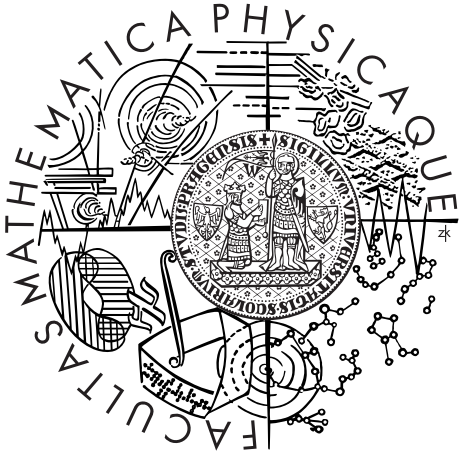
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Aleš Podolník

Zdroj chladného atomárního vodíku

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Radek Plašil, Ph. D.
Studijní program: Fyzika
Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své práce za vstřícný přístup při jejím řešení a podnětné připomínky během psaní textu, studentům z laboratoře prof. Glosíka za pomoc při experimentu, Lence, dalším kamarádům a rodině za psychickou podporu.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

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 v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 3. 8. 2012 Podpis autora

Název práce: Zdroj chladného atomárního vodíku

Autor: Aleš Podolník

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Radek Plašil, Ph. D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Vodík v molekulární a atomární formě je nejčastější prvek ve vesmíru a proto jsou chemické reakce, ve kterých vystupuje, důležité pro pochopení nejen formace prvních hvězd a galaxií, ale i pro studium současných dějů v mezihvězdném plynu. Studium například reakce $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$ (asociativní odtržení) ujasňuje náhled na proces tvorby molekul vodíku a umožňuje upřesnění kvantověmechanických modelů. Pro tento a další experimenty je na KFPP přítomen zdroj chladného atomárního vodíku. V práci je popsána aparatura zdroje a její operace, navrhováno a částečně realizováno zlepšení uspořádání vnitřní konstrukce a jsou proměřeny základní charakteristiky zdroje.

Klíčová slova: zdroj, vodík, chladný, atomární

Title: A source of cold hydrogen atoms

Author: Aleš Podolník

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Radek Plašil, Ph. D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Hydrogen in its molecular and atomic form is the most common element in the universe, therefore the reactions which involve it are important in understanding the creation of the first generation of stars and galaxies as well as current processes in the interstellar medium. For instance the study of the associative detachment reaction $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$ clarifies the insight on the hydrogen molecule formation, and helps us to refine the corresponding quantum mechanics calculations. For use in this and following experiments, the source of cold hydrogen atoms is present at the KFPP. In this thesis, the description of the apparatus and its operation is made along with the proposal and partial implementation of structural improvement. The basic characteristics of the systems are measured.

Keywords: cold, hydrogen, atoms, source

Obsah

Úvod **2**

1 Atomární vodík, jeho přítomnost ve vesmíru a další využití **3**
1.1 Chemické reakce s atomárním H v kosmickém prostředí 3
1.1.1 Vznik a zánik H_2 3
1.1.2 Tvorba uhlíkatých molekul 6
1.1.3 Reakce na povrchu prachových zrn 8
1.2 Atomární vodík v dalších aplikacích 9
1.2.1 Interakce atomárního vodíku s povrchem látek 9

2 Získávání atomárního vodíku **12**
2.1 Termální rozklad 12
2.2 Rozklad ve výboji 14
2.2.1 Vznik atomárního vodíku 14
2.2.2 Zánik atomárního vodíku 15
2.3 Vliv geometrie zdroje na výstupní svazek 16

3 Měření se zdrojem chladného atomárního vodíku **18**
3.1 Popis aparatury 18
3.1.1 Uspořádání vakuové techniky 18
3.1.2 Provoz 20
3.1.3 Elektrické zapojení a bezpečnost 21
3.1.4 Získávání dat 23
3.2 Modifikace zdroje 23
3.2.1 Úprava uchycení chladicího bloku 24
3.3 Výbojka 28
3.4 Určení hustoty svazku v místě pasti 31
3.4.1 Kalibrace vypouštěného objemu 32
3.4.2 Určení vodivosti chladicího kanálu 32
3.4.3 Stupeň disociace svazku 35
3.5 Kalibrace ionizačního vakuometru 36
3.6 Diskuse výsledků 39

