

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Miroslava Kassayová

**Studium rekombinace molekulárních
iontů s elektrony v nízkoteplotním
plazmatu pomocí Cavity Ring-Down
Spektroskopie**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Petr Dohnal, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných
prostředí

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Rada by som poďakovala svojmu vedúcemu práce RNDr. Petru Dohnalovi, Ph.D., za jeho rady, pripomienky a konzultácie, ktoré boli neoceniteľnou súčasťou tejto práce a rovnako aj za jeho trpezlivosť a vedenie naprieč celým štúdiom. Ďakujem aj svojemu dobrému kamarátovi Petrovi Slezákovi, bez ktorého podpory by táto práca nevznikla.

Název práce: Studium rekombinace molekulárních iontů s elektrony v nízkoteplotním plazmatu pomocí Cavity Ring-Down Spektroskopie

Autor: Bc. Miroslava Kassayová

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Petr Dohnal, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Interakcie elektrónov s iónmi a iónov s neutrálmi patria medzi najdôležitejšie procesy v chemickom vývoji molekúl, čím nám umožňuje hlbšie pochopiť chemické procesy v nízkoteplotných prostrediach vo vesmíre ako napríklad medzi hviezdne oblaky plynu a získať spätnú väzbu pre kvantovo-mechanické výpočty. Rôzne parametre plazmatu ako kinetická a rotačná teplota iónov, ich koncentrácia atď. sa môžu meniť v rozsahu niekoľko rádov a pre ich určenie sa využívajú rôzne diagnostické techniky. V tejto práci sa využívali diagnostiky pomocou SA-CRDS a Cryo-CRDS. Predmetom štúdie boli dva molekulárne ióny: N_2H^+ a N_2^+ z teplotnom rozmedzí 80-350 K, kde sme skúmali ich rýchlosť rekombinácie a absorpcie s využitím absorpčných čiar a skúmanie najviac populovaných stavov.

Klíčová slova: Cavity Ring Down spektroskopia, Cryo-CRDS, rýchlostný koeficient rekombinácie, rýchlostný koeficient absorpcie, N_2H^+ , N_2^+

Title: Study of electron – molecular ion recombination in low temperature plasma using Cavity Ring-Down Spectroscopy

Author: Bc. Miroslava Kassayová

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Petr Dohnal, Ph.D., Department of surface and plasma science

Abstract: The interactions of electrons with ions and ions with neutrals are among the most important processes in the chemical evolution of molecules, allowing us to gain a deeper understanding of chemical processes in low-temperature environments in space such as interstellar gas clouds and to obtain feedback for quantum-mechanical calculations. Various plasma parameters such as kinetic and rotational temperature of ions, their concentration, etc. can vary by several orders of magnitude and different diagnostic techniques are used to determine them. Diagnostics such as SA-CRDS and Cryo-CRDS were used in this work. The subject of the study were two molecular ions: N_2H^+ and N_2^+ from the temperature range of 80-350 K, where we examined their recombination and absorption rate coefficients utilizing the absorption line involving the most populated states.

Keywords: Cavity Ring Down Spectroscopy, Cryo-CRDS, recombination rate coefficient, absorption rate coefficient, N_2H^+ , N_2^+

Obsah

Úvod	2
1 Teoretický úvod	3
1.1 Disociatívna rekombinácia	3
1.1.1 Priama disociatívna rekombinácia	4
1.1.2 Nepriama disociatívna rekombinácia	5
1.2 Rozšírenie spektrálnych čiar	5
1.3 Absorpčná spektroskopia	6
1.4 Intenzity prechodu	7
2 Aparatúra	11
2.1 SA-CRDS	11
2.1.1 Výbojka a mikrovlnný rezonátor	12
2.1.2 Napúšťací systém	12
2.1.3 Cavity Ring Down spektrometer	12
2.2 Cryo-CRDS	14
2.2.1 Vákuový systém	14
3 Výsledky merania	17
3.1 N_2H^+	17
3.2 N_2^+	23
3.2.1 Experimenty s N_2^+	24
3.2.2 Rekombinácia N_2^+	27
3.2.3 Populácia stavov N_2^+	28
3.2.4 Kinetický model N_2^+	28
4 Zoznam publikácií	33
Záver	34
Zoznam použitej literatúry	35
Seznam obrázků	42
Seznam tabulek	44
Zoznam použitých skratiek	45

Úvod

Rekombinácia kladne nabitých iónov s elektrónmi je veľmi dôležitým procesom v mnohých oblastiach vesmíru ako v medzihviezdnych oblakoch plynu, ionosfére Zeme a planét slnečnej sústavy. Snahou je pochopiť elementárne procesy v plazmate, medzi ktoré rekombinácia patrí. Laboratórne štúdium rekombinácie astrofyzikálne relevantných molekulárnych iónov s elektrónmi v dohasínajúcom plazmate umožňuje štúdium reakcií nabitých a neutrálnych častíc pri vyšších tlakoch, ktoré môžu byť dôležité pre výskumné a technické plazmatické odbory. Takouto reakciou je napríklad rekombinácia iónu s elektrónmi za účasti tretej častice. Cieľom práce bolo študovať disociatívnu rekombináciu iónov N_2H^+ a N_2^+ s elektrónmi za podmienok prevažujúcich v chladných medzihviezdnych mrakoch plynu. Práca využívala aparatúry SA-CRDS a Cryo-CRDS.

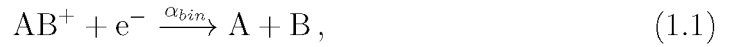
Obsah práce je rozdelený do troch kapitol. V prvej kapitole sa pojednáva o teórii nutnej k pochopeniu skúmaných procesov. Podkapitoly sú venované stručnému vysvetleniu rekombinácie, rozšíreniu spektrálnych čiar, absorpčnej spektroskopii a intenzitám prechodu. V druhej kapitole je popis oboch aparatúr - SA-CRDS a Cryo-CRDS, ktoré boli počas experimentov využívané a náčrt teórie diagnostických metód. V tretej kapitole sa venujeme výsledkom práce, konkrétne ich súčasnému poznaniu, výsledkom, ktoré sme získali a ich porovnaníu s inými experimentmi.

Záverom práce je zhrnutie dosiahnutých výsledkov.

1. Teoretický úvod

1.1 Disociatívna rekombinácia

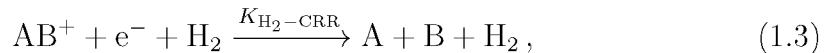
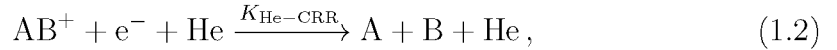
Táto kapitola predstavuje úvod k disociatívnej rekombinácii. U disociatívnej rekombinácii je prítomný kladný ión a elektrón, ale môže prebiehať aj pri asistencii tretej častice. Disociatívna rekombinácia je binárna zrážka, kde sa zráža a následne rekombinuje kladný molekulárny ión AB^+ s elektrónom e^- . Prebytočná energia po vytvorení neutrálneho komplexu elektrónu – pozitívneho iónu je odnesená disociáciou komplexu na neutrálne fragmenty. Oproti atómom majú molekuly viac stupňov voľnosti (vibrácia a rotácia), a teda väčšiu energetickú štruktúru vnútorných kvantových stavov.



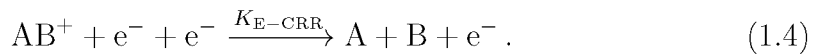
kde AB^+ môže byť dvojatómový alebo viacatómový molekulárny ión. Tento proces zahrňuje elektrón, ktorý je blízko Coulombovského poľa a pozitívny ión. Produkty týchto procesov sú neutrálne fragmenty, ktoré sa pri dodaní dostatočnej energie môžu excitovať. To sa môže stať vtedy, ak má elektrón pri zrážke s pozitívnym iónom AB^+ dostatočne vysokú energiu. Larsson a Orel (2008)

Pre disociatívnu rekombináciu platí, že energia sa musí uvoľniť. To sa musí stať náhle molekulárnou disociáciou. Rýchlostné rekombinačné koeficienty majú pri disociatívnej rekombinácii pomerne vysokú hodnotu – rádovo $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, čo je spôsobené práve rýchlou fragmentáciou.

Disociatívna rekombinácia môže byť urýchlená asistenciou tretích častíc, napríklad neutrálnej častice:



alebo za asistencie elektrónu:



Okrem rekombinácie môžeme v plazmate pozorovať aj iné stratové procesy nabitých častíc. V prípade, že v plazmate prevažuje nabitý ión A^+ , je teda plazma kvazineutrálne, a časový vývoj koncentrácie elektrónov môžeme popísať rovnicou:

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{d[A^+]}{dt} = -\alpha_{\text{eff}} n_e [A^+] - k [A^+] [B] - D_a \Delta [A^+], \quad (1.5)$$

kde α_{eff} je efektívny koeficient rekombinácie, ktorý zahŕňa všetky procesy rekombinácie, D_a je koeficient ambipolárnej difúzie, k koeficient rekombinácie molekuly A^+ s molekulou B a hranaté zátvorky značia hustotu daných častíc. Pri reakcii molekúl A^+ a B vznikne rýchlo rekombinujúci ión a neutrálna častica. Časový vývoj koncentrácie elektrónov v dôsledku reakcie iónu A^+ s elektrónmi a molekulou B, môžeme rovnicu 1.5 prepísať do tvaru:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{\text{eff}} n_e^2 - \frac{1}{\tau_L} n_e, \quad (1.6)$$

a τ_D je časová konštanta strát vplyvom ambipolárnej difúzie. Pre rovnicu 1.6 môžeme nájsť analytické riešenie v tvare:

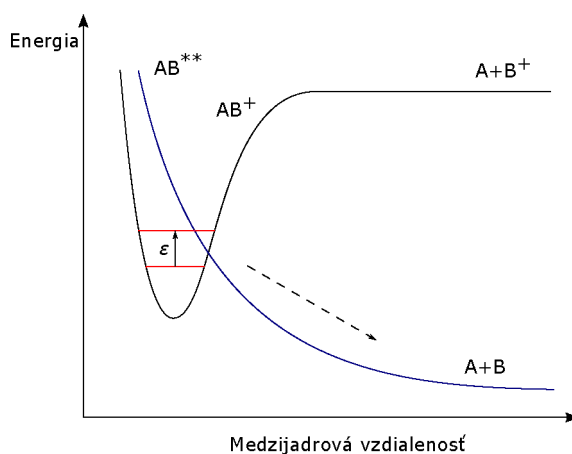
$$n_e(\tau) = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}} \tau_D n_0 (\exp(\frac{t-t_0}{\tau_L}) - 1) + \exp(\frac{t-t_0}{\tau_D})}, \quad (1.7)$$

kde n_0 označujeme koncentráciu elektrónov pre čas $t = 0$. Fitovaním rovnice 1.7 môžeme z meraného časového vývoja koncentrácie iónov alebo elektrónov v dohasínajúcom plazmate získať τ_L a α_{eff} .

1.1.1 Priama disociatívna rekombinácia

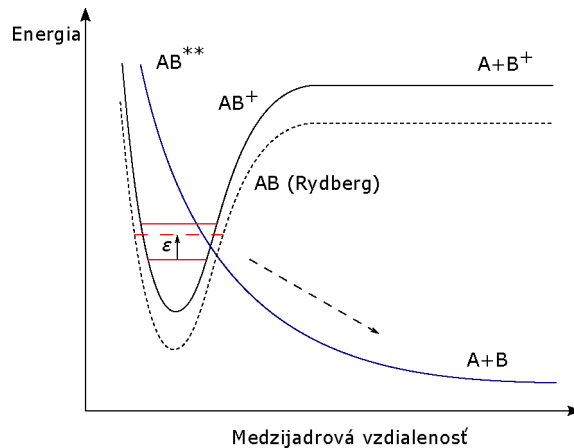
Disociatívna rekombinácia môže byť priama a nepriama.

Ako prvý prezentoval priamu disociatívnu rekombináciu David Bates (1950) v roku 1950. Cez iónový stav AB^+ prechádza disociačný rezonančný stav AB^{**} . Tento ión je stabilný, pretože nemá dostatok energie na to aby sa dostal do vyššieho stavu alebo začal disociovať. Energiou elektrónu ϵ , ktorá sa zráža s vyšším stavom, môžeme ión dostať do vyššieho stavu. Najprv je elektrón chytený do rezonančného stavu a až po tomto stave nastane disociácia na potenciálovej krivke, ktorá je v obrázku 1.1.1 naznačená šípkou.



Obrázek 1.1: Schéma priameho procesu disociatívnej rekombinácie

1.1.2 Nepriama disociatívna rekombinácia



Obrázek 1.2: Schéma nepriameho procesu disociatívnej rekombinácie

Nepriamych disociatívnych rekombinácií je viacero typov, ale v tejto podkapitole sa budeme zaoberať procesom, ktorý v roku 1968 popísal James N. Bardsley (1968). Princíp tejto nepriamej rekombinácie je podobný ako v priamej disociatívnej rekombinácii, kde ión AB^+ je stabilný a nemá dostatok energie aby sa dostal do vyššieho stavu. Hlavný rozdiel priamej a nepriamej rekombinácie je, že v nepriamej rekombinácii ión nemá dostatok energie ani s energiou elektrónu ϵ . Nemože sa teda dostať na disociačnú krivku. Môže sa ale dostať na Rydbergovský stav, ktorý potom konverguje k potenciálnej energetickej krivke iónu a potom z nej môže prejsť na disociatívnu krivku.

1.2 Rozšírenie spektrálnych čiar

V plazmách s nízkou teplotou a iných plynných médiách sú dominantné dva typy tvarov čiar. Najzákladnejšie zo všetkého, čo by dokonca ovplyvnilo častice izolované v inak prázdnom priestore, sa nazýva prirodzené rozširovanie. Priamy dôsledok Heisenbergovho princípu neurčitosti kvantovej mechaniky. Rozšírenie je úmerné životnosti úrovni zapojených do prechodu a tvar je Lorentzianovou funkciou Dohnal (2013).

