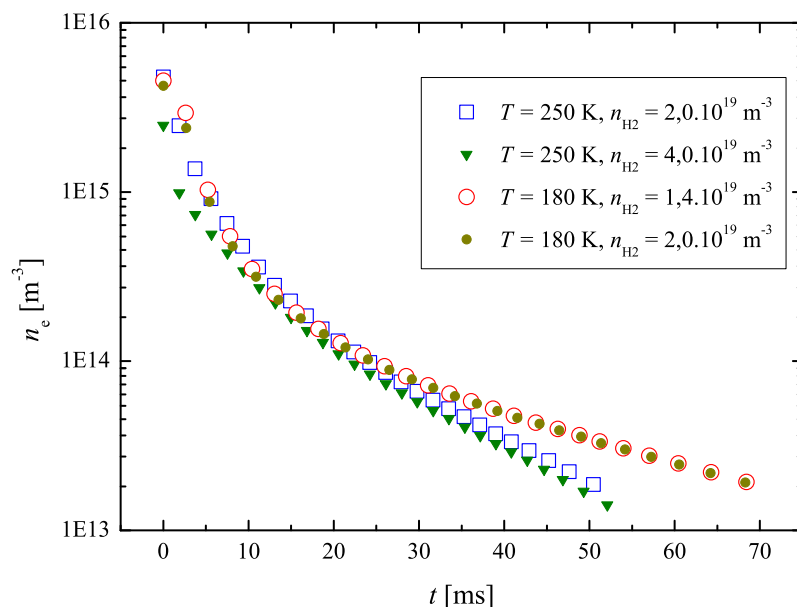


Obrázok 4.5: Koncentrácia iónov a elektrónov pri meraní č. 3



Obrázok 4.6: Koncentrácia iónov a elektrónov pri meraní č. 4

## 4.3 Výsledky merania



Obrázok 4.7: Koncentrácie elektrónov

Meranie koncentrácií elektrónov v prúdovej trubici sme urobili pre 4 rôzne podmienky (uvedené v tab. 4.3), ich grafické znázornenie je v grafe 4.7. Tie sme určili z nameraných volt-ampérových charakteristík pomocou metódy popísanej v odstavci 2.3.2.

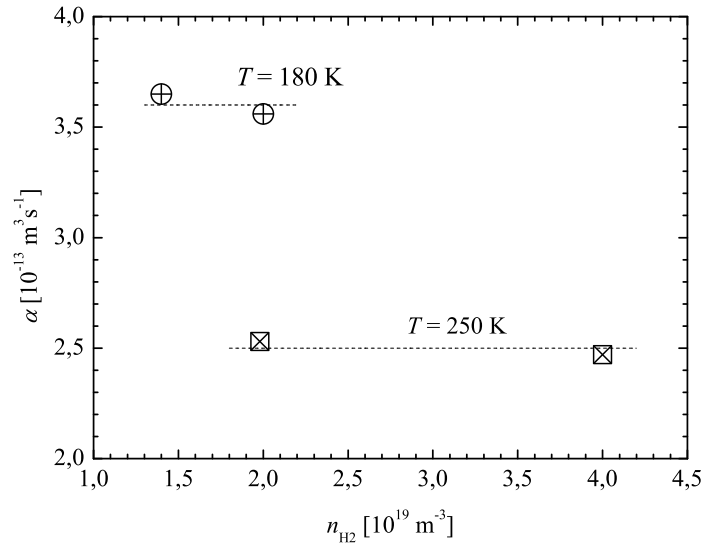
Efektívnu rýchlosť rekombinácie  $\text{HCO}^+$  s elektrónmi je možné získať z fitovania závislosti (2.16) popisujúcej časový vývoj koncentrácie pri súčasnej difúzii a rekombinácii. Keďže sme mali iba malý počet nameraných bodov (koncentrácií) pozdĺž prúdovej trubice, nebolo možné získať fitovaním všetky tri parametre závislosti. Niekoľko prvých bodov každej závislosti  $n_e(t)$  sme pri fitovaní vynechali, keďže k úplnému sformovaniu iónu  $\text{HCO}^+$  dochádza po približne 1 ms. Ako je vidno na grafoch 4.3-4.6, spád koncentrácie elektrónov v samotnej prúdovej trubici je približne tri rády, pri použití metódy „chi-square“ sme teda museli zvoliť vhodnú váhovú funkciu, v našom prípade  $w = 1/n(t)^2$ . Zo vzťahu (2.16) je zrejmé, že parameter  $n_0$  popisujúci koncentráciu v počiatku dosahuje vysokých hodnôt ( $> 10^{30}$ ), čím spôsobuje problematický priebeh fitovania. Tento problém sme vyriešili vhodnou voľbou počiatku tak, aby koncentrácia elektrónov bola napríklad známa z merania. Ako zrážkovú frekvenciu sme použili údaje určené pri meraní čistej difúzie, ktoré boli overené pred aj po meraní. V ta-

bulke 4.4 uvádzame takto získané efektívne rýchlosti rekombinácie v závislosti na teplote a koncentrácii  $\text{H}_2$ .