4 Závěr **41**

Seznam použité literatury **42**

Přílohy **45**
4.1 CD s elektronickou verzí práce a programovým vybavením 45
4.2 Nákresy 45
4.2.1 Držák akomodátoru 45
4.2.2 Nový akomodátor 47
4.2.3 Přídržné desky pro vakuometr s rotující kuličkou 49

Úvod

V experimentech simulujících podmínky v mezihvězdném prostředí se setkáváme se širokou řadou reaktantů. Jedním z nich je první a nejjednodušší atom periodické soustavy, vodík. Ve vesmíru se vyskytuje v celé řadě procesů, do kterých vstupuje v různých podobách. V této práci budeme studovat jeho přípravu v případě, kdy chceme studovat reakce fundamentálního rázu při nízkých teplotách.

Samotný atomární vodík je jedním ze základních problémů kvantové mechaniky, protože jde o nejjednodušší atom. Podobně tak i reakce, ve kterých se vyskytuje, jsou těmi problémy, které je potřeba vyřešit jako předpoklad pro další postup v oblasti zkoumání nejen procesů, které probíhaly při formování prvních hvězd a galaxií, ale i těch, které stále ve vesmíru běží. Pro pochopení těchto dějů je nutné formulovat modely, pro které je nutné zjistit rychlostní koeficienty jednotlivých reakcí. Jednou z takovýchto reakcí je tvorba molekuly vodíku H_2.

$$H^- + H \rightarrow H_2 + e^- + E \tag{1}$$

Ač jde o tvorbu nejjednodušší neutrální molekuly, nejsou závěry výpočtů ve shodě. Srovnání výsledků různých týmů je uvedeno na obrázku 1.4. Během posledního roku byly uskutečněny experimenty, u kterých došlo ke zjištěním, která souhlasí s teorií doc. Martina Čížka z ÚTF MFF UK [1]. Jeho výsledek odpovídá jednak měřením skupiny D. Savina [2] i těm, které byly provedeny v naší laboratoři [3].

Tuto reakci a její deuterované varianty bereme jako hlavní motivaci k užití zdroje chladného atomárního vodíku. Zařízení samo o sobě je ale nezávislé a další aplikace i mimo studium reakční kinetiky jsou možné.

Nejen pro tuto reakci je v laboratoři na KFPP k dispozici zdroj chladného atomárního vodíku, který byl zkonstruován na Technické univerzitě v Chemnitz. Přístroj byl sestaven v rámci dizertační práce Gheorghe Borodiho [4] a od té doby byl využit již v několika experimentech. Zdroj byl sestaven tak, aby produkovaný vodík odpovídal podmínkám, ve kterých chceme provádět měření. Nicméně, jsou zde jisté rezervy, jejichž využitím bychom se mohli dostat speciálně do vyššího teplotního rozsahu. Proto by bylo dobré navrhnout změny v uspořádání stávajícího zařízení tak, abychom toto mohli splnit.

Přístroj je součástí většího funkčního celku aparatury AB–22PT (Atomic Beam – 22 Pole Trap) – radiofrekvenční multipólové iontové pasti. Tato kombinace již přinesla řadu výsledků při použití nejen se zdrojem chladného vodíku – pro měření lze použít nejen jako zdroj H, ale i jako zdroj H_2 nebo odpovídajících variant deuteria. V samotné aparatuře není nutno studovat pouze reakce s vodíkem, ale i další s dobře definovanou teplotou, které uvedeme v části 1.1. Dále zdroj čeká na svoje využití v aparatuře ES-8PT (Electronic Spectrometer - 8 Pole Trap), kde bude použit při vyšetřování energetického rozdělení elektronů vzniklých reakcí (1). Návrhem analyzátoru spektrometru, který bude v tomto experimentu použit, jsem se zabýval ve své bakalářské práci.

1. Atomární vodík, jeho přítomnost ve vesmíru a další využití

1.1 Chemické reakce s atomárním H v kosmickém prostředí

V této části se budeme věnovat procesům ve vesmíru, které souvisí s atomárním vodíkem. Reakcí, v nichž vystupuje, je celá řada. Pro ilustraci se budeme věnovat syntéze molekuly H_2 a následně také tvorbě uhlíkových sloučenin s vodíkem. Nejprve ale zmiňme podmínky, ve kterých reakce probíhají.

V prvotním plynu převládá zejména vodík. Zastoupeno je ovšem také helium (^{4}He) [5], v nižších také ^{3}He, deuterium a lithium. Koncentrace částic se pohybují pod 10^{10} m^{-3} a teploty klesají až k jednotkám kelvinů.