Pri hodnotení hustoty počtu z absorpčných čiar sa musí brať do úvahy správny tvar čiar. V dohasínajúcom plazmate môže niekoľko procesov (resp. rozšírení) zmeniť tvar čiary nameranej absorpčnej čiary. Rozšírenie spektrálnych čiar v dohasínajúcom plazmate je spôsobené niekoľkými procesmi, kde tri najhlavnejšie sú: Dopplerovo rozšírenie, zrážkové rozšírenie a rozšírenie spôsobené konečnou dobou života kvantových stavov. Posledný spomínaný proces, rozšírenie spôsobené konečnou dobou života, je úmerné prevráteným hodnotám doby života stavov:

$$\Delta\nu \sim \left(\frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right), \quad (1.8)$$

kde τ_m a τ_n sú doby života dolného a horného stavu v tomto poradí. Tvar

čiaru potom odpovedá Lorentzovskej funkcii:

$$g(\nu) = \frac{\frac{\Delta\nu}{2\pi}}{(\nu - \nu_{nm})^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2}, \quad (1.9)$$

pričom je frekvencia prechodu $\nu_{nm} = (E_n - E_m/h)$ a v tomto prípade je rozšírenie symetrické. E_n je rozšírenie horného stavu, E_m je rozšírenie dolného stavu a h je Planckova konštanta. Plnú šírku v polke výšky (FWHM) rozšírenia platí

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right). \quad (1.10)$$

1.3 Absorpčná spektroskopia

Hlavným predmetom štúdie absorpčnej spektroskopie je interakcia žiarenia (napr. fotónu) s kvantovým systémom (napr. atóm alebo molekula). Tento jav je spojený s pohlcovaním žiarenia a prechodom kvantového systému medzi disktrétnymi hladinami. Monochromatické žiarenie s počiatočnou intenzitou I_0 prechádzajúce absorbujuúcim médiom stráca svoju intenzitu podľa Lambert-Beerovho zákona Beer (1852):

$$\frac{dI(x,\nu)}{dx} = -\mu_a(\nu)I(x,\nu), \quad (1.11)$$

kde $I(x,\nu)$ je intenzita svetla s frekvenciou ν x je súradnica v smere šírenia žiarenia v danom prostredí a μ_a je absorpčný koeficient. Vďaka homogenite nájdeme riešenie v jednoduchom tvare:

$$dI(x,\nu) = I_0 \exp(-\mu_a(\nu)L), \quad (1.12)$$

kde L je absorpčná dĺžka v absorbujućom prostredí. Spektrálnu čiaru môžeme potom charakterizovať účinným prierezom foto-absorpcie $\sigma_a(\nu)$:

$$\mu_a(x\nu) = N(x)\sigma_a(\nu), \quad (1.13)$$

kde $N(x)$ je koncentrácia absorbujućich častíc. Absorpcia monochromatického žiarenia s frekvenciou ν je spojená s prechodom medzi dvoma disktrétnymi hladinami kvantového systému s energiou $h\nu$, ale v kvôli konečnej dobe života stavov systému a ďalších javov účinný prierez absorbujućého prostredia závisí na frekvencii žiarenia, dôsledkom čoho je spektrálna čiaru:

$$\sigma_a(\nu) = Sg(\nu), \quad (1.14)$$

kde $g(\nu)$ je tvarová funkcia spektrálnej čiaru a S je integrálny absorpčný koeficient udávajúci intenzitu spektrálnej čiaru. Tvarovú funkciu spektrálnej čiaru normalizujeme na jednotku podľa podmienky:

$$\int_0^\infty g(\nu)d\nu = 1. \quad (1.15)$$

Je potrebné ešte zdefinovať absorbanciu ako:

$$A_a(\nu) = -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right). \quad (1.16)$$

Absorbancia je podielom počiatocnej intenzity $I_0(\nu)$ a prošlé intenzity $I(\nu)$. Ak vezmeme do úvahy Lambert-Beerov zákon, môžeme rovnicu 1.12 prepísať ako: Dohnal (2013)

$$A_a(\nu) = -\mu_a(\nu)L. \quad (1.17)$$

1.4 Intenzity prechodu

Einsteinov koeficient pre Meinelov pás N_2^+ , teda elektronický prechod $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$, je $A = 3,91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ podľa Qin a kol. (2017). Z neho sme vypočítali prechodový dipólový moment $R_{\mu'\mu}$ podľa Rothmana Rothman a kol. (2010) pomocou vzorca:

$$A_{\mu'\mu} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{\mu'\mu}^3 \frac{g_{\mu'}}{g_{\mu}} R_{\mu'\mu} \times 10^{-36}, \quad (1.18)$$

čo je vlnočet čiary, ktorú sme používali k určení koncentrácie N_2^+ .

Kde g sú štatistické váhy, ktoré sú rovnaké pre horný aj dolný stav. Jednotky prechodového vibračného dipólového momentu sú v Debye, vlnočet ν v cm^{-1} . Vo výpočte sme použili $\nu = 12\,740,231 \text{ cm}^{-1}$, čo je vlnočet čiary, ktorú sme používali k určení koncentrácie N_2^+ . Vhodnejšie by bolo použiť band origin, avšak rozdiel je len pár promile. Uvedené veličiny sú v jednotkách CGS, takže pre konštanty platí, že rýchlosť svetla $c = 29\,979\,245\,800 \text{ cm/s}$, Planckova konštanta $h = 6,6261 \times 10^{-27} \text{ cm}^2\text{gs}^{-1}$ a Boltzmannova konštanta $k_B = 1,3807 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{gs}^{-2}\text{K}^{-1}$. Výsledný vibračný prechodový dipólový moment označíme μ , ktorý vyšiel $\mu = 6,03 \text{ Debye}$.

Úpravou vzorcov v Rothman a kol. (2010) a Hansson a Watson (2005), kde celkový dipólový moment (druhej mocniny dipólového momentu Hansson hovorí line strenght) je rovný súčinu druhej mocniny vibronického dipólového momentu a Honl-Londonovho faktoru:

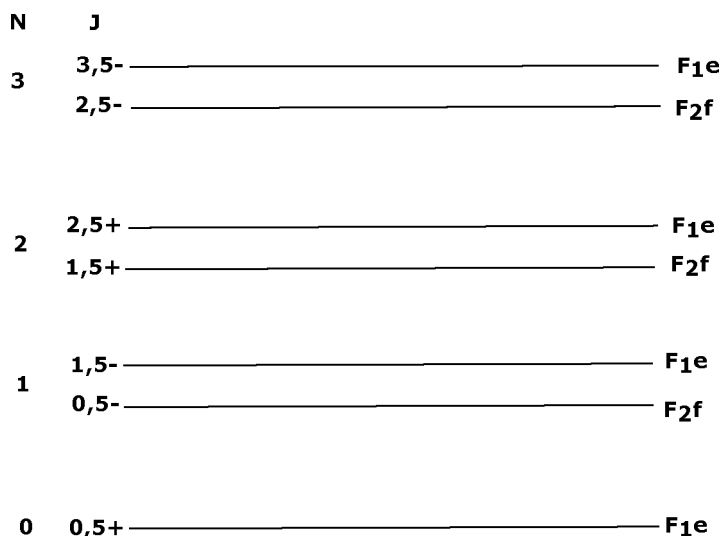
$$S_{J'\Lambda'\epsilon'\nu', J''\Lambda''\epsilon''\nu''} = |M_{\Lambda'\nu', \Lambda''\nu''}|^2 S_{\text{HL}(J'\Lambda'\epsilon', J''\Lambda''\epsilon'')}, \quad (1.19)$$

dostaneme za predpokladu rovnovážnej populácie pre silu čiary (v jednotkách HITRAN):

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} g'_N (2J' + 1) e^{-\frac{E''}{k_B T_{\text{rot}}}} \frac{\nu}{Z} S_{\text{HL}} \mu^2 \times 10^{-36} \text{ cm}^{-1}/\text{molecule} \times \text{cm}^{-2}, \quad (1.20)$$

Všetky veličiny boli znovu v jednotkách CGS, takže hodnoty konštánt sú rovnaké ako v rovnici 1.18. g'_N je degeneračný faktor jadrového spinu horného stavu, J' je rotačné kvantové číslo horného stavu, E'' je energia dolného stavu v cm^{-1} , T_{rot} je rotačná teplota, ν je vlnočet prechodu, Z je stavová suma pre dolný elektronický stav, S_{HL} je príslušný Honl-Londonov faktor, ktorý v sebe zahŕňa závislosť na $2J + 1$ a μ je (vibronický) prechodový dipólový moment.

N je bozón so spinom $I = 1$, takže celková funkcia N_2^+ musí byť symetrická pri zámene týchto identických bozónov na základe Pauliho princípu. Základný elektronický stav $^2\Sigma_g^+$ je tiež symetrický. Základný vibračný stav má tiež symetrickú príslušnú vlnovú funkciu pri zámene atómu dusíku, takže rotačnej vlnovej funkcii odpovedá symetrická spinová funkcia a antisymetrickej rotačnej vlnovej funkcii odpovedá antisymetrická spinová vlnová funkcia. Energetickým hladinám so symetrickou spinovou vlnovou funkciou odpovedá $g = (I + 1)(2I + 1) = 6$ a tým s antisymetrickou $g = I(2I + 1) = 3$.

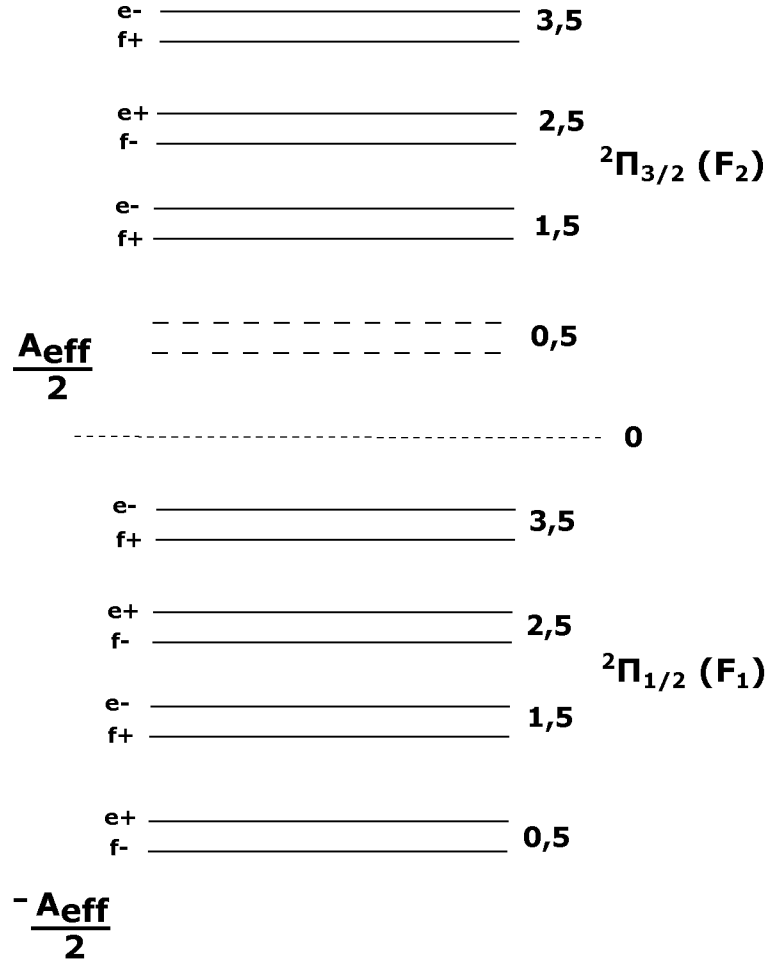


Obrázek 1.3: Schéma energetických hladín stavu $^2\Sigma^+$ s kladnou spinovou rotačnou konštantou, γ , ktoré dáva e hladinu nad f pre každé N , adaptované z Bernath (2005)

Obrázok 1.4 pre dolný elektronický stav je prevzatý z Bernatha Bernath (2005). Najnižšia energetická hladina má teda $g = 6$, rovnako ako každá hladina označená $+$ a hladiny označené $-$ majú $g = 3$.

Horný elektronický stav použitých prechodov je $^2\Pi_u$ a je antisymetrický pre zámenu dusíkových atómov. Vibračná vlnová funkcia pre $v = 2$ má rovnakú

symetriu ako pre $v = 0$, takže pokiaľ je rotačná vlnová funkcia antisymetrická, musí byť jadrovo spinová vlnová funkcia symetrická a naopak.



Obrázek 1.4: Schéma energetických hladín pre Hund case (a) stavu ${}^2\Pi$ s negatívne Λ -doubling parametrov, p a q , ktoré dáva e hladinu nad f pre každý Λ -doublet Bernath (2005)

Pre P a R vetvu je výberové pravidlo pre paritu $e-e$, $f-f$ a parita sa pri prechode zachováva Augustovicova (2014), pre Q vetvu to je $e-f$ a $f-e$. Napríklad $P_{22}(2,5)$ je prechod zo stavu ${}^2\Sigma_g^+$, $J = 2,5$, f , $-(g = 3)$ do stavu ${}^2\Pi_{3/2u}$, $J = 1,5$, f , $+(g = 6)$.

Stavovú sumu Z pre dolný elektronický stav sme vypočítali s využitím energetických hladín spočítaných zo spektroskopických konštánt podľa Wu a kol. (2007) pomocou vzorca:

$$F_1(N) = B_\nu N(N+1) - D_\nu(N(N+1))^2 + \frac{1}{2}\gamma_\nu N \quad (1.21)$$

$$F_2(N) = B_\nu N(N+1) - D_\nu (N(N+1))^2 - \frac{1}{2} \gamma_\nu (N+1), \quad (1.22)$$

kde F_1 odpovedá $J = N + \frac{1}{2}$ a F_2 odpovedá $J = N - \frac{1}{2}$. Pri výpočte sme použili celkovú stavovú sumu, pre F_1 a F_2 , do ktorých je zapracovaná príslušná jadrová spinová degenerácia.

Honl-Londonove faktory pre prechod zahŕňajú doubletové stavy, kde ${}^2\Pi$ je niekde medzi Hundovým prípadom (a) a (b) sme použili z Earlsa Earls (1935) s využitím spektroskopických konštánt z Wu et al Wu a kol. (2007). V referencii Earlsa Earls (1935) si musíme dať pozor na to, že rotačné kvantové čísla sa vždy vzťahujú k stavu ${}^2\Pi$. Honl-Londonove faktory sme normalizovali podľa normalizačnej podmienky Augustovicova (2014):

$$\sum S_{\text{HL}(J',J'')} = (2 - \delta_{0,\Lambda'} \delta_{0,\Lambda''}) (2S+1)(2J+1), \quad (1.23)$$

preto sú nami použité Honl-Londonove faktory štyrikrát väčšie než v referencii Earlsa Earls (1935).

Koncentrácia N_2^+ potom bola vypočítaná z absorpčného koeficientu α zmera-ného na strede dopplerovsky rozšírenej absorpčnej čiary o frekvencii ν_0 ako:

$$[\text{N}_2^+] = \frac{\alpha}{2S} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} w, \quad (1.24)$$

kde w reprezentuje rozšírenie čiary:

$$w = 2\nu_0 \sqrt{\frac{\ln(2) k_B T}{Mc^2}}, \quad (1.25)$$

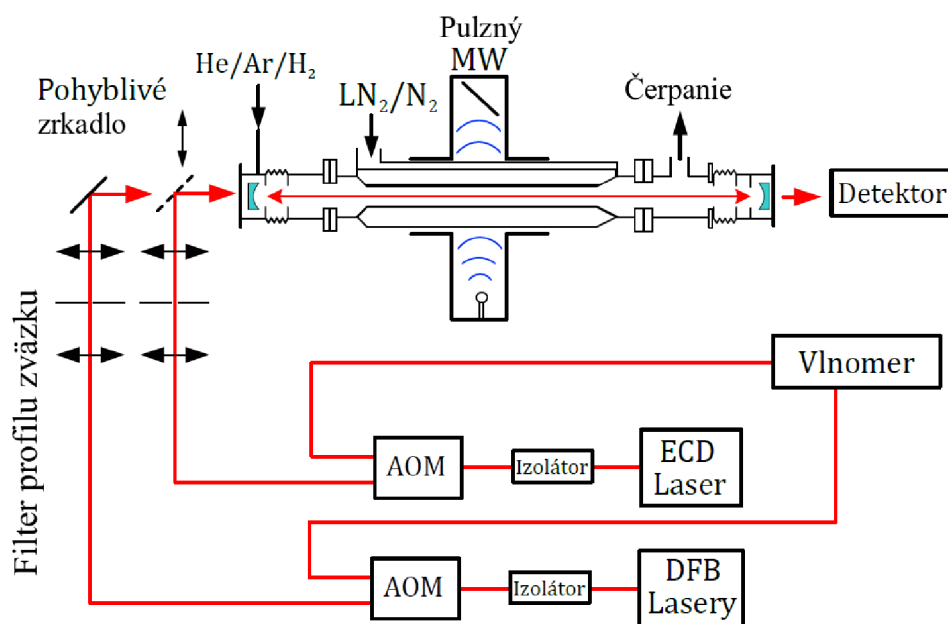
kde M je hmotnosť molekuly N_2^+ .