Tabuľka 4.4: Rýchlostné koeficienty rekombinácie  $\text{HCO}^+$  s elektrónmi

číslo merania	$n_{\text{H}_2}$ [ $10^{19} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	$T$ [K]	$P$ [Pa]	$\tau_t$ [ms]	$\tau_e$ [ms]	$\alpha$ [ $10^{-13} \cdot \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]
1	2,0	250	1610	23	17	2,77
2	4,0	250	1620	23	20	2,92
3	1,4	180	1160	32	31	3,94
4	2,0	180	1150	30	31	3,93

$\tau_t$  značí teoretickú hodnotu zrážkovej doby (pre zrážkovú frekvenciu  $\nu$  platí  $\nu = 1/\tau$ ) počítaná podľa vzťahov uvedených v odstavci 2.1.3,  $\tau_e$  označuje zrážkovú dobu, ktorá bola zmeraná pre dané podmienky.  $\alpha$  je nami zistená hodnota rýchlostného koeficientu rekombinácie, ktorú sme získali vyššie popísaným postupom. Ako vidno z tabuľky 4.4 a obrázku 4.8, ktorý znázorňuje závislosť nameraných rýchlostí rekombinácie na koncentrácii  $\text{H}_2$ , tieto hodnoty pre jednotlivé teploty sú od nej nezávislé. Z ďalších prevedených meraní, ktoré tu ale nie sú uvedené, nebola zistená ani závislosť na koncentrácii hélia (teda tlaku), z čoho môžeme usudzovať, že sa jedná o disociatívnu rekombináciu.



Obrázok 4.8: Závislosť rýchlostného koeficientu rekombinácie na koncentrácii  $\text{H}_2$

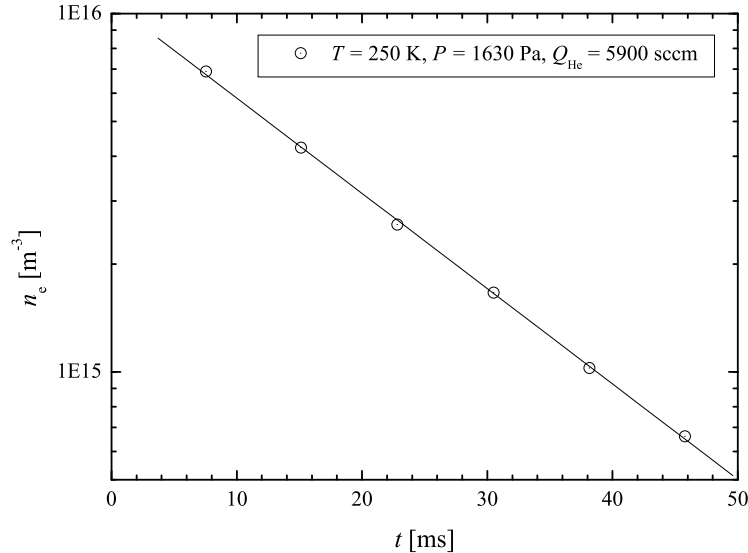
### 4.3.1 Presnosť merania

Presnosť určenia hodnoty rýchlostného koeficientu rekombinácie je ovplyvnená hneď niekoľkými faktormi. Prvým z nich je kalibrácia rýchlosti v prúdovej trubici, od ktorej závisí prevod nám známej polohy sondy na čas, ktorý plazma v trubici urazila. Ďalším je samotné meranie sondovej charakteristiky a jej spracovanie - určenie koncentrácie elektrónov, zisťovanie hodnoty koeficientu z fitu. Podiel na nepresnosti merania majú aj nečistoty v prúdovej trubici. Tie sme sa snažili odhadnúť pomocou merania rozpadu argónovej plazmy za známych podmienok a porovnaním nameranej zrážkovej doby s jej teoretickou hodnotou.