Zatímco prvotní plyn je z hlediska rozmanitosti zastoupených částic chudší, v mezihvězdných mračnech jsou přítomny i další druhy atomů a molekul. Základní dělení těchto prostředí je na difuzní mračna tvořená zejména vodíkem v atomární a molekulární formě, ale také v nich bývají přítomny dusík a uhlík, jejichž sloučeniny byly mezi prvními v těchto oblastech detekovanými [6]. Toto prostředí vykazuje poměrně nízké koncentrace částic ($\approx 10^8$ m^{-3}), tudíž do něj může pronikat UV záření, a dochází k radiativním reakcím a teplota prostředí dosahuje od 100 do 200 K. Je nutno zmínit, že se v něm také již vyskytují prachové částice.

Hustá mračna mohou mít koncentraci řádově vyšší ($\approx (10^{10}$–$10^{12})$ m^{-3}) a prachová zrna se vyskytují také ve vyšší koncentraci. UV záření je tak efektivně blokováno, protože proniká pouze do povrchových vrstev. Teplota těchto mračen je tedy nižší, typicky < 100 K, někdy klesá až k 10 K [6]. Typické zastoupené prvky jsou vodík, uhlík, dusík a kyslík, které díky nepřítomnosti UV záření ovšem již mohou tvořit komplexnější molekuly.

1.1.1 Vznik a zánik H_2

Molekula H_2 je přítomna v prvotním i v současném mezihvězdném plynu. Zvlášť v prvním případě je důležitým chladicím médiem pro teploty nižší než 10^4 K [7], protože může dojít k jeho vibračnímu vybuzení a následné radiativní deexcitaci. Při vyšších teplotách je už termální energie dostatečná ke štěpení molekulární vazby a také k elektronové excitaci samotných atomů H, tudíž pro odvod tepla převáží jiné kanály.

V prvotním plynu je zastoupena celá řada stopových prvků a molekul, které určitým způsobem přispívají ke tvorbě a zániku H_2, nicméně se tyto cesty dají dobře zanedbat, čímž se počet nejdůležitějších sníží na 28 [8], přičemž tato redukce ještě nemusí být konečná. Cesta k tvorbě molekuly vodíku, která je zastoupena nejčastěji je tedy následující. Nejprve vznikne radiativním záchytem záporný iont vodíku H^-:

$$\mathrm{H} + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{H}^- + h\nu\,, \tag{1.1}$$

který se potom v reakci asociativního odtržení sloučí s atomem vodíku na vodíkovou molekulu:

$$\mathrm{H}^- + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{e}^- \,. \tag{1.2}$$

Takto dochází k tvorbě H_2 nejčastěji, ale existuje ještě jeden kanál, který se stává významným v případě, že anionty vodíku vzniklé reakcí (1.1) jsou zničeny dříve než mohou být v reakci (1.2) sloučeny s H na H_2. Je-li reakční prostředí ve velkém červeném posuvu (pro $z > 100$), dochází při interakci s fotony mikrovlnného pozadí, které takto mají dostatečně velkou teplotu, k radiativnímu odtržení elektronu v reakci

$$\mathrm{H}^- + h\nu \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{e}^- \,, \tag{1.3}$$

ale při nižších koeficientech posuvu při destrukci iontů H^- převládá vzájemná neutralizace s H^+

$$\mathrm{H}^- + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} \,. \tag{1.4}$$

Není-li možná tvorba H_2 přes reakce (1.1) a (1.2), uplatňuje se následující kanál vedoucí k výsledku přes molekulu H_2^+ [8].

$$\mathrm{H} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H}_2^+ + h\nu \,, \tag{1.5}$$

$$\mathrm{H}_2^+ + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{H}^+ \,. \tag{1.6}$$

Při modelování vývoje prvotního plynu je nutno také znát způsoby, jakými molekulární vodík zaniká. Jsou to především reakce

$$\mathrm{H}_2 + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H}_2^+ + \mathrm{H} \,, \tag{1.7}$$

$$\mathrm{H}_2 + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{e}^- \,, \tag{1.8}$$

$$\mathrm{H}_2 + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{H} \,, \tag{1.9}$$