2. Aparatúra

Počas meraní pri diplomovej práci sa používali dve aparatúry. SA-CRDS, ktorá bola používaná aj pri mojej bakalárskej práci a Cryo-CRDS. Táto kapitola je venovaná podrobnejšiemu popisu oboch aparatúr.

2.1 SA-CRDS

SA-CRDS (z anglického Stationary Afterglow with Cavity Ring-Down Spectrometer) sa zaoberá dohasínajúcim plazmatom so spektroskopickou diagnostikou Cavity Ring-Down Spectrometer. Spektrometer, ktorý sa využíva pri meraniach v našich experimnetoch je modifikáciou cw-CRDS (continuous wave Cavity Ring-Down spectrometer), ktorý bol vyvinutý Romaninim Romanini a kol. (1997). Zjednodušená schéma aparatúry je znázornena v Obrázku 2.1, ktorý je adaptovaný z ?.



Obrázek 2.1: Schéma aparatúry SA-CRDS. Červenými čiarami sú znázornené optické dráhy pre DFB a ECD lasery a žiarenie z oboch laserov prechádza optickým izolátorom, aby sme predišli spätnému odrazu. Žiarenie prechádza ďalej akustooptickým modulátorom (AOM) a filtrom profilu zväzku pred vstupom do optického rezonátoru, ktorý je tvorený dvoma vysokoodrazivými zrkadlami (znázornené modrou farbou v schémate). Zrkadlom na mikroskopickom posuve je možné prepínanie medzi optickými dráhami.

SA-CRDS pozostáva z troch hlavných častí: z výbojky a mikrovlnného rezonátoru, napúšťacieho systému plynov a Cavity Ring-Down spektrometru; ktoré sú podrobnejšie popísané osobitne.

2.1.1 Výbojka a mikrovlnný rezonátor

Pulzné zdroje mikrovlnného žiarenia sa v tejto technike využívajú, pretože výboje a dohasínajúce plazma nie sú od seba priestorovo oddelené. Mikrovlnný výboj je periodicky zapalovaný v zmesi plynov -typicky v hélíu a argóne - zmes plynov závisí od toho, aké ióny chceme skúmať. Výbojka je vyrobená z kremenného skla a jej vnútorný priemer je $\approx 1,2$ cm. V Obrázku 2.1 je označená ako „Pulzný MW“. Výbojka je chladená tekutým dusíkom alebo chladnou zmesou dusíkových pár. Mikrovlnný generátor Sairem GMP 03 KE/D (2,45 GHz s maximálnym výkonom 300 W) je vybavený externým vysokonapäťovým spínačom na prerušenie napätia magnetronu pod 30 μ s. Mikrovlnný generátor je pripojený k vlnovodu a výbojová trubica je umiestnená kolmo na vlnovod a prechádza cez kruhový otvor.

Aby sme predišli únikom žiarenia z výbojovej oblasti, na oboch stranách vlnovodu sú umiestnené $\lambda/2$ nástavce. Tým získame plazmatický stĺpec, ktorého dĺžka je asi 5 cm. Vlnovod pozostáva zo zadnej kruhovej dosky, mikrovlnného vstupu a ladiča impedancie plazmatu ku generátoru. Aby sa zamädzilo prehrievaniu plynu počas experimentu, mikrovlnný výkon je vždy v rozsahu 5 – 15 W so striedou približne 50 % s opakovacou frekvenciou pulzov v rozmedzí 100 – 250 Hz.

Výbojka je obklopená rezervoárom s chladiacim kvapalným dusíkom alebo ochladenými parami dusíku. Aby sme dosiahli teplotu 80 K rezervoár je naplnený kvapalným dusíkom. Pre teploty vyššie než 80 K je rezervoár prepojený medenou trubicou k Dewarovej nádobe naplnenej tekutým dusíkom. Do tejto nádoby je vložené ohrievacie teliesko. Prúd chladného plynného dusíku je regulovaný elektrickým výkonom. Teplota v rezervoári je monitorovaná termočlánkom typu T a meraním kinetickej teploty iónov vo výbojovej trubici z Dopplerovho rozšírenia absorpčných čiar.

2.1.2 Napúšťací systém

Súčasťou aparatúry je vákuový a napúšťací systém. Ultra vysoké vákuum je čerpané turbomolekulárnou vývevou a vakuový systém je zahrievaný na teplotu 60 - 80 °C v rámci čistiacej procedúry, aby sa minimalizovala koncentrácia nečistôt (napríklad O₂, N₂, H₂O), ktoré veľmi rýchlo reagujú s iónmi (rýchlostné koeficienty rádovo 10⁻⁹ cm³s⁻¹), a menia tak vlastnosti dohasínajúceho plazmatu a rekombinácia je rýchlejšia. Tým sa mení zloženie iónov, čo podporuje stratu nabitých častíc v plazmate. Všetky reaktanty prejdú pred vstupom do aparatúry vymrazením kvapalným dusíkom alebo chladeným etanolom.

2.1.3 Cavity Ring Down spektrometer

Spektrometria Cavity Ring-Downu je založená na odrazivosti dvoch dielektrických zrkadiel s priemerom 7,75 mm, ktorá je typicky 99,98 %. Zrkadlá sú umiestnené vo vákuovej komore, aby sa zabránilo strate zachytených fotónov. Lúč v dutine je zachytený v rezonátore a mnohokrát odrazený medzi zrkadlami, pričom zlomok zachyteného lúča preniká zrkadlami a je zachytený fotodetektorom, ktorý je umiestnený za jedným zo zrkadiel. Odrazivosť zrkadiel a prípadná absorpcia ovplyvňuje časovú závislosť dohasínania svetla v optickom rezonátore (takzvaný ring-down), meranou fotodetektorom a pohybuje sa rádovo v 10⁻⁶ s.

Aj napriek pomerne jednoduchaj myšlienke musíme čeliť dvom problémom.

Táto táto pomerne jednoduchá myšlienka so sebou nesie dva problémy a to že vstupné zrkadlo vďaka svojej odrazivosti odráža väčšinu vstupného lúča späť a iba malá časť lúča vstupuje do dutiny. Druhým problémom je, že zachytené žiarenie interferuje s transmisíou rezonátoru. Tieto problémy sme vyriešili tak, že sme použili výkonný laserový pulz s dobou kratšou než je čas potrebný na cestu lúča tam a späť medzi zrkadlami umiestnenými v rezonátore a teda platí že:

$$t_r = 2d/c, \quad (2.1)$$

kde c je rýchlosť svetla a d je vzdialenosť zrkadiel. Ide o pulzný CRDS. Intenzita žiarenia klesá o faktor R^2 po každej ceste lúča tam a späť, kvôli úniku svetla cez zrkadlá a ďalšie straty sa môžu pričítať v prípade absorbujúceho prostredia vo vnútri rezonátoru. Po n cestách tam a späť sa intenzita zmení na:

$$I(\nu, n) = I(\nu, 0)R(\nu)^{2n} \exp(-2nA(\nu)), \quad (2.2)$$

kde $I(\nu, 0)$ je počiatková intenzita svetla v dutine, R je odrazivosť a $A(\nu)$ je absorbančia svetla s frekvenciou ν , ktorú sme definovali podľa 1.17. Dosadením, uplynutého času za počet odrazov, teda ak bude platiť $t = t_r n = 2dn/c$, môžeme rovnicu 2.2 prepísať do tvaru:

$$I(\nu, n) = I(\nu, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\nu)}\right), \quad (2.3)$$

pričom

$$\tau(\nu) = -\frac{c}{d}(A\nu - \ln(R(\nu))). \quad (2.4)$$

Za časovú konštantu strát v prázdnom rezonátore považujeme veličinu:

$$\frac{1}{\tau_0} = -\frac{c}{d} \ln R(\nu), \quad (2.5)$$

ktorá tvorí pozadie absorpčných dát. Rozdiel nameranej časovej konštanty $\tau(\nu)$ a pozadia v prázdnom rezonátore $\tau_0(\nu)$ je absolútna absorpcia žiarenia za jednu absorpčnú dĺžku L . Tým pádom nie je potrebná kalibrácia detektoru a zdroja žiarenia v závislosti na frekvencii. Absorbančia je získaná absolútne a je nezávislá na zdroji žiarenia.

Zjavnou nevýhodou pulzného CRDS je potreba silných pulzných laserov, ktorých šírka čiary nie je vhodná pre Dopplerovsky obmedzenú alebo alebo sub-Dopplerovsky vysokú rozlišovaciu spektroskopiu. Romanini et al postavil alternatívnu konfiguráciu pracujúcu v kontinuálnom režime (cw-CRDS). je realizované díky rezonančnej transmisii planárneho Fabry-Perotova rezonátoru, ktorá obchádza problém využitím spojitého žiarenia laserovej diódy a módu optického rezonátoru. Výkon kontinuálneho laseru je rádovo nižší než laseru pulzného, ale zároveň je užšia šírka čiary laseru (linewidth) v stálenom stave: Dohnal (2013)

$$I = I_0 \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right)}, \quad (2.6)$$

kde λ je vlnová dĺžka žiarenia. Tento vzorec platí pre kolmý dopad žiarenia, ktorého smer leží v optickej ose sústavy, na vstupné zrkadielko. Pre vlnové dĺžky

$\lambda = 2d/n$, kde $n \in \mathbb{Z}$ sa transmisia rezonátoru rovná jednej. Frekvenčná vzdialenosť rezonancií je:

$$\delta\nu = \frac{c}{2d}, \quad (2.7)$$

je voľný spektrálny rozsah (FSR) rezonátoru. Definícia plnej šírky v polovici maxima (FWHM) transmisného píku je:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2\pi d} \frac{1-R}{\sqrt{R}}. \quad (2.8)$$

Jemnosť F optického rezonátoru definujeme ako pomer FRS a FWHM:

$$F = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}, \quad (2.9)$$

ktorá je nezávislá na vzdialenosti zrkadiel.

Planárna konfigurácia optického rezonátoru nie je stabilná kvôli zrkadlám konečných rozmerov a divergencii laserového lúču. Preto sa používajú sférické zrkadlá s polomerami krivosti r_1 a r_2 splňujúce podmienku stability:

$$0 \leq \left(1 - \frac{d}{r_1}\right) \left(1 - \frac{d}{r_2}\right) \leq 1. \quad (2.10)$$

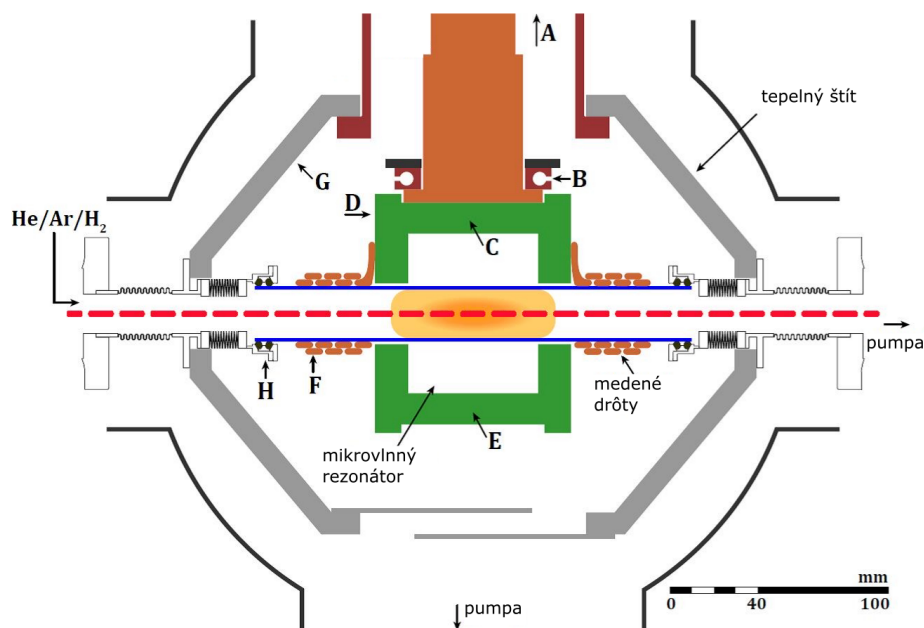
Optický rezonátor tvorený dvoma sférickými zrkadlami má zložitejšiu štruktúru módov než Farby-Perotov rezonátor. Rezonančná dutina tvorená z dvoch sférických zrkadiel ma bohatšiu štruktúru módu oproti jednoduchému planárnemu rezonátoru.

2.2 Cryo-CRDS

Cryo-CRDS je kryogénnou verziou SA-CRDS. Jeho výhodou je dosiahnutie veľmi nízkych teplôt – až 30 K jedným kryochladičom. Koncentrácia iónov v aparátúre je meraná pomocou CRDS.

2.2.1 Vákuový systém

Vákuový systém Cryo-CRDS je znázornený v Obrázku 2.2.1



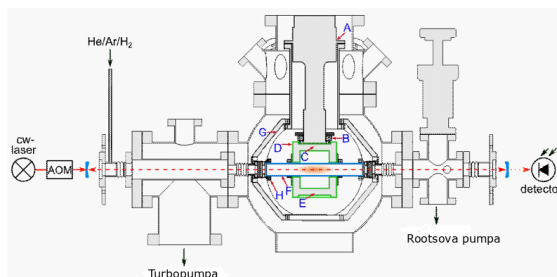
Obrázek 2.2: Schéma vákuového systému Cryo-CRDS, adaptované z Plašil a kol. (2018). Písmená A až H označujú polohy jednotlivých tepelných senzorov.

Vo vnútri mikrovlnného rezonátora (znázorneného zelenou farbou v Obrázku 2.2.1) je umiestnená zařirová výbojová trubica (znázornená modrou na Obrázku 2.2.1), ktorá je k mikrovlnnému rezonátoru pripevnená medenými drôťmi. Na veľmi nízkej teplote, ktorú chceme dosiahnuť použitím tejto aparatúry je zařirova trubica veľmi vhodná, pretože sa dokáže ochladiť na podobne nízkej teplote ako meď, no na rozdiel od medi nie je elektricky vodivá. Najchladnejšou časťou zařirovej trubice je stredná časť, ktorá sa môže ochladiť až na 25 K. Pracovný plyn sa nachádza len v zařirovej trubici a v rúrkach k nej pripojených. Výboj je zapálený v zmesi plynov, zloženie ktorých záviselo od požadovaného skúmaného iónu. Táto časť aparatúry je chladená chladiacim systémom, ktoré sú chránené tepelným štítom. Plyn vstupuje do výbojovej trubice jednou stranou a z druhej je čerpaná Rootsovou pumpou. Obe príruby, ktoré sú spojené so zařirovou trubicou na jej koncoch sú vlnovce z nehrzdavejúcej oceli, čím sa trubica predĺži. Čiarkovaná čiara v obrázku 2.2.1 znázorňuje optickú osu medzi vysokoodrazivými zrkadlami 2.2.1. Všetky časti – výbojová trubica a jej predĺženia, mikrovlnný rezonátor a zrkadlá – sú umiestnené v UHV komore.