Toto meranie sme spravili pre nasledujúce podmienky:

$T = 250 \text{ K}$ ,  $P = 1625 \text{ Pa}$ ,  $Q_{\text{He}} = 5900 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 0,09 \text{ sccm}$ . Teoretická hodnota zrážkovej doby počítaná podľa odstavca 2.1.3 je pre uvedené podmienky  $\tau_t = 22,4 \text{ ms}$ , fitovaním nameraných koncentrácií elektrónov pozdĺž prúdovej trubice sme získali hodnotu  $\tau = 20 \text{ ms}$ . Vidíme, že nameraná hodnota sa od teoretickej líši o približne 11%, z čoho môžeme osúdiť, že koncentrácia nečistôt v prúdovej trubici (napr. voda) nepresahuje viac ako 0,1 ppm.

Z ďalších výsledkov, uvedených v [3], vyplýva, že celková chyba merania jednotlivých koeficientov nepresiahla 30%, ako je obvyklé pri tomto type merania.



Obrázok 4.9: Zánik argónovej plazmy

# Kapitola 5

## Záver

V rámci bakalárskej práce som sa zoznámil s experimentálnymi metódami používaných v laboratóriu pre štúdium reakcií v plazme. Takisto som sa zoznámil s experimentom FALP a zúčastnil som sa na meraní. Podieľal som sa na úprave meriaceho systému pre meranie pri nízkych teplotách, zvlášť na programe vyvinutom v prostredí LabVIEW na monitorovanie teplôt z jednotlivých teplomerov. Úprava aparatury popísaná v tejto práci bude základom pre ďalšie meranie, ktoré je v príprave.

Zkonštruoval som počítačový model chemickej kinetiky v prostredí MATLAB, simulujúci deje odohrávajúce sa v prúdovej trubici, ktorého výstupom je časový vývoj koncentrácií elektrónov a iónov v nej. Grafický výstup tohoto modelu je v obrázkoch 4.1 až 4.6.

Zmeral som závislosť rýchlosti rekombinácie molekulárneho iónu  $\text{HCO}^+$  s elektrónmi na podmienkach v prúdovej trubici. Výsledky tohoto merania sú uvedené v tabuľke 4.4. Poklesy koncentrácie elektrónov pozdĺž prúdovej trubice sú znázornené v obrázku 4.7, závislosť rýchlostných koeficientov na koncentracii reaktantu  $\text{H}_2$  a teplote v obrázku 4.8. Z týchto a ďalších výsledkov (uvedených v [3]) vyplýva, že sa jedná o disociatívnu rekombináciu.

Ciele práce som riešil v rámci prebiehajúceho experimentu, z ktorého výsledkov sa pripravuje článok a vystúpenie na konferencii.

# Literatúra

- [1] Buhl, D.; Snyder, L. E. (1970): Unidentified Interstellar Microwave Line. *Nature* **228**, 267-267.
- [2] Hollis, J. M.; Snyder, L. E.; Lovas, L. J.; Buhl, D. (1976): Radio detection of interstellar DCO. *Astrophysical Journal* **209**, 83-85.
- [3] Korolov, I. (2008): Recombination and Reactions of Ions at Thermal Energies. Doctoral Thesis.. MFF UK, Praha.
- [4] Larson, Å. et al. (2005): Dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$ . *J. Phys.: Conf. Ser.* **4**, 148-154.
- [5] Martišovits, V. (2006): Základy fyziky plazmy. Univerzita Komenského, Bratislava.
- [6] Chen, F. F. (1984): Úvod do fyziky plazmatu. Academia, Praha.
- [7] Ferguson, E. E. (1992): A personal history of the early development of the flowing afterglow technique for ion-molecule reaction studies. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3**, 479-486.
- [8] Smith, D. (1972): The application of Langmuir probes to the measurement of very low electron temperatures. *Planet. Space Sci.* **20**, 1717-1726.
- [9] Novotný, O. (2005): Experimental study of Electron-ion Recombination Using Storage Ring and Afterglow Techniques. Doctoral Thesis. MFF UK a University of Rennes, Praha, Rennes.
- [10] Anicich, V. G. (2003): An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics. National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, California.
- [11] Mitchell, J. B. A.; Hus, H. (1985): The dissociative recombination and excitation of  $\text{CO}^+$ . *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 547-555.

- [12] Lindinger, W.; Albritton, D. L. (1975): Mobilities of various mass-identified positive ions in helium and argon. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 3517-3522.