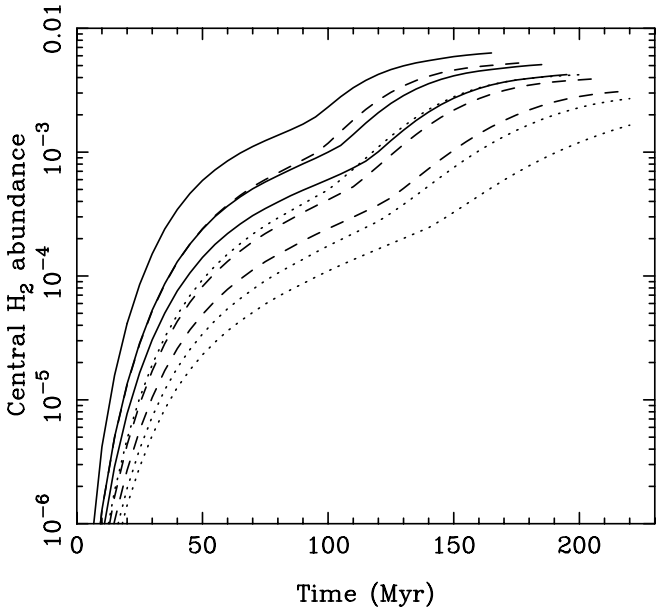
$$\mathrm{H}_2 + h\nu \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} \,, \tag{1.10}$$

Rychlostní koeficienty těchto reakcí jsou důležitým vstupním parametrem astrofyzikálních počítačových modelů, které studují formaci prvních hvězd a galaxií. Studie [8] ukázala, že nejistota ve znalosti chování tohoto komplexního systému může vést i k řádovým rozdílům. Na obrázku 1.1 vidíme srovnání časového vývoje poměrného zastoupení molekulárního vodíku v závislosti na čase. Do modelu byly zahrnuty reakce (1.4) a (1.2), přičemž jejich rychlostní koeficienty byly použity ze tří různých zdrojů. Na grafu vidíme všech devět kombinací.

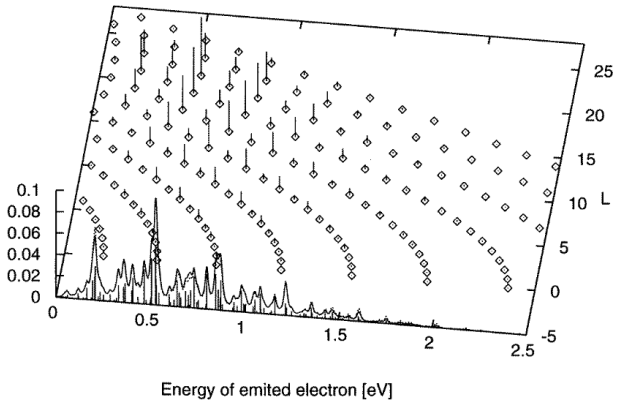
Tato nejistota přináší potřebu reakce studovat podrobně. V poslední době se pozornost zaměřuje především na reakci asociativního odtržení (1.2), která je kromě role ve výše zmíněných modelech zajímavá také z kvantově-mechanického hlediska, protože jejím produktem je nejjednodušší dvouatomová neutrální molekula. Výpočty rychlostních konstant se zakládají na tom, že během odtržení elektronu přechodně vzniká molekula H_2^-, která se následně rozpadne. Jejich výsledky se neshodují [8] zejména kvůli použití odlišných potenciálových křivek pro vnitřní stavy této molekuly.

Zajímavou oblastí ke studiu je také vyšetření energetického rozdělení elektronu, který je druhým z produktů reakce (1.2), protože jeho energie odráží vnitřní stavy H_2, jak vidíme na obrázku 1.2.

Experimentální studium těchto reakcí, zvláště zkoumání závislosti rychlostního koeficientu na teplotě, nebylo do nedávna prováděno. Dlouhou dobu byla