Mikrovlnný rezonátor je napojený na chladiacu hlavicu Sumitomo RDK 408S, ktorý chladí aparatúru na požadovanú teplotu Plašil a kol. (2018). Výbojka so zrkadlami spektrometra CRDS a cold head sú umiestnené vo vonkajšej vákuovej komore na zabezpečenie tepelnej izolácie. Aby sa minimalizovali tepelné straty, je táto vákuová komora prečerpávaná na tlak pod 10^{-4} Pa. Na meranie hustoty elektrónov sme do Cryo-CRDS pridali mikrovlnnú diagnostiku. Metóda je založená na sledovaní zmien rezonančnej frekvencie rezonátora Brown a Rose (1952). Posun rezonančnej frekvencie valcového rezonátora je úmerný hustote počtu elektrónov n_e na osi výbojky Cryo-SA-CRDS:Shapko a kol. (2021)

$$n_e = \Delta f_r f_r \frac{2\pi m_e}{e_0^2} \frac{\int_V E^2 dV}{\int_V J_0 \left(\frac{2.405}{r_1} E^2 dV \right)}, \quad (2.11)$$

kde f_r je rezonančná frekvencia, Δf_r je posun rezonančnej frekvencia spôsobenej plazmou, E je intenzita vysokofrekvenčného poľa v rezonátore, V je objem rezonátora, V' je objem testovanej plazmy, J_0 je Besselova funkcia nultého rádu, m_e a e_0 sú hmotnosť a náboj elektrónu a r_1 je vnútorný polomer výbojky, zatiaľ čo r je vzdialenosť od osi Sícha a kol. (1966). Na výpočet rezonančných frekvencií dutiny a ďalších veličín v rovnici 2.11 bola použitá ekvivalentná metóda časovej domény konečných rozdielov v obvode Gwarek (1985) a Rennings (2008) implementovaná v softvéri openEMS Liebzig a kol. (2013). Bližší popis výpočtu je v Plašil a kol. (2018).



Obrázek 2.3: Aparatúra Cryo-CRDS v spojení s cw-CRDS (Cryo-SA-CRDS). Teplotné snímače sú označené veľkými modrými písmenami. Výbojka je nakreslená ako modrý rám. Mikrovlnný rezonátor je okolo trubice a je zobrazený zelenou. Cold head Sumitomo RDK 408S je umiestnená nad mikrovlnným rezonátorom. Laserové svetlo je riadené akusticko-optickým modulátorom (AOM) a prechádza cez prvé zrkadlo, výbojku a druhé zrkadlo na druhej strane výbojky a potom k detektoru. Adaptované z Shapko a kol. (2021)

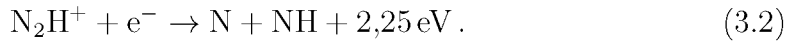
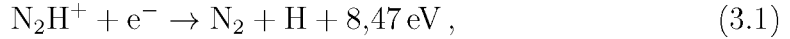
3. Výsledky merania

3.1 N_2H^+

Meranie bolo prevedené na starej aparatúre CRDS. V tejto aparatúre sa nemerala koncentrácie elektrónu a chladienie je prevedené kvapalným dusíkom alebo jeho parami. Bližší popis je v Dohnal et al. 2012 Dohnal a kol. (2012)

Chemický vývoj v medzihviezdom priestore a v plynových mračnách je ovplyvnený nabitými časticami Vigren a kol. (2012), pretože ich reakcie riadia tvorbu molekúl pri nízkych teplotách v rozsahu 10 až 100 K. Jedným z hlavných strato-
tových procesov iónov v medzihviezdom priestore a plynových mračnách je disociatívna rekombinácia iónov s elektrónmi. Ióny tvorené z vodíku alebo obsahujúce vodík sú základnými prvkami objavujúcimi sa v astrochemických reakciách molekulárnych mračen, pretože v medzihviezdom priestore sa nachádza veľké množstvo vodíku. Najprodukovanejším molekulárnym iónom vo vesmíre je H_3^+ , ktorý vystupuje ako donor protónov pre väčšinu neutrálnych atómov a molekúl.

Medzi dôležité medzihviezdne ióny patrí N_2H^+ , ktoré môžeme pozorovať v rôznych medzihviezdných prostrediach, napríklad v temných hmlovinách, molekulárnych mrakoch, protohviezdných jadrách a protoplanetárnych diskoch. Tiež je možné ho pozorovať v atmosfére Titánu. Shapko a kol. (2020). Medzi hlavné deštruktívne procesy N_2H^+ patrí prenos protónov na CO a disociačná rekombinácia s elektrónmi. Má dva hlavné rekombinačné kanály:

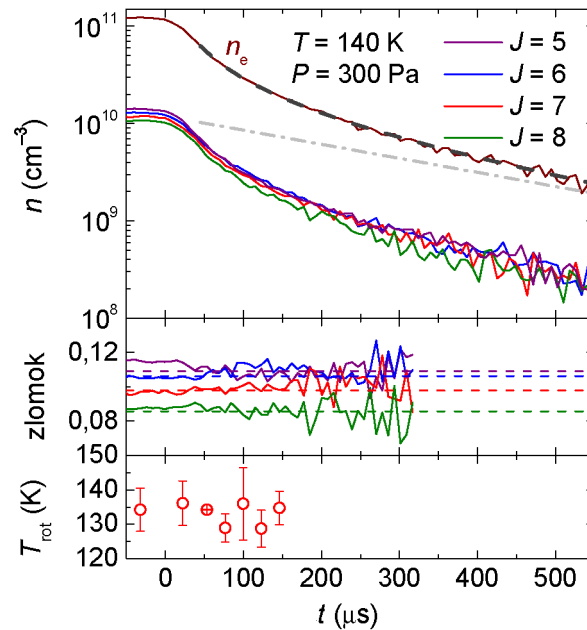


Ako významný astrochemický ión sa N_2H^+ študuje už vyše 40 rokov, avšak výsledky ako teoretických tak aj experimentálnych štúdií sa líšili takmer o rád. Medzi prvými získali hodnoty rekombinačného koeficientu Mul a McGowan Mul a McGowan (1979) pomocou merged beams pri teplote 300 K ako $\alpha = 7,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ tak, že pre procesy do 0,006 eV zmerali účinný prierez a extrapoláciou sa dostali k energii do 0,001 eV. Táto hodnota by mala byť vydelená koeficientom 2, aby sa opravila chyba kalibrácie. Oveľa nižšia hodnota bola nameraná Smithom a Adamsom Smith a Adams (1984) využitím techniky prúdiaceho dohasínajúceho plazmatu. Nimi nájdený koeficient mal hodnotu $\alpha = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ rovnako ako aj v prípade Adamsa, Smitha a Algeho Adams a kol. (1984). Nízku hodnotu rekombinačného koeficientu namerali aj na storage ring experimente CRYRING, kde $\alpha = 1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ nameraná Geppertom et al Geppert a kol. (2004). V neskorších experimentoch od Smitha a Španěla Smith a Španel (1993) a Poterye Poterya a kol. (2005) pomocou FALPu boli namerané vyššie hodnoty na 300 K a to $\alpha = 2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $\alpha = 2,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ v tomto poradí. Hodnotu $\alpha = 2,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ použili Rosati et al Rosati a kol. (2004) na vysvetlenie emisných spektier z rekombinácie N_2H^+ v flowing afterglow plazme pri izbovej teplote, čo je vo vynikajúcej zhode s nedávnymi výsledkami experimentu s ion storage ringom, ktorý namerali Vigren et al Vigren a kol. (2012). Avšak pri nižších teplotách, ktoré sú zaujímavé pre astrochémiu, sa výsledky FALP a ion storage

ringu sa líšia pri 100 K dvojnásobne. Pri všetkých týchto meraniach nebola známa vnútorná excitácia rekombinujúcich iónov a najmä v prípade experimentov s ion storage ringom zodpovedala rotačná populácia iónov N_2H^+ v ringu teplote 300 K alebo vyššej Petrignani a kol. (2011). Jediná experimentálna štúdia, ktorá skúmala vnútorné excitácie rekombinácie N_2H^+ iónov uskutočnil Amano Amano (1990), ktorý uviedol koeficient rýchlosti rekombinácie $\alpha = 7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pri 273 K, ktorý je podstatne vyšší ako zodpovedajúce výsledky zodpovedajúce FALP alebo ion storage ringom.

Ión N_2H^+ bol skúmaný aj našou skupinou, kde výsledky boli už publikované v článku Shapko a kol. (2020), na ktorom som sa podieľala aj ja. Podieľala som sa na meraní a spracovaní dát, čo vychádza z mojej bakalárskej práce. Mojou úlohou bolo vyhodnocovanie teplôt a koeficientu rekombinácie. Keďže článok bol už vydaný, v ďalšom odstavci sa budem venovať zhrnutiu najdôležitejších výsledkov.

Časovú závislosť absorpcie signálu sme merali počas výboja aj v afterglow. Zo zmeranej absorpcie signálu sme potom mohli určiť koncentráciu iónov N_2H^+ v rôznych kvantových stavoch. Pri určovaní koncentrácie N_2H^+ sme využili nedávno spočítané hodnoty prechodového dipólového momentu Spirko a kol. (2008). Celkovú hustotu N_2H^+ sme potom spočítali z parciálnej hustoty na základe predpokladu rovnovážnej populácie stavov.



Obrázek 3.1: V hornej časti obrázku je znázornený časový vývoj hustoty iónu N_2H^+ pre štyri rôzne rotačné stavy a časový vývoj hustoty elektrónov označené n_e . Bodkočiarkovaná čiara označuje exponenciálne straty (ambipolárnu difúziu a reakčné straty). V strednej časti je znázornené parciálne stavy rôznych rotačných stavov N_2H^+ vo výboji a v afterglow. Prerušované čiary odpovedajú teplotnej rovnováhe pri 140 K. V spodnej časti je vývoj rotačnej teploty iónov N_2H^+ získaných z relatívnych populácií nameraných rotačných stavov pri základnom vibračnom stave. Adaptované z Shapko a kol. (2020).

V Obrázku 3.1 v hornej časti je vyneseny časový vývoj hustoty N_2H^+ v rôznych

rotačných stavoch a základnom vibračnom stave. Elektrónovú hustotu n_e sme spočítali z iónovej hustoty, kde sme využili kvazineutralitu plazmatu a závislosť populácie na teplote. Čas 0 na začiatku odpovedá začiatku afterglow. Prerušovaná čiara je fitom podľa rovnice:

$$n_{\text{N}_2\text{H}^+} = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}} \tau (e^{\frac{t-t_0}{\tau}} - 1) + \frac{1}{n_0} e^{\frac{t-t_0}{\tau}}}, \quad (3.3)$$

kde $n_{\text{N}_2\text{H}^+}$ je hustota iónov N_2H^+ , α_{eff} je efektívny rekombinačný koeficient a τ je konštanta exponenciálnych strát. n_0 je hustota N_2H^+ v čase $t = t_0$.

Sivá bodkočiarkovaná čiara znázorňuje exponenciálne straty iónov N_2H^+ . Dáta boli získané za podmienok: $T = 140$ K, $T_{\text{kin}} = 136 \pm 6$ K, $[\text{He}] = 1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{Ar}] = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{H}_2] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[\text{N}_2] = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

V strednej časti Obrázku 3.1 môžeme vidieť, že čiastočné populácie meračných rotačných stavov sa v afterglow veľmi výrazne nemení, čo ale neznamená, že rekombinačné koeficienty pre rôzne rotačné stavy sú rovnaké, keďže rotačná relaxácia je pri daných experimentálnych podmienkach oveľa rýchlejšia než rekombinácia. Podľa Fonsecy dos Santos dos Santos a kol. (2014), rotačná aj vibračná excitácia môže výrazne ovplyvniť rýchlosť rekombinácie aj napriek tomu, že v jej teoretických výpočtoch neboli zahrnuté.

Zo spodnej časti v Obrázku 3.1 vidíme, že rotačná teplota meraná vo výboji a na začiatku afterglow má rovnakú presnosť a je blízka teplote v stenách výbojovej trubice a kinetickej teplote iónov.

Naše merania rýchlosti rekombinácie vykazujú závislosť na teplote, čo nás viedlo k overeniu kinetickej T_{kin} , rotačnej T_{rot} a vibračnej teploty T_{vib} a taktiež aj teploty neutrálneho plynu hélia pri trojčasticovej rekombinácii, ktorý má rovnakú teplotu ako dohasínajúca plazma.

Kinetickú teplotu iónu N_2H^+ sme merali pomocou Dopplerovho rošírenia spektrálnych čiar. Pri experimente musíme vziať do úvahy to, že hustota stavov neutrálneho plynu prítomná v rozšírení nie je zanedbateľná. Absorpčné čiary sme preto fitovali Voigtovým profilom. Odpovedajúci koeficient tlakového rozšírenia B_p sme vypočítali na závislosti Lorentzovských širok fitovaných Voigtových profilov na hustote hélia. Koeficient tlakového rozšírenia B_p sme potom určovali v teplotnom rozmedzí 78 – 300 K v héliovom pozadovom plyne pre prechod P(6) vo vibračnom páse (200) \leftarrow (000), čo sme zhrnuli v Tabuľke 3.1. Predpokladali sme, že B_p je pre ostatné prechody v P vetve podobné.

T (K)	B_p ($10^{-21} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^3$)
78	$6,2 \pm 0,5$
140	$7,7 \pm 0,6$
200	$8,9 \pm 0,3$
300	$9,4 \pm 0,5$

Tabuľka 3.1: Koeficienty tlakového rozšírenia B_p , pri rôznych teplotách s héliom ako pozadovým plynom.

Avšak v prípade, že N_2H^+ je dominantný druh iónov a vezmeme do úvahy, kvazineutralitu plazmatu, môžeme časový vývoj hustoty iónov $n_{\text{N}_2\text{H}^+}$ v afterglow

vyjadriť rovnicou:

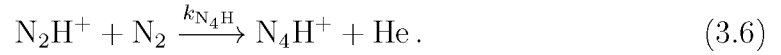
$$\frac{dn_{\text{N}_2\text{H}^+}}{dt} = -\alpha_{\text{eff}}n_{\text{N}_2\text{H}^+}n_e - k_{\text{R}}n_{\text{N}_2\text{H}^+}[\text{R}] - \frac{n_{\text{N}_2\text{H}^+}}{\tau_{\text{D}}} = -\alpha_{\text{eff}}n_{\text{N}_2\text{H}^+}^2 - \frac{n_{\text{N}_2\text{H}^+}}{\tau}. \quad (3.4)$$

V tomto prípade je n_e je elektrónová hustota, k_{R} je rýchlostný koeficient reakcie N_2H^+ s nečistotami, ktorých hustota je $[\text{R}]$. τ_{D} je časová konštanta strát nabitých častíc v dôsledku ambipolárnej difúzie. τ môžeme vyjadriť ako:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}}, \quad (3.5)$$

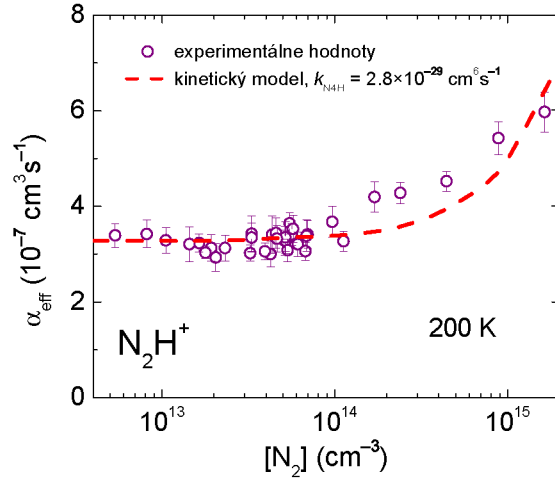
kde $\frac{1}{\tau_{\text{R}}} = k_{\text{R}}[\text{R}]$. Analytickým riešením dostaneme rovnicu, ktorú sme využili v Obrázku 3.1.