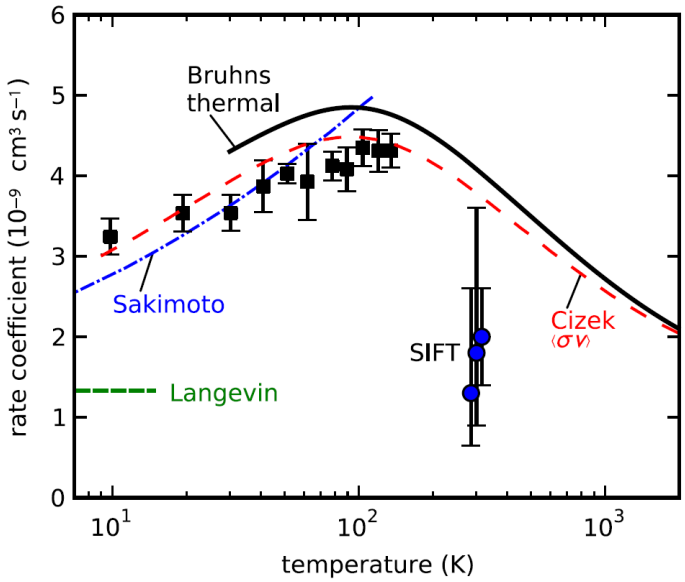


Obrázek 1.1: Srovnání časového vývoje poměrného zastoupení molekulárního vodíku v protogalaktickém plynu pro různé vstupní hodnoty rychlostních konstant. Na této koncentraci závisí doba, při které dojde k dostatečnému zchlazení a následnému kolapsu plynu, na čemž závisí čas tvorby prvních galaxií. Je vidět, že tato doba se může změnit i o desítky až stovky milionů let. Převzato z [8].



Obrázek 1.2: Energetické rozdělení elektronů z reakce (1.2) (na ose x). Do prostoru (osa y) jsou promítnuty kvantové stavy molekuly H_2. Na vertikální ose z je v obou případech vynesena poměrné zastoupení. Převzato z [1].

známa hodnota jen pro $T = 300$ K [9], která byla naměřena už v roce 1967. Následná měření se stejným typem aparatury (Selective Ion Flow Tube, viz [10] a [11]) tento závěr potvrzovala. Následně během posledních dvou let byly prezentovány výsledky dvou skupin, které měřily rychlostní konstantu reakce odlišnými způsoby. Laboratoř na univerzitě Columbia v New Yorku použila techniku *merged-beam*, při které v reakci dochází v jednom proudícím svazku částic H^-, z nichž část je pomocí photodetachmentu (1.3) konvertována na H [2]. Druhý přístup, kdy byly ionty H^- zachycené v iontové pasti vystaveny působení svazku atomárního vodíku, byl využit v laboratoři na Katedře fyziky povrchů a plazmatu MFF UK [3]. Na obrázku 1.4 vidíme srovnání zmíněných výsledků a vypočtených



Obrázek 1.3: Srovnání měřených a spočtených hodnot rychlostních konstant pro reakci (1.2). Přerušované čáry představují vypočtené hodnoty od různých autorů, plná čára je výsledek z [2], plné čtverce jsou experimentální data z [3]. Data označená jako SIFT jsou výsledky z [9], [10] a [11]. Převzato z [3].

teoretických křivek. Zatímco teorie vypočtená v práci doc. Martina Čížka [1] odpovídá výsledkům měření [2] i [3] (uvedená křivka má desetiprocentní nejistotu), hodnoty měřené pomocí SIFT jsou ve srovnání s ním asi poloviční. V [2] tento problém vysvětlují tím, že jejich autoři určili hustotu plynu ve flow tube nepřesně.

Pro pochopení průběhu celého procesu by bylo výhodné sledovat energii elektronů, jak byla předpovězena v práci [1]. Za tímto cílem se v laboratoři na KFPP MFF UK staví elektronový spektrometr, přičemž návrh uspořádání jeho cívek byl tématem mé bakalářské práce.

1.1.2 Tvorba uhlíkatých molekul

Při pozorování difuzních mračen jsou sledována absorpční spektra, která zatím nebyla uspokojivě identifikována. Předpokládá se, že tyto výsledky mají původ v přítomnosti organických sloučenin ve zkoumaných oblastech. Základním stavebním kamenem jsou právě krátké uhlíkové řetízky, tvořené řadou atomů C spojených dvojnými vazbami. Podařilo se již identifikovat některé molekuly, které tyto sloučeniny tvoří s vodíkem. Základní jsou zejména tyto reakce:

$$\mathrm{C}_n^- + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H} + \mathrm{e}^- , \tag{1.11}$$

$$\mathrm{C}_n^- + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}^- , \tag{1.12}$$

přičemž první z nich je zastoupena zejména v případech, že počet uhlíků je menší než 6. Pro jejich vyšší počty se začne uplatňovat i reakce druhá. Přidávání atomu H k uhlíkovému řetízku totiž molekula $\mathrm{C}_n\mathrm{H}^-$ vzniká vždy, jenže pro nižší n musí být část energie, se kterou do reakce vstupovaly reaktanty, odnesena elektronem, jelikož žádné třetí těleso, které by tuto roli zastalo, není přítomno.

Jak bylo zjištěno, jejich rychlostní koeficienty se pohybují v rozmezí $(5–10) \cdot 10^{-16}$ $\mathrm{m}^3\mathrm{s}^{-1}$ [12]. Ovšem jejich teplotní závislost opět prozkoumána nebyla.

Ačkoliv jsou difuzní mračna propustná UV záření a tyto molekuly by tak měly být zničeny (popř. by mělo dojít minimálně k odtržení elektronu z iontů), byly v nich pozorovány. Tento fakt by mohl být vysvětlen, když se podaří najít a prostudovat způsoby, kterými dochází k zachování těchto velkých molekul a molekulárních iontů. Například měřitelný výskyt molekul C_nH^- je vysvětlován tím, že vznikají nejen reakcí 1.12, ale také záchytem elektronu, který má mít velký účinný průřez [13]. Hledání příčin existence molekulárních iontů v difuzních mračnech je hlavní motivací těchto studií.

Atomární vodík vstupuje i do navazujících reakcí

$$C_nH^- + H \rightarrow C_nH_2 + e^- , \tag{1.13}$$

$$C_nH^- + H \rightarrow C_nH_2^- , \tag{1.14}$$

jenž vykazují podobné rychlostní koeficienty jako reakce (1.11) a (1.12), s výjimkou $n = 2$, kdy je naměřená hodnota přibližně dvakrát větší [12].

V chemii mezihvězdného média se ale uplatňují i kladné uhlíkové ionty. Pokud začneme od nejjednodušší reakce s atomárním vodíkem, která tvoří molekulu CH^+, jeden z prvních molekulárních iontů identifikovaný ve vesmíru již v roce 1941 [14],

$$C^+ + H \rightarrow CH^+ + h\nu , \tag{1.15}$$

radiativního záchytu vodíku, zjistíme, že spočtená teoretická hodnota její rychlostní konstanty je příliš malá na to, aby se tato cesta dala považovat za efektivní, nicméně opět schází teplotní studium této závislosti. Při nižších teplotách totiž může kvůli rezonančním stavům dojít k jejímu podstatnému zvýšení [14]. V kosmu jsou totiž detekovány množství CH^+ daleko větší než by za těchto podmínek měly podle teorie být [15]. Jednou z možných reakcí, které stojí za produkcí CH^+ je srážka C^+ s molekulou H_2

$$C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H , \tag{1.16}$$

která je však endotermická a energie potřebná k jejímu průběhu je 0,393 K, tudíž může probíhat jen např. v blízkosti horkých těles a podobně.

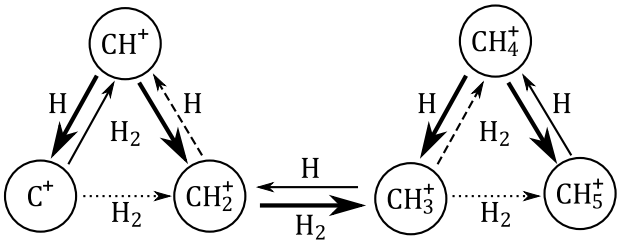
Na vznik molekulárního iontu CH^+ navazuje také studium jeho zániku. Když se nám podaří zjistit, jak rychle z prostředí mizí, můžeme minimálně odhadnout rychlost procesů odpovědných za jeho vytvoření.

Jedním z nich je reakce s atomárním vodíkem

$$CH^+ + H \rightarrow C^+ + H_2 . \tag{1.17}$$

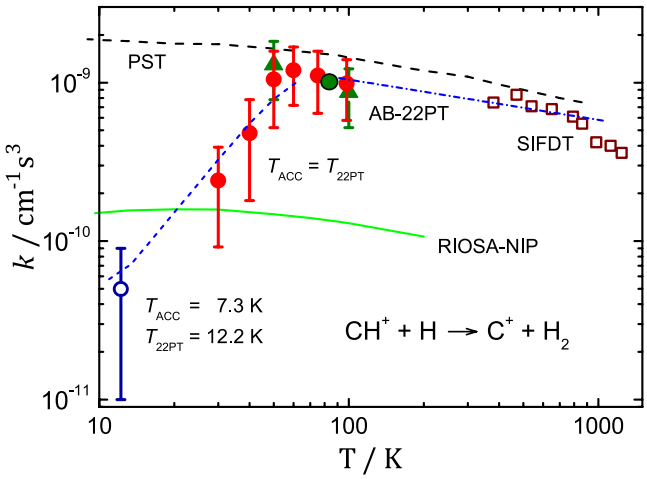
Tato reakce se opět považuje za relativně pomalou při 100 K a vyšších teplotách ($k = 2 \cdot 10^{-12}$, [14]), nicméně pro nízké teploty může být opět již relevantním kanálem.