Pri veľkých hustotách N_2 , sa môžu formovať ióny N_4H^+ a to trojčasticovou asociáciou s N_2 a He:



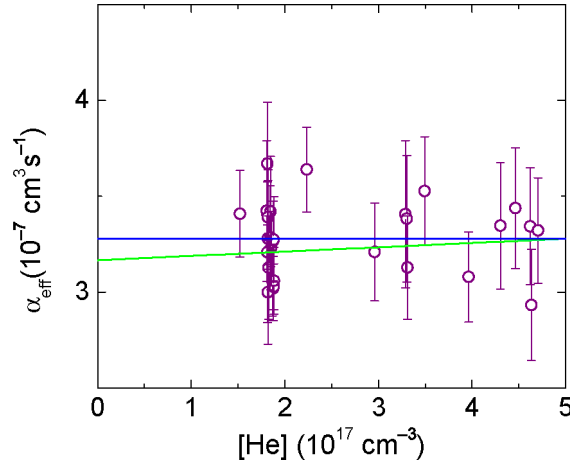
Adams et al. Adams a kol. (1984) študovali reakciu 3.6 na aparátúre SIFT, kde pri 80 K získali $k_{\text{N}_4\text{H}} = 2,8 \times 10^{-29} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$. Väzobná energia N_4H^+ je pomerne vysoká (asi 0,6 eV), na základe čoho predpokladáme, že spätná reakcia k reakcii 3.6 má zanedbateľnú rýchlosť v našom teplotnom rozmedzí. Reakcia 3.6 nám teda obmedzuje hustoty He a N_2 , ktoré môžeme v experimente použiť.

Závislosť nameraného α_{eff} pre $[\text{N}_2]$, ktoré sme získali pri teplote 200 K s héliom ako pozadovým plynom ($[\text{He}] = 1 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{H}_2] = 3 - 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[\text{Ar}] \approx 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) je vyneseny v Obrázku 3.1, z čoho vidíme, že pre $[\text{N}_2] < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, sa α_{eff} nijak výrazne nemení s pozadovými plynmi. Ak je však $[\text{N}_2] > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, α_{eff} narastá so vzrastajúcou hustotou dusíku. Na Obrázku 3.1 je to vynesené s porovnaním kinetického modelu (červená prerušovaná čiara), ktorý predpovedá, že pri vyšších hustotách dusíku N_2 sa začnú tvoriť iónové klastre N_4H^+ práve reakciou 3.6.



Obrázek 3.2: Závislosť zmeraného efektívneho rekombinačného koeficientu pre N_2 získané v hélíovom pozadovom plyne pri $T = 200 \text{ K}$. Červená prerušovaná čiara znázorňuje predpoveď kinetického modelu pri parametroch $[\text{He}] = 1,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{H}_2] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[\text{Ar}] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Adaptované z Shapko a kol. (2020).

Tvorbu klastrov sme teda skúmali tak, že sme merali, kedy táto situácia nastáva a to sme porovnali s kinetickým modelom. Ja som sa pre N_2H^+ kinetickým modelom nezaoberala, podrobnejšie vysvetlenie je v publikovanom článku Shapko a kol. (2020).



Obrázek 3.3: Závislosť zmeraného efektívneho rekombinačného koeficientu pre N_2 závislé na He pri $T = 200 \pm 5 \text{ K}$, $T_{\text{kin}} = 217 \pm 9 \text{ K}$, $T_{\text{rot}} = 197 \pm 8 \text{ K}$ a $T_{\text{vib}} = 230 \pm 40 \text{ K}$. $[\text{He}] = 1 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{H}_2] = 3 - 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[\text{Ar}] \approx 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Zelená čiara je lineárny fit a modrá čiara znázorňuje priemernú hodnotu α_{eff} .

Porovnaním nameraných dát s výsledkami kinetického modelu sme vyskúšali merania pri teplotách $T = 80 \text{ K}$ a $T = 140 \text{ K}$, aby sme zaistili, že formovanie iónových klastrov neovplyvňuje namerané hodnoty efektívneho rekombinačného

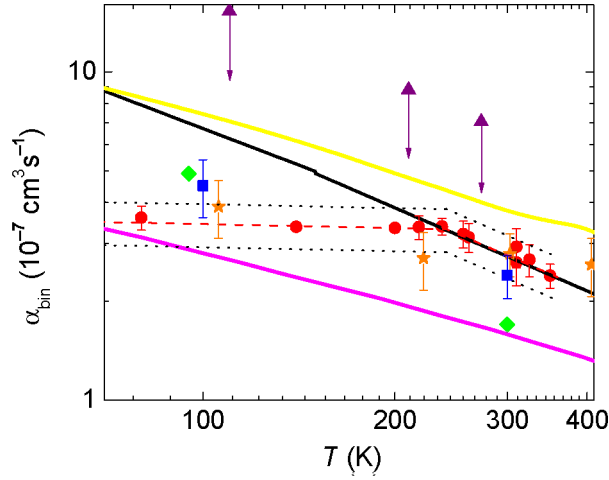
koeficientu. Avšak keďže je tvorba iónových klastrov N_4H^+ úmerná produktom $[\text{He}]$ a $[\text{N}_2]$, mali sme obmedzenú možnú hustotu hélia, ktoré mohlo byť použité v experimentoch, najmä pri nižších teplotách. To obmedzilo našu presnosť určenia ternárneho rekombinačného koeficientu K_{He} .

T (K)	$K_{\text{He}} \text{N}_2\text{H}^+ (10^{-25} \text{ cm}^6\text{s}^{-1})$	$K_{\text{He}} \text{H}_3^+ (10^{-25} \text{ cm}^6\text{s}^{-1})$
78(80)	$1,8_{-1,8}^{+2,9}$	$1,5 \pm 0,2$
140(145)	$0,1_{-0,1}^{+1,7}$	$1,4 \pm 0,3$
200(200)	$0,2_{-0,2}^{+0,5}$	$2,3 \pm 0,9$
325(300)	$0,2_{-0,2}^{+0,6}$	$2,7 \pm 0,5$

Tabulka 3.2: Hodnoty K_{He} namerané v experimente pre N_2H^+ v porovnaní s hodnotami K_{He} získané pre ióny H_3^+ s héliom ako pozadovým plynom Plasil a kol. (2017) a Glosík a kol. (2015). Čísla v zátvorkách v prvom riadku udávajú teplotu pre experiment s H_3^+

Binárne rekombinačné koeficienty α_{bin} pre rekombináciu iónov N_2H^+ s elektrónmi v teplotnom rozsahu 80 – 350 K sme vyniesli do Obrázku 3.1 a získané hodnoty sú uvedené v Tabulke 3.3. Naše výsledky v celom teplotnom rozsahu sú v dobrej zhode s nedávnym experimentom FALP od Poteyra et al Poterya a kol. (2005) a pre vyššie teploty s najnovšími dátami zo storage ion ringu od Vigrena Vigren a kol. (2012). Pri nižších teplotách môžeme vidieť nezhody s ion storage ringom, čo je najskôr spôsobené možnou vyššou rotačnou teplotou iónov v ringu. Nová generácia kryogénnych storage ringov ako napríklad CSR v Heidelbergu von Hahn a kol. (2016) sa bude venovať tomuto problému. Namerané hodnoty binárneho rekombinačného koeficientu α_{bin} nemajú teplotnú závislosť $T^{-0,5}$ ako je bežné pre ióny rekombinujúce pomocou priamych disociatívnych rekombinačných procesov ako napríklad v prípade iónov O_2^+ Dohnal a kol. (2013). Pre teploty nad 240 K môžeme hodnotu binárnej rekombinácie iónov N_2H^+ popísať funkciou:

$$\alpha_{\text{N}_2\text{H}^+} = (2,81 \pm 0,04) \times 10^{-7} (T/300)^{-(0,81 \pm 0,10)} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}. \quad (3.7)$$



Obrázek 3.4: Teplotné závislosti nameraných rýchlostných rekombinačných koeficientov N_2H^+ (červené krúžky, hodnota α_{bin} pri teplote 350 K bola získaná v pozadovom plyne H_2 , pre zvyšné body bol pozadový plyn He) porovnané s prechádzajúcimi experimentmi. Zelené kosoštvorce: FALP - Adams, Smith a Alge 1984 Adams a kol. (1984), modré štvorce: FALP Smith & Španěl Smith a Španěl (1993), oranžové hviezdičky: FALP Poteyra Poterya a kol. (2005), fialové trojuholníky: stationary afterglow s absorpčnou spektroskopiou - Amano Amano (1990), plná čierna čiara: storage ion ring Vigren a kol. (2012), žltá čiara: merged beams Mul a McGowan (1979) a ružová čiara sú teoretické výpočty Fonseca dos Santos dos Santos a kol. (2014). Červená prerušovaná čiara znázorňuje fit: $\alpha_{\text{N}_2\text{H}^+} = 2,81 \pm 0,04 \times 10^{-7} (T/300)^{0,81 \pm 0,10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ pre $T > 240$ K a $\alpha_{\text{N}_2\text{H}^+} = 3,29 \pm 0,04 \times 10^{-7} (T/300)^{0,06 \pm 0,02} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ pre $T < 240$. Bodkované čiary znázorňujú 15 % odchýlku od fitovaných hodnôt. Šípky v obrázku naznačujú Amanove dáta za predpokladu správne vypočítaného prechodového dipólového momentu a jeho hodnoty by teda boli o 60 % nižšie. Adaptované z Shapko a kol. (2020).

Môžeme si všimnúť, že hodnoty Amana sa líšia od ostatných hodnôt. Je to spôsobené tým, že používal prechodový dipólový moment asi o 40 % väčší, než aký vyšiel v najnovších kvantovo-mechanických výpočtoch Spirko a kol. (2008).

Naše meranie je prvé a zároveň jediné meranie N_2H^+ , kde bola zároveň sledovaná rotačná aj vibračná teplota rekombinujúcich iónov in situ.

3.2 N_2^+

Ión N_2^+ je jedným z hlavných iónov v ionosfére a je často označovaný aj ako atmosférický ión. Experimentálne zmerané rýchlostné koeficienty nie sú veľmi konzistentné, keďže chýbajú experimenty pomocou merged beams alebo single-pass pre vibračne relaxované ióny Larsson a Orel (2008). Existujú však teoretické výpočty pre ión N_2^+ . V prvých meraniach bolo väčšie rozpätie v meraní spôsobené tým, že meraniam chýbala hmotnostná spektrometrická identifikácia rekombinujúcich iónov. Dôvodom bolo formovanie klastrov N_4^+ , ktoré spôsobovali nepresnosti.

T (K)	α_{bin} ($10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$)
80	4,30
140	4,03
200	4,00
218	4,02
237	4,04
256	3,83
261	3,75
310	3,14
310	3,50
325	3,20
350	2,86

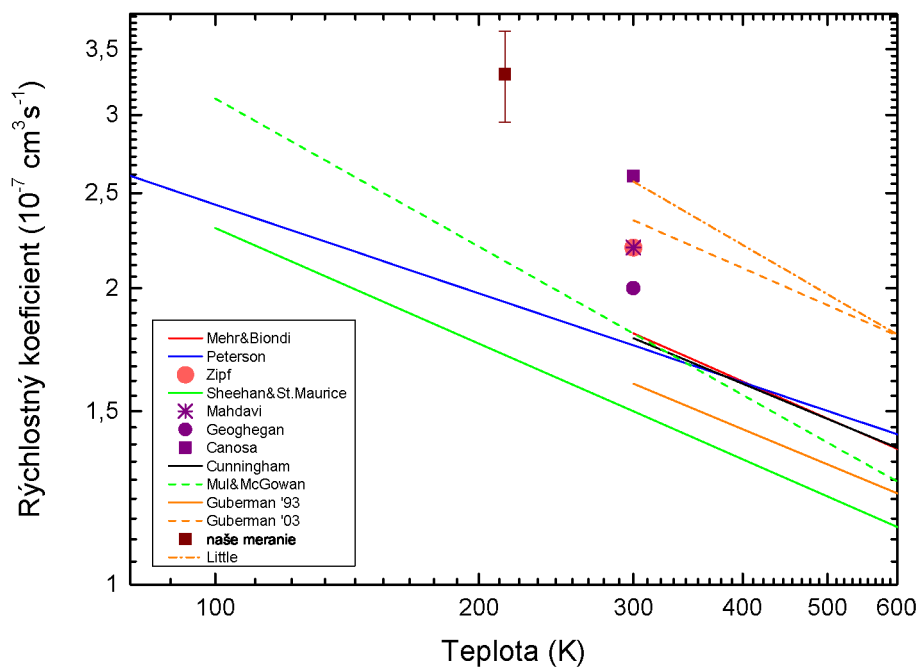
Tabulka 3.3: Nami získané hodnoty binárnych rekombinačné koeficienty α_{bin} pri rôznych teplotách na aparátúre CRDS.

3.2.1 Experimenty s N_2^+

V afterglow v pulznom mikrovlnnom výboji nameran Fare et al Fare a kol. (1958) rýchlostný koeficient $1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ a Hackham Hackam (1965) nameran pri stacionárnom afterglow rýchlostný koeficient $2,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Oproti tomu, Fare a Champion Fare a Champion (1959) nameran pri 400 K rýchlostný koeficient $4,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ a Mentzoni Mentzoni (1963) ešte nižšiu hodnotu rýchlostného koeficientu $1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, čo je oproti prvému meraniu rozdiel o celý rád. Výsledky ostatných experimentov sú niekde medzi týmito hodnotami: Bialecke a Dougal Bialecke a Dougal (1958) má rýchlostný koeficient $8,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ a Kasner, Rogers a Biondi Kasner a kol. (1961) $5,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Vo väčšine týchto prípadov bola zistená silná závislosť na tlaku, čo spôsobovalo veľký zmätok až do roku 1965, kedy sa na tento problém prišlo. Zaužívala sa teda hmotnostná spektroskopia, aby sa zaistilo, že N_2^+ je jediný významný ión v afterglow. Tieto výsledky sú zhrnuté v Tabulke 3.4 a Obrázku 3.2.1.

Rekombinácia N_2^+ bola spočítaná aj teoreticky Gubermanom Guberman (1989), kde boli uvedené potenciálne krivky pre elektronické stavy N_2 v disociatívnej rekombinácii N_2^+ . V roku 2003 Guberman Guberman publikoval teoretické koeficienty pre rekombináciu nulového vibračného stavu v základnom iónovom stave. Oba výsledky sú tiež zahrnuté v Tabulke 3.4 a Obrázku 3.2.1. V obrázku aj tabulke je zahrnutý najnovší teoretický výpočet Littlea Little a kol. (2014).

Rovnako v tabulke aj v obrázku je zahrnutý aj nami nameraný bod. Ako teplotu sme brali kinetickú teplotu iónov, ktorá je však zaťažovaná zrážkovým rozšírením a teda je trochu väčšia než reálna teplota.

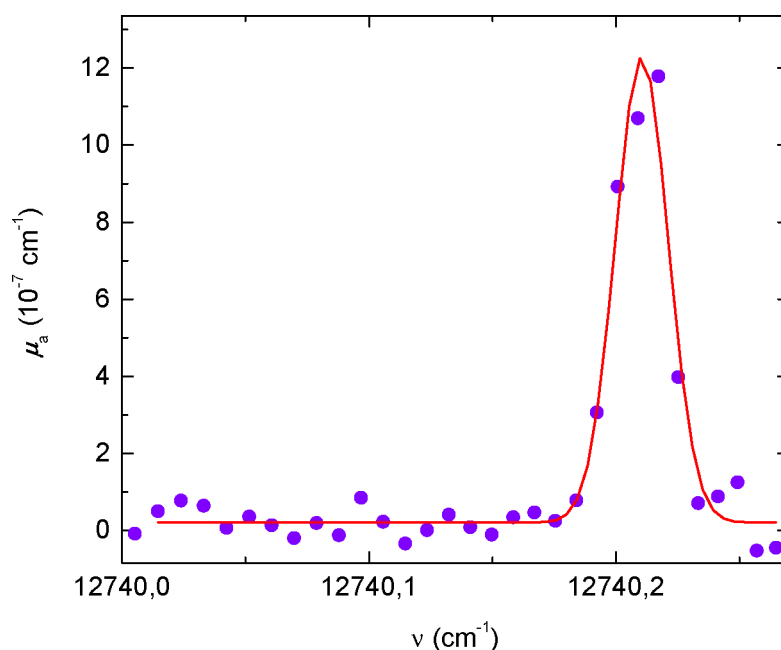


Obrázek 3.5: Rýchlostné koeficienty závislé na teplote. Červené koeficienty sú získané technikou Stationary afterglow, modré pomocou ion storage ringu, zelené pomocou merged beams, fialové FALPom, čierne pomocou shock tube a oranžové sú teoretické výpočty.

Technika	Rýchlostný koeficient cm^3s^{-1}	Teplota (K)	Referencia
Stationary afterglow	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,39}$	$300 \leq T_e \leq 5000$	Mehr & Biondi 1969 Mehr a Biondi (1969)
Stationary afterglow	$2,2 \times 10^{-7}$	$T_e = 300$	Zipf 1980 Zipf (1980)
Stationary afterglow	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$T_e = 214 \pm 22$	naše meranie
Ion storage ring	$(1,75 \pm 0,09) \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,30}$	$80 \leq T_e \leq 1000$	Peterson 1998 Peterson a kol. (1998)
Merged beams	$(1,50 \pm 0,23) \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,39}$	$100 \leq T_e \leq 1200$	Sheehan a St. Maurice 2004 Sheehan a St.-Maurice (2004)
FALP	$(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$T_e \approx 300$	Mahdavi, Hasted a Nakshbandi 1971 Mahdavi (1971)
FALP	$2,0 \times 10^{-7}$	$T_e = 300$	Geoghegan, Adams, Smith 1991 Geoghegan a kol. (1991)
FALP	$2,6 \times 10^{-7}$	$T_e = 300$	Canosa 1991 Canosa a kol. (1991)
Shock tube	$(1,78 \pm 0,4) \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,37}$	$300 \leq T_e \leq 2700$	Cunningham a Hobson 1972 Cunningham a Hobson (1972)
Merged beams	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,5}$	$100 \leq T_e \leq 20000$	Mul a McGowan 1979 Mul a McGowan (1979)
Teória	$1,6 \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0,37}$???	Guberman 1993 Guberman (1989)
Teória	$1,6 \times 10^{-7} (T_e/800)^{-0,37}$??? nie je napisane	Guberman 2003 Guberman
Teória	$2,568 \times 10^{-7} (T_e/800)^{-0,5166}$	$300 \leq T_e \leq 800$	Little 2014 Little a kol. (2014)
Teória	$1,492 \times 10^{-7} (T_e/800)^{-0,47}$	$800 \leq T_e \leq 1500$	Little 2014 Little a kol. (2014)

Tabulka 3.4: Rekombinačné koeficienty tlakového rozšírenia B_p , pri rôznych teplotách s héliom ako pozadovým plynom.

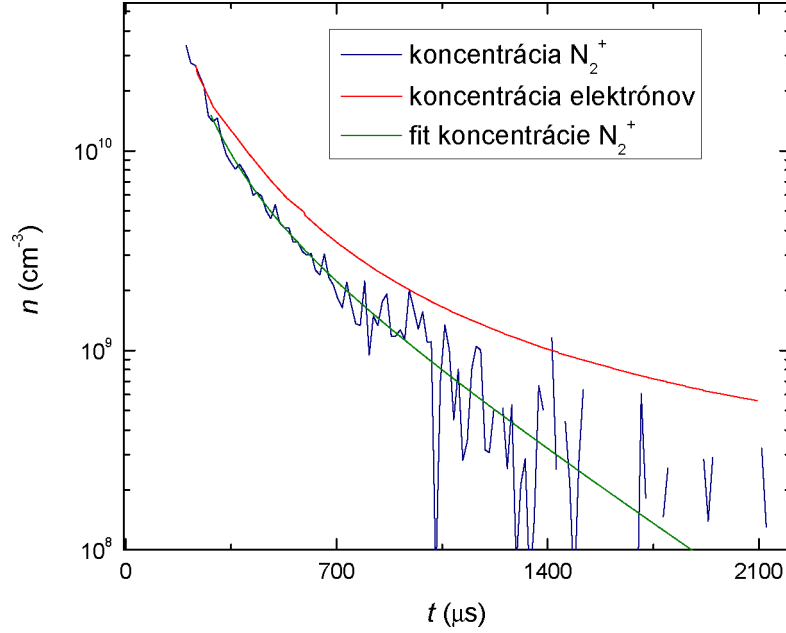
Namerané spektrum N_2^+ môžeme vidieť v Obrázku 3.2.1. Stredy absorpčných čiar sme získali naitovaním Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.9, z čoho sme získali kinetickú teplotu z Dopplerovho rozšírenia $T_{\text{kin}} = 214 \pm 22$ K, kde chyba je približne 10,5% a teplota steny, teda držiak výbojovej trubice, bola $T_H = 206$ K s chybou asi 15 %. Hlavným zdrojom našej pomerne veľkej chyby bol problém s presnosťou určenia vlnovej dĺžky, kde chyba bola vo wavemetri. Problémovou bola aj laserová dióda, ktorá nie je veľmi kvalitná a má pomerne široké spektrum vyžiarovania.



Obrázek 3.6: Závislosť absorpčného koeficientu μ_a na frekvencii ν pre ión N_2^+ , ktorú sme fitovali Gaussovskou funkciou podľa rovnice 1.9

3.2.2 Rekombinácia N_2^+

Pri meraní koeficientu rekombinácie iónu N_2^+ sme predpokladali rovnovážnu populáciu stavov elektrónov a iónov N_2^+ . V Obrázku 3.2.2 môžeme vidieť ukážku nameraných dát pri podmienkach $T_H = 215$ [He]= 8×10^{16} [N_2] = $9,3 \times 10^{14}$ a naitovaný rekombinačný koeficient. Pri meraní nebola kontrolovaná vibračná excitácia iónu N_2^+ , ktorá môže byť pomerne vysoká (Zipf (1980)). To bude predmetom nasledujúcich štúdií.



Obrázek 3.7: Časový vývoj koncentrácie iónov N_2^+ a elektrónov. Fit koncentrácie iónov bol vyhodnotený metódou popísanou v Shapko a kol. (2021)

3.2.3 Populácia stavov N_2^+

Výpočet frakcií populovaných stavov:

$$p = \frac{g(2J + 1)e^{-\frac{E}{kT}}}{Z}, \quad (3.8)$$

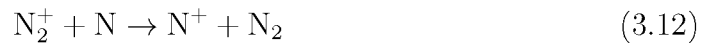
kde Z je stavová suma a g je jadrová spinová degenerácia. Energie F_1 a F_2 sme spočítali z rovníc 1.21 a 1.22 v uvedenom poradí pre teplotu 200 K. Výpočet relatívnych populácií nám potom umožnil vybrať tie najviac populované stavy. Výsledky sú uvedené v Tabulke 3.5

Energie najnižších hladín F_1 a F_2 sme spočítali z rovníc 1.21 a 1.22 v uvedenom poradí. Spočítané hodnoty sú uvedené v Tabulke 3.6 pri teplote 200 K.

3.2.4 Kinetický model N_2^+

V kinetickom modeli sme uvažovali reakcie, ktoré môžu nastať pri študovaní iónu N_2^+ :





Pri kinetickom modeli musíme ešte vziať do úvahy aj ambipolárnu difúziu pri stenách. Pôvodne sme ešte uvažovali reakciu N_2H^+ s He, avšak táto reakcia pravdepodobne funguje len pri vysokých energiách, takže sme ju nakoniec neuvažovali. Rovnako sme nakoniec vypustili aj pôvodne uvažovanú reakciu Ar s N_2 . V modeli teda nakoniec bolo len He a héliové metastability He^m , N_2 ako neutrály a elektróny. N_2^+ boli nabité častice a He^+ sme brali ako dopočet do koncentrácie elektrónov.

Tento model chemickej kinetiky bol použitý pre nájdenie optimálnych podmienok, aby boli po skončení výboje ióny N_2^+ dominantnými iónmi v dohasínajúcom plazmate, ako je vidieť z obrázku 3.2.2. Model tiež ukázal, že sa pri použitých podmienkach v dohasínajúcom plazmate formujú trojčasticovou asociáciou ióny N_4^+ , čomu odpovedá postupné odchýlenie meranej koncentrácie elektrónu od koncentrácie iónu.

J	p_1	p_2
0,5	$1,83 \times 10^{-2}$	$8,92 \times 10^{-3}$
1,5	$1,78 \times 10^{-2}$	$3,38 \times 10^{-2}$
2,5	$5,07 \times 10^{-2}$	$2,33 \times 10^{-2}$
3,5	$3,11 \times 10^{-2}$	$5,57 \times 10^{-2}$
4,5	$6,96 \times 10^{-2}$	$3,03 \times 10^{-2}$
5,5	$3,63 \times 10^{-2}$	$6,16 \times 10^{-2}$
6,5	$7,18 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$
7,5	$3,38 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-2}$
8,5	$6,10 \times 10^{-2}$	$2,38 \times 10^{-2}$
9,5	$2,64 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-2}$
10,5	$4,41 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-2}$
11,5	$1,77 \times 10^{-2}$	$2,55 \times 10^{-2}$
12,5	$2,76 \times 10^{-2}$	$9,64 \times 10^{-3}$
13,5	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-2}$
14,5	$1,51 \times 10^{-2}$	$4,99 \times 10^{-3}$
15,5	$5,32 \times 10^{-3}$	$6,85 \times 10^{-3}$
16,5	$7,27 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$
17,5	$2,41 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$
18,5	$3,09 \times 10^{-3}$	$9,16 \times 10^{-4}$
19,5	$9,63 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$
20,5	$1,16 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-4}$
21,5	$3,42 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$
22,5	$3,90 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-4}$
23,5	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$
24,5	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-5}$
25,5	$3,03 \times 10^{-5}$	$2,96 \times 10^{-5}$
26,5	$3,07 \times 10^{-5}$	$7,32 \times 10^{-6}$
27,5	$7,57 \times 10^{-6}$	$7,02 \times 10^{-6}$
28,5	$7,26 \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^{-6}$
29,5	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-6}$
30,5	$1,53 \times 10^{-6}$	$3,27 \times 10^{-7}$
31,5	$3,37 \times 10^{-7}$	$2,80 \times 10^{-7}$
32,5	$2,88 \times 10^{-7}$	$5,84 \times 10^{-8}$
33,5	$6,00 \times 10^{-8}$	$4,73 \times 10^{-8}$
34,5	$4,86 \times 10^{-8}$	$9,31 \times 10^{-9}$
35,5	$9,56 \times 10^{-8}$	$7,14 \times 10^{-8}$

Tabulka 3.5: frakcie populovaných stavov

J	F_1	F_2
0,5	0,00	3,836
1,5	3,849	11,520
2,5	11,543	23,049
3,5	23,082	38,422
4,5	38,464	57,639
5,5	57,689	80,698
6,5	80,757	107,598
7,5	107,667	138,340
8,5	138,418	172,921
9,5	173,008	211,340
10,5	211,437	253,596
11,5	253,702	299,688
12,5	299,803	349,613
13,5	349,737	403,369
14,5	403,503	460,956
15,5	461,098	522,370
16,5	522,522	587,609
17,5	587,770	656,671
18,5	656,841	729,553
19,5	729,733	806,253
20,5	806,442	886,768
21,5	886,965	971,094
22,5	971,301	1059,228
23,5	1059,444	1151,168
24,5	1151,393	1246,909
25,5	1247,144	1346,449
26,5	1346,693	1449,783
27,5	1450,036	1556,908
28,5	1557,170	1667,819
29,5	1668,090	1782,512
30,5	1782,793	1900,984
31,5	1901,274	2023,229
32,5	2023,528	2149,243
33,5	2149,551	2279,022
34,5	2279,339	2412,560
35,5	2412,886	2549,852

Tabulka 3.6: Energie nejnižších hladin s příslušnými kvantovými čísly

Reaktanty	Produkty	Koeficienty	Referencie
$\text{N}_2 + \text{He}^+$	$\text{N}_2^+ + \text{He}$	$1,5 \times 10^{-9}$	Lane (1986)
$\text{He}_2^+ + \text{N}_2$	$\text{N}_2^+ + 2\text{He}$	$1,5 \times 10^{-9}$	Lindinger a kol. (1974)
$\text{Ar} + \text{He}_2^+$	$\text{Ar}^+ + 2\text{He}$	$2,0 \times 10^{-10}$	D. K. Bohme a Ferguson (1970)
$\text{N}_2^+ + \text{N}$	$\text{N}^+ + \text{N}_2$	$\leq 1,00 \times 10^{-9}$	Ferguson (1968)
$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He}$	$\text{N}_4^+ + \text{He}$	$1,9 \times 10^{-29}$	Albritton (1978)
$\text{N}_2^+ + \text{e}^-$	2N	$2,5 \times 10^{-7}$	Albritton (1978)
$\text{He}^m + \text{N}_2$	$\text{N}_2^+ + \text{He}$	$7,1 \times 10^{-11}$	Lindinger a kol. (1974)

Tabulka 3.7: Tieto reakcie boli potom použité s využitím programu v jazyku Python Munzar (2016), ktorého výsledkom je výpočet časového vývoja koncentrácie reaktantov. Vstupom programu je systém chemických rovníc, ktorý je potom parserom programu prevedený na systém diferenciálnych rovníc. Tento systém je riešený metódou Isoda Munzar (2016).

4. Zoznam publikácií

Dmytro Shapko, Petr Dohnal, Miroslava Kassayová, Ábel Kálosi, Serhiy Rednyk, Štěpán Roučka, Radek Plašil, Lucie D. Augustovičová, Rainer Johnsen, Vladimír Špirko, and Juraj Glosík, "Dissociative recombination of N_2H^+ ions with electrons in the temperature range of 80–350 K", *The Journal of Chemical Physics* 152, 024301 (2020) <https://doi.org/10.1063/1.5128330>

Dmytro Shapko, Petr Dohnal, Štěpán Roučka, Liliia Uvarova, Miroslava Kassayová, Radek Plašil, Juraj Glosík, "Cavity ring-down spectroscopy study of neon assisted recombination of H_3^+ ions with electrons", *Journal of Molecular Spectroscopy* 378, 111450 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111450>.

Petr Dohnal, Dmytro Shapko, Ábel Kálosi, Miroslava Kassayová, Štěpán Roučka, Serhiy Rednyk, Radek Plašil, Michal Hejduk and Juraj Glosík, "Towards state selective recombination of H_3^+ under astrophysically relevant conditions", *Faraday Discussions* 217 (2019) <https://doi.org/10.1039/C8FD00214B>

Závěr

V tejto práci sú zhrnuté výsledky rekombinácie kladne nabitých iónov s elektrónmi v nízkoteplotnom plazmate, ktorých súčasťou je aj rešerš prechádzajúcich experimentov, ktoré sú súčasťou tretej kapitoly zaoberajúcou sa výsledkami.

V prvej kapitole sú zhrnuté teoretické základy nutné k prevedeniu experimentu a pochopeniu procesov, ktoré sa tam dejú.

Zoznámeniu sa s aparátúrami, na ktorých sme prevádzali meranie, bolo súčasťou mojej práce. V druhej kapitole sa venujem teórii používaných aparátúr SACRDS a Cryo-CRDS, ktoré tvorili základ štúdia rekombinácie v našom laboratóriu. Spolu s technickým popisom sú v druhej kapitole uvedené aj teoretické predpoklady, na základe ktorých sa merania uskutočnili.

Tretia kapitola venujúca sa výsledkom obsahovala rešerš prechádzajúcich výsledkov. Štúdiu iónu N_2H^+ bol venovaný aj článok Shapko a kol. (2020), ktorého som spoluautorkou a veľa výsledkov je čerpaných práve z tejto štúdie. Získali sme rýchlosť rekombinačného koeficientu N_2H^+ s elektrónmi v teplotnom rozsahu 80-350 K a overili sme, že populácie rotačných a vibračných stavu N_2H^+ v dohasinajícím plazmate jsou N_2H^+ pri teplotnej rovnováhe s pozadovým plynom. Venovali sme sa aj rekombinácii za prítomnosti tretej častice a získali sme rovnaké efektívny koeficient rýchlosti rekombinácie s vodíkovým a héliovým pozadovým plynom pri teplotách $T_{\text{kin}} = 350 \pm 15$ K a $T_{\text{kin}} = 325 \pm 10$ K v tomto poradí. Príslušné ternárne koeficienty rekombinácie boli v rámci chyby merania rovné nule. Rýchlosť rekombinačného koeficientu pod 240 K sme stanovili ako $\alpha_{\text{N}_2\text{H}^+} = (3,29 \pm 0,04) \times 10^{-7} (T/300)^{-(0,06 \pm 0,02)} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ a pre vyššie teploty $\alpha_{\text{N}_2\text{H}^+} = (2,81 \pm 0,04) \times 10^{-7} (T/300)^{-(0,81 \pm 0,10)} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Pre ión N_2^+ som znovu spravila rešerš z predchádzajúcich experimentov. Proviedli sme prvé meranie pri teplote 206 K a získaný koeficient rekombinácie bol $\alpha_{\text{N}_2^+} = (3,30 \pm 0,35) \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Boli spočítané hodnoty binárnych rekombinačných koeficientov pri rôznych teplotách a z Dopplerovského rozšírenia spektra N_2^+ sme získali kinetickú teplotu iónov $T_{\text{kin}} = 214 \pm 22$ K. Spočítali sme frakcie populovaných stavov, na základe ktorých sme mohli vybrať najviac populované stavy a spočítali sme aj energie jednotlivých nižších hladín.

Zoznam použitej literatúry

- ADAMS, N. G., SMITH, D. a ALGE, E. (1984). Measurements of dissociative recombination coefficients of H_3^+ , HCO^+ , N_2H^+ , and CH_5^+ at 95 and 300 K using the falp apparatus. *The Journal of Chemical Physics*, **81**(4), 1778–1784. doi: 10.1063/1.447849. URL <https://doi.org/10.1063/1.447849>.
- ALBRITTON, D. (1978). Ion-neutral reaction-rate constants measured in flow reactors through 1977. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **22**(1), 1–89. ISSN 0092-640X. doi: [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(78\)90027-X](https://doi.org/10.1016/0092-640X(78)90027-X). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X7890027X>.
- AMANO, T. (1990). The dissociative recombination rate coefficients of H_3^+ , N_2H^+ , and HCO^+ . *The Journal of Chemical Physics*, **92**(11), 6492–6501. doi: 10.1063/1.458594. URL <https://doi.org/10.1063/1.458594>.
- AUGUSTOVICOVA, L. (2014). Quantum dynamics of small molecules. Dizertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha.
- BARDSLEY, J. N. (1968). The theory of dissociative recombination. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **1**(3), 365. URL <http://stacks.iop.org/0022-3700/1/i=3/a=304>.
- BATES, D. R. (1950). Dissociative recombination. *Phys. Rev.*, **78**, 492–493. doi: 10.1103/PhysRev.78.492. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.492>.
- BEER, A. (1852). Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, **162**(5), 78–88. doi: 10.1002/andp.18521620505. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.18521620505>.
- BERNATH, P. F. (2005). *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford.
- BIALECKE, E. P. a DOUGAL, A. A. (1958). Pressure and temperature variation of the electron-ion recombination coefficient in nitrogen. *J. Geophys. Rev.*, **63**, 539–546.
- BROWN, S. C. a ROSE, D. J. (1952). Methods of measuring the properties of ionized gases at high frequencies. i. measurements of q . *Journal of Applied Physics*, **23**(7), 711–718. doi: 10.1063/1.1702287. URL <https://doi.org/10.1063/1.1702287>.
- CANOSA, A., GOMET, J. C., ROWE, B. R. a QUEFFELEC, J. L. (1991). Flowing afterglow langmuir probe measurement of the $n+2(v=0)$ dissociative recombination rate coefficient. *The Journal of Chemical Physics*, **94**(11), 7159–7163. doi: 10.1063/1.460199. URL <https://doi.org/10.1063/1.460199>.
- CUNNINGHAM, A. J. a HOBSON, R. M. (1972). Dissociative recombination at elevated temperatures. IV. n_2^+ dominated afterglows. *Journal of Physics B:*

- Atomic and Molecular Physics*, **5**(12), 2328–2331. doi: 10.1088/0022-3700/5/12/026. URL <https://doi.org/10.1088/0022-3700/5/12/026>.
- D. K. BOHME, N. G. ADAMS, M. M. D. B. D. a FERGUSON, E. E. (1970). Flowing afterglow studies of the reactions of the rare-gas molecular ions He_2^+ , Ne_2^+ , and Ar_2^+ with molecules and rare-gas atoms. *J. Chem. Phys.*, **52**, 5094–5101.
- DOHNAL, P. (2013). Electron ion recombination in low temperature plasma. Dizertacní práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha.
- DOHNAL, P., HEJDUK, M., VARJU, J., RUBOVIČ, P., ROUČKA, T., KOTRÍK, T., PLAŠIL, R., GLOSÍK, J. a JOHNSEN, R. (2012). Binary and ternary recombination of para- H_3^+ and ortho- H_3^+ with electrons: State selective study at 77–200 K. *The Journal of Chemical Physics*, **136**(24), 244304. doi: 10.1063/1.4730162. URL <https://doi.org/10.1063/1.4730162>.
- DOHNAL, P., RUBOVIČ, P., KOTRÍK, T. C. V., HEJDUK, M., PLAŠIL, R., JOHNSEN, R. a GLOSÍK, J. (2013). Collisional-radiative recombination of Ar^+ ions with electrons in ambient helium at temperatures from 50 K to 100 K. *Phys. Rev. A*, **87**, 052716. doi: 10.1103/PhysRevA.87.052716. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.052716>.
- DOS SANTOS, S. F., DOUGUET, N., KOKOULINE, V. a OREL, A. E. (2014). Scattering matrix approach to the dissociative recombination of HCO^+ and N_2H^+ . *The Journal of Chemical Physics*, **140**(16), 164308. doi: 10.1063/1.4871982. URL <https://doi.org/10.1063/1.4871982>.
- EARLS, L. T. (1935). Intensities in ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, **48**, 423–424. doi: 10.1103/PhysRev.48.423. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.48.423>.
- FAIRE, A. C. a CHAMPION, K. S. W. (1959). Measurements of dissociative recombination and diffusion in nitrogen at low pressures. *Phys. Rev.*, **113**, 1–6. doi: 10.1103/PhysRev.113.1. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.113.1>.
- FAIRE, A. C., FUNDINGSLAND, O. T., ADEN, A. L. a CHAMPION, K. S. W. (1958). Electron recombination coefficient measurements in nitrogen at low pressures. *Journal of Applied Physics*, **29**(6), 928–930. doi: 10.1063/1.1723333. URL <https://doi.org/10.1063/1.1723333>.
- FERGUSON, E. E. (1968). Thermal energy ion-molecule reactions. volume 24 of *Advances in Electronics and Electron Physics*, pages 1–50. Academic Press. doi: [https://doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60970-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60970-1). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065253908609701>.
- GEOGHEGAN, M., ADAMS, N. G. a SMITH, D. (1991). Determination of the electron-ion dissociative recombination coefficients for several molecular ions at 300 K. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **24**(10), 2589–2599. doi: 10.1088/0953-4075/24/10/015. URL <https://doi.org/10.1088/0953-4075/24/10/015>.

- GEPPERT, W. D., THOMAS, R., SEMANIAK, J., EHLERDING, A., MILLAR, T. J., ÖSTERDAHL, F., AF UGGLAS, M., DJURIĆ, N., PAÁL, A. a LARSSON, M. (2004). Dissociative recombination of N_2^+ : Evidence for fracture of the N-N bond. *The Astrophysical Journal*, **609**(1), 459. URL <http://stacks.iop.org/0004-637X/609/i=1/a=459>.
- GLOSÍK, J., DOHNAL, P., RUBOVIČ, P., KÁLOSI, Á., PLAŠIL, R., ROUČKA, Š. a JOHNSEN, R. (2015). Recombination of $h3+$ ions with electrons in $he/h2$ ambient gas at temperatures from 240 k to 340 k. *Plasma Sources Science and Technology*, **24**(6), 065017. doi: 10.1088/0963-0252/24/6/065017. URL <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/6/065017>.
- GUBERMAN, S. L.
- GUBERMAN, S. L. (1989). Ab initio studies of dissociative recombination. In *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications*, pages 45–60.
- GWAREK, W. (1985). Analysis of an arbitrarily-shaped planar circuit—a time-domain approach. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **MTT-33**(10), 1067–1072. cited By 89.
- HACKAM, R. (1965). Temperature dependence of electron-ion recombination and ion mobilities in nitrogen afterglows. *Planetary and Space Science*, **13**(7), 667–674. ISSN 0032-0633. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(65\)90045-0](https://doi.org/10.1016/0032-0633(65)90045-0). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063365900450>.
- HANSSON, A. a WATSON, J. K. (2005). A comment on hönl-london factors. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **233**(2), 169–173. ISSN 0022-2852. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jms.2005.06.009>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285205001384>.
- KASNER, W. H., ROGERS, W. A. a BIONDI, M. A. (1961). Electron-ion recombination coefficients in nitrogen and in oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 321–323. doi: 10.1103/PhysRevLett.7.321. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.321>.
- LANE, K. R. (1986). Fowing afterglow studies of gas-phase anoionic transition-metal chemistry (nucleophilic addition, bond energies, oxidation, carbonyls). Thesis, Purdue University, Chemistry.
- LARSSON, M. a OREL, A. E. (2008). *Dissociative Recombination of Molecular Ions*. Cambridge Molecular Science. Cambridge University Press. doi: 10.1017/CBO9780511535406.
- LIEBIG, T., RENNINGS, A., HELD, S. a ERNI, D. (2013). openems – a free and open source equivalent-circuit (ec) fdtd simulation platform supporting cylindrical coordinates suitable for the analysis of traveling wave mri applications. *International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields*, **26**(6), 680–696.

- LINDINGER, W., FEHSENFELD, F. C., SCHMELTEKOPF, A. L. a FERGUSON, E. E. (1974). Temperature dependence of some ionospheric ion-neutral reactions from 300°–900°k. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, **79**(31), 4753–4756. doi: <https://doi.org/10.1029/JA079i031p04753>. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JA079i031p04753>.
- LITTLE, D. A., CHAKRABARTI, K., MEZEI, J. Z., SCHNEIDER, I. F. a TENNYSON, J. (2014). Dissociative recombination of n_2^+ : An ab initio study. *Phys. Rev. A*, **90**, 052705. doi: [10.1103/PhysRevA.90.052705](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.052705). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.90.052705>.
- MAHDAVI, M. R., H. J. B. . N. M. M. (1971). Electron-ion recombination measurements in the flowing afterglow. *J. Phys. B*, **4**, 1726–1737.
- MEHR, F. J. a BIONDI, M. A. (1969). Electron temperature dependence of recombination of o_2^+ and n_2^+ ions with electrons. *Phys. Rev.*, **181**, 264–271. doi: [10.1103/PhysRev.181.264](https://doi.org/10.1103/PhysRev.181.264). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.181.264>.
- MENTZONI, M. H. (1963). Effective electron recombination in heated nitrogen. *J. Geophys. Rev.*, **68**, 4181–4186.
- MUL, P. M. a MCGOWAN, J. W. (1979). Merged electron-ion beam experiments. iii. temperature dependence of dissociative recombination for atmospheric ions NO^+ , O_2^+ and N_2^+ . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **12**(9), 1591. URL <http://stacks.iop.org/0022-3700/12/i=9/a=011>.
- MUNZAR, M. (2016). Vypocet energie nabitych a neutralnych castic v aktivnim a dohasinajicim vyboji. Bakalarska prace, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha.
- PETERSON, J., LE PADELLEC, A., DANARED, H., DUNN, G., LARSSON, M., LARSON, S., PEVERALL, R., STRÖMHOLM, C., ROSÉN, S., AF UGGLAS, M. a ZANDE, W. (1998). Dissociative recombination and excitation of n_2^+ : Cross sections and product branching ratios. *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 1978–1988. doi: [10.1063/1.475577](https://doi.org/10.1063/1.475577).
- PETRIGNANI, A., ALTEVOGT, S., BERG, M. H., BING, D., GRIESER, M., HOFFMANN, J., JORDON-THADEN, B., KRANTZ, C., MENDES, M. B., NOVOTNÝ, O. C. V., NOVOTNY, S., ORLOV, D. A., REPNOW, R., SÖRG, T., STÜTZEL, J., WOLF, A., BUHR, H., KRECKEL, H., KOKOULINE, V. a GREENE, C. H. (2011). Resonant structure of low-energy h_3^+ dissociative recombination. *Phys. Rev. A*, **83**, 032711. doi: [10.1103/PhysRevA.83.032711](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.83.032711). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.83.032711>.
- PLAŠIL, R., DOHNAL, P., KÁLOSI, ., ROUČKA, ., SHAPKO, D., REDNYK, S., JOHNSEN, R. a GLOSÍK, J. (2018). Stationary afterglow apparatus with crds for study of processes in plasmas from 300 k down to 30 k. *Review of Scientific Instruments*, **89**(6), 063116. doi: [10.1063/1.5036834](https://doi.org/10.1063/1.5036834). URL <https://doi.org/10.1063/1.5036834>.

- PLASIL, R., DOHNAL, P., KALOSI, A., ROUCKA, S., JOHNSEN, R. a GLOSÍK, J. (2017). Stationary afterglow measurements of the temperature dependence of the electron-ion recombination rate coefficients of $\text{h}2\text{d}^+$ and $\text{hd}2^+$ in $\text{he}/\text{ar}/\text{h}2/\text{d}2$ gas mixtures at $\approx 80\text{--}145$ k. *Plasma Sources Science and Technology*, **26**(3), 035006. doi: 10.1088/1361-6595/aa5916. URL <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa5916>.
- POTERYA, V., MCLAIN, J. L., ADAMS, N. G. a BABCOCK, L. M. (2005). Mechanisms of electron-ion recombination of N_2H^+ , N_2D^+ and HCO^+ , DCO^+ ions: Temperature dependence and isotopic effect. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(32), 7181–7186. doi: 10.1021/jp051945b. URL <https://doi.org/10.1021/jp051945b>. PMID: 16834082.
- QIN, Z., ZHAO, J. a LIU, L. (2017). Radiative transition probabilities for the main diatomic electronic systems of $\text{n}2$, $\text{n}2^+$, no , $\text{o}2$, co , co^+ , cn , $\text{c}2$ and $\text{h}2$ produced in plasma of atmospheric entry. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **202**, 286–301. ISSN 0022-4073. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.08.010>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002240731730328X>.
- RENNINGS, A.; MOSIG, J. C. C. E. D. W. P. (2008). Equivalent circuit (ec) fdtd method for the modeling of surface plasmon based couplers. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **5**(14), 690–703.
- ROMANINI, D., KACHANOV, A., SADEGHI, N. a STOECKEL, F. (1997). Cw cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **264**(3), 316 – 322. ISSN 0009-2614. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01351-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01351-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261496013516>.
- ROSATI, R. E., JOHNSEN, R. a GOLDE, M. F. (2004). Yield of electronically excited $\text{n}2$ molecules from the dissociative recombination of $\text{n}2\text{h}^+$ with e^- . *The Journal of Chemical Physics*, **120**(17), 8025–8030. doi: 10.1063/1.1695314. URL <https://doi.org/10.1063/1.1695314>.
- ROTHMAN, L., RINSLAND, C., GOLDMAN, A., MASSIE, S., EDWARDS, D., FLAUD, J., PERRIN, A., CAMY-PEYRET, C., DANA, V., MANDIN, J., SCHROEDER, J., MCCANN, A., GAMACHE, R., WATSON, R., YOSHINO, K., CHANCE, K., JUCKS, K., BROWN, L., NEMTCHINOV, V. a VARANASI, P. (2010). The hitran molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation): 1996 edition (reprint from *j quant spectrosc radiat transfer*, vol 60, pg 665-710, 1998). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **111**, 1568–1613.
- SÍCHA, M., GAJDUSEK, J. a VEPREK, S. (1966). Comparison of microwave and probe methods of plasma diagnostics. *British Journal of Applied Physics*, **17** (11), 1511–1514. cited By 6.
- SHAPKO, D., DOHNAL, P., KASSAYOVÁ, M., KÁLOSI, B., REDNYK, S., ROUČKA, T., PLAŠIL, R., AUGUSTOVIČOVÁ, L. D., JOHNSEN, R., ŠPIRKO, V. a GLOSÍK, J. (2020). Dissociative recombination of $\text{n}2\text{h}^+$ ions with electrons in the temperature range of $80\text{--}350$ k. *The Journal of Chemical*

- Physics*, **152**(2), 024301. doi: 10.1063/1.5128330. URL <https://doi.org/10.1063/1.5128330>.
- SHAPKO, D., DOHNAL, P., ŠTĚPÁN ROUČKA, UVAROVA, L., KASSAYOVÁ, M., PLAŠIL, R. a GLOSÍK, J. (2021). Cavity ring-down spectroscopy study of neon assisted recombination of $\text{h}3+$ ions with electrons. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **378**, 111450. ISSN 0022-2852. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111450>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285221000345>.
- SHEEHAN, C. H. a ST.-MAURICE, J.-P. (2004). Dissociative recombination of $\text{n}2+$, $\text{o}2+$, and $\text{no}+$: Rate coefficients for ground state and vibrationally excited ions. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, **109**(A3). doi: <https://doi.org/10.1029/2003JA010132>. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2003JA010132>.
- SMITH, D. a ADAMS, N. G. (1984). Dissociative recombination coefficients for H_3^+ , HCO^+ , N_2H^+ , and CH_5^+ at low temperature: interstellar implications. *Astrophysical Journal*, **284**, L13–L16.
- SMITH, D. a ŠPANEL, P. (1993). Dissociative recombination of H_3^+ . experiment and theory reconciled. *Chemical Physics Letters*, **211**(4), 454 – 460. ISSN 0009-2614. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)87090-P](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87090-P). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149387090P>.
- SPIRKO, V., BLUDSKÝ, O. a KRAEMER, W. (2008). Energies and electric dipole moments of the bound vibrational states of $\text{hn}2+$ and $\text{dn}2+$. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **73**. doi: 10.1135/cccc20080873.
- VIGREN, E., ZHAUNERCHYK, V., HAMBERG, M., KAMINSKA, M., SEMANIAK, J., AF UGGLAS, M., LARSSON, M., THOMAS, R. D. a GEPPERT, W. D. (2012). Reassessment of the dissociative recombination of N_2H^+ at cryring. *The Astrophysical Journal*, **757**(1), 34. URL <http://stacks.iop.org/0004-637X/757/i=1/a=34>.
- VON HAHN, R., BECKER, A., BERG, F., BLAUM, K., BREITENFELDT, C., FADIL, H., FELLENERGER, F., FROESE, M., GEORGE, S., GÖCK, J., GRIESER, M., GRUSSIE, F., GUERIN, E. A., HEBER, O., HERWIG, P., KARTHEIN, J., KRANTZ, C., KRECKEL, H., LANGE, M., LAUX, F., LOHMANN, S., MENK, S., MEYER, C., MISHRA, P. M., NOVOTNÝ, O., O'CONNOR, A. P., ORLOV, D. A., RAPPAPORT, M. L., REPNOW, R., SAURABH, S., SCHIPPERS, S., SCHRÖTER, C. D., SCHWALM, D., SCHWEIKHARD, L., SIEBER, T., SHORNIKOV, A., SPRUCK, K., SUNIL KUMAR, S., ULLRICH, J., URBAIN, X., VOGEL, S., WILHELM, P., WOLF, A. a ZAJFMAN, D. (2016). The cryogenic storage ring csr. *Review of Scientific Instruments*, **87**(6), 063115. doi: 10.1063/1.4953888. URL <https://doi.org/10.1063/1.4953888>.
- WU, Y.-D., BEN, J.-W., LI, L., ZHENG, L.-J., CHEN, Y.-Q. a YANG, X.-H. (2007). Study of (2, 0) band of $\text{a}2\text{u} - \text{x}2\text{g}+$ system of $\text{n}2+$ by optical heterodyne detected velocity modulation spectroscopy. *Chinese Journal of Che-*

mical Physics, **20**(3), 285–290. doi: 10.1088/1674-0068/20/03/285-290. URL <https://doi.org/10.1088/1674-0068/20/03/285-290>.

ZIPF, E. C. (1980). The dissociative recombination of vibrationally excited n_2 + ions. *Geophysical Research Letters*, **7**(9), 645–648. doi: <https://doi.org/10.1029/GL007i009p00645>. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/GL007i009p00645>.

Seznam obrázků

1.1	Schéma priamého procesu disociatívnej rekombinácie	4
1.2	Schéma nepriamého procesu disociatívnej rekombinácie	5
1.3	Schéma energetických hladín stavu $^2\Sigma^+$ s kladnou spinovou rotačnou konštantou, γ , ktoré dáva e hladinu nad f pre každé N , adaptované z Bernath (2005)	8
1.4	Schéma energetických hladín pre Hund case (a) stavu $^2\Pi$ s negatívne Λ -doubling parametrov, p a q , ktoré dáva e hladinu nad f pre každý Λ -doublet Bernath (2005)	9
2.1	Schéma aparatury SA-CRDS. Červenými čiarami sú znázornené optické dráhy pre DFB a ECD lasery a žiarenie z oboch laserov prechádza optickým izolátorom, aby sme predišli spätnému odrazu. Žiarenie prechádza ďalej akustooptickým modulátorom (AOM) a filtrom profilu zväzkov pred vstupom do optického rezonátoru, ktorý je tvorený dvoma vysokoodrazivými zrkadlami (znázornené modrou farbou v schémate). Zrkadlom na mikroskopickom posuve je možné prepínanie medzi optickými dráhami.	11
2.2	Schéma vákuového systému Cryo-CRDS, adaptované z Plašil a kol. (2018). Písmená A až H označujú polohy jednotlivých tepelných senzorov.	15
2.3	Aparatúra Cryo-CRDS v spojení s cw-CRDS (Cryo-SA-CRDS). Teplotné snímače sú označené veľkými modrými písmenami. Výbojka je nakreslená ako modrý rám. Mikrovlnný rezonátor je okolo trubice a je zobrazený zelenou. Cold head Sumitomo RDK 408S je umiestnená nad mikrovlnným rezonátorom. Laserové svetlo je riadené akusticko-optickým modulátorom (AOM) a prechádza cez prvé zrkadlo, výbojku a druhé zrkadlo na druhej strane výbojky a potom k detektoru. Adaptované z Shapko a kol. (2021)	16
3.1	V hornej časti obrázku je znázornený časový vývoj hustoty iónu N_2H^+ pre štyri rôzne rotačné stavy a časový vývoj hustoty elektrónov označené n_e . Bodkočiarkovaná čiara označuje exponenciálne straty (ambipolárnu difúziu a reakčné straty). V strednej časti je znázornené parciálne stavy rôznych rotačných stavov N_2H^+ vo výboji a v afterglow. Prerušované čiary odpovedajú teplotnej rovnováhe pri 140 K. V spodnej časti je vývoj rotačnej teploty iónov N_2H^+ získaných z relatívnych populácií nameraných rotačných stavov pri základnom vibračnom stave. Adaptované z Shapko a kol. (2020).	18
3.2	Závislosť zmeraného efektívneho rekombinačného koeficientu pre N_2 získané v héliovom pozadovom plyne pri $T = 200$ K. Červená prerušovaná čiara znázorňuje predpoveď kinetického modelu pri parametroch $[He] = 1,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[H_2] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[Ar] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Adaptované z Shapko a kol. (2020).	21

- 3.3 Závislosť zmeranáho efektívneho rekombinačného koeficientu pre N_2 závislé na He pri $T = 200 \pm 5$ K, $T_{\text{kin}} = 217 \pm 9$ K, $T_{\text{rot}} = 197 \pm 8$ K a $T_{\text{vib}} = 230 \pm 40$ K. $[He] = 1 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[H_2] = 3 - 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $[Ar] \approx 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Zelená čiara je lineárny fit a modrá čiara znázorňuje priemernú hodnotu α_{eff} 21
- 3.4 Teplotné závislosti nameraných rýchlostných rekombinačných koeficientov N_2H^+ (červené krúžky, hodnota α_{bin} pri teplote 350 K bola získaná v pozadovom plyne H_2 , pre zvyšné body bol pozadový plyn He) porovnané s prechádzajúcimi experimentmi. Zelené kosoštvorce: FALP - Adams, Smith a Alge 1984 Adams a kol. (1984), modré štvorce: FALP Smith & Španěl Smith a Španel (1993), oranžové hviezdičky: FALP Poteyra Poterya a kol. (2005), fialové trojuholníky: stationary afterglow s absorpčnou spektroskopiou - Amano Amano (1990), plná čierna čiara: storage ion ring Vigren a kol. (2012), žltá čiara: merged beams Mul a McGowan (1979) a ružová čiara sú teoretické výpočty Fonsecy dos Santos dos Santos a kol. (2014). Červená prerušovaná čiara znázorňuje fit: $\alpha_{N_2H^+} = 2,81 \pm 0,04 \times 10^{-7} (T/300)^{0,81 \pm 0,10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pre $T > 240$ K a $\alpha_{N_2H^+} = 3,29 \pm 0,04 \times 10^{-7} (T/300)^{0,06 \pm 0,02} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pre $T < 240$. Bodkované čiary znázorňujú 15 % odchýlku od fitovaných hodnôt. Šípky v obrázku naznačujú Amanove dáta za predpokladu správne vypočítaného prechodového dipólového momentu a jeho hodnoty by teda boli o 60 % nižšie. Adaptované z Shapko a kol. (2020). . . 23
- 3.5 Rýchlostné koeficienty závislé na teplote. Červené koeficienty sú získané technikou Stationary afterglow, modré pomocou ion storage ringu, zelené pomocou merged beams, fialové FALPom, čierne pomocou shock tube a oranžové sú teoretické výpočty. 25
- 3.6 Závislosť absorpčného koeficientu μ_a na frekvencii ν pre ión N_2^+ , ktorú sme fitovali Gaussovskou fuknciou podľa rovnice 1.9 27
- 3.7 Časový vývoj koncentrácie iónov N_2^+ a elektrónov. Fit koncentrácie iónov bol vyhodnotený metódou popísanou v Shapko a kol. (2021) 28

Seznam tabulek

3.1	Koeficienty tlakového rozšírenia B_p , pri rôznych teplotách s héliom ako pozadovým plynom.	19
3.2	Hodnoty K_{He} namerané v experimente pre N_2H^+ v porovnaní s hodnotami K_{He} získané pre ióny H_3^+ s héliom ako pozadovým plynom Plasil a kol. (2017) a Glosík a kol. (2015). Čísła v zátvorkách v prvom riadku udávajú teplotu pre experiment s H_3^+	22
3.3	Nami získané hodnoty binárnych rekombinačné koeficienty α_{bin} pri rôznych teplotách na aparátúre CRDS.	24
3.4	Rekombinačné koeficienty tlakového rozšírenia B_p , pri rôznych teplotách s héliom ako pozadovým plynom.	26
3.5	frakcie populovaných stavov	30
3.6	Energie najnižších hladín s príslušnými kvantovými číslami	31
3.7	Tieto reakce boli potom použité s využitím programu v jazyku Python Munzar (2016), ktorého výsledkom je výpočet časového vývoja koncentrácie reaktantov. Vstupom programu je systém chemických rovníc, ktorý je potom parserom programu prevedený na systém diferenciálnych rovníc. Tento systém je riešený metódou Isoda Munzar (2016).	32

Zoznam použitých skratiek

A_a - absorbanca
 α_{eff} - efektívny koeficient rekombinácie
 c - rýchlosť svetla
 E_m - rozšírenie dolného stavu
 E_n - rozšírenie horného stavu
 E'' - energia dolného stavu
 D_a - koeficient ambipolárnej difúzie
 g'_N - degeneračný faktor jadrového spinu
 h - Planckova konštanta
 I - intenzita svetla
 I_0 - počiatočná intenzita svetla
 J' - rotačné kvantové číslo horného stavu
 k - koeficient rekombinácie
 k_B - Boltzmannova konštanta
 M - hmotnosť molekuly
 μ_a - absorpčný koeficient
 μ - vibračný prechodový moment
 N - koncentrácia absorbujúcich častíc
 ν_{nm} - frekvencia prechodu
 $R_{\mu'\mu}$ - prechodový dipólový moment
 S - integrálny absorpčný koeficient
 S_{HL} - príslušný Honl-Londonov faktor
 σ_a - účinný prierez foto-absorpcie
 T_{rot} - rotačná teplota
 τ_D - časová konštanta strát vplyvom ambipolárnej difúzie
 τ_m - doba života dolného stavu
 τ_n - doba života horného stavu
 w - rozšírenie čiary
 Z - stavová suma