Iontem CH^+ ovšem tento řetěz reakcí nekončí, protože může docházet k dalším interakcím s molekulárním vodíkem a k formaci molekul s vyšším počtem vodíkových atomů. Tento postup je znázorněn v obrázku 1.4. Tloušťkou čar jsou naznačeny reakce, které probíhají rychleji. Jak je shrnuto v [15], radiativní procesy (tečkované čáry) jsou pomalé a tak převažují především reakce CH^+, CH_2^+ a CH_4^+ s molekulárním vodíkem a reakce CH^+ a CH_4^+ s vodíkem atomárním.



Obrázek 1.4: Reakční cesty mezi ionty CH_n^+. Tučné čáry značí rychlejší reakce, čárkované pomalejší. Tečkované čáry odpovídají radiativním procesů. Převzato a upraveno z práce [15].

V rámci práce [14] byla studována reakce (1.16). Pro ilustraci zde na obrázku 1.5 uvádíme výsledky tohoto studia. Je vidět, že pro teploty nad 50 K výsledky dobře odpovídají jedné z předkládaných teoretických závislostí i trendu naznačenému předchozími experimenty. Pod touto teplotní hranicí se s teorií ovšem rozcházejí a další studium v tomto rozsahu by bylo vhodné.



Obrázek 1.5: Výsledky měření rychlostního koeficientu reakce (1.16). Tučná a horní čárkovaná čára jsou teoretické výpočty, plné body naměřené hodnoty a prázdné čtverce výsledky jiného experimentu. Tečkovaná a čárkovaná čára naznačují závislost na teplotě. Převzato z [14].

1.1.3 Reakce na povrchu prachových zrn

Jak bylo zmíněno v předcházejícím úseku, v difuzních mračnech detekujeme takové množství např. organických sloučenin, které zatím neumíme na základě modelů. Další kanál, kterým jsou tyto produkty generovány, je reakce na povrchu prachového zrna. Jsou-li navíc zrna v prostředí s nízkou teplotou, jsou adsorbované atomy nebo molekuly vystaveny dlouhodobému vzájemnému působení, protože adsorbované částice se dlouho udrží na povrchu. Zároveň díky této vazbě může nastat i tunelový jev, umožňující překonat i vysoké energetické bariéry. Navíc materiál zrna může sloužit jako katalyzátor nebo se v něm může disipovat přebytečná energie u exotermických reakcí, například těch, kdy dochází k přímému sloučení dvou reaktantů, které by jinak potřebovaly např. odtržení elektronu,

který by ji odnesl.

Jedním z takovýchto příkladů je řetěz reakcí začínající molekulou oxidu uhelnatého.

$$\mathrm{CO} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{HCO} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{H_2CO} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{CH_3O/CH_2OH} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{CH_3OH}\,, \tag{1.18}$$

kde je tunelový jev nezbytný pro překonání aktivační energie zvlášť v prvním a třetím kroku, kde je tato bariéra vysoká několik stovek meV [16]. Podobným řetězem může být formována i molekula vody

$$\mathrm{O_2} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{HO_2} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{H_2O_2} \xrightarrow{\mathrm{H}} \mathrm{OH} + \mathrm{H_2O}\,, \tag{1.19}$$

která je jednou z hlavních složek ledového prachu a tento řetěz má ve svém třetím kroku bariéru velkou 400 meV.

Studium reakce (1.18) pomocí infračervené spektroskopie [17], které ovšem neprobíhalo přímo na prachových zrnech, ale na uměle připraveném povrchu na hliníkovém substrátu, ukázalo, že atomární vodík na povrchu s adsorbovaným CO opravdu produkuje až molekuly methanolu. Analogicky bylo prokázáno, že vzniká i molekula vody na povrchu tvořeném kyslíkem, ale výzkum interakcí přímo na povrchu prachových zrn je třeba provést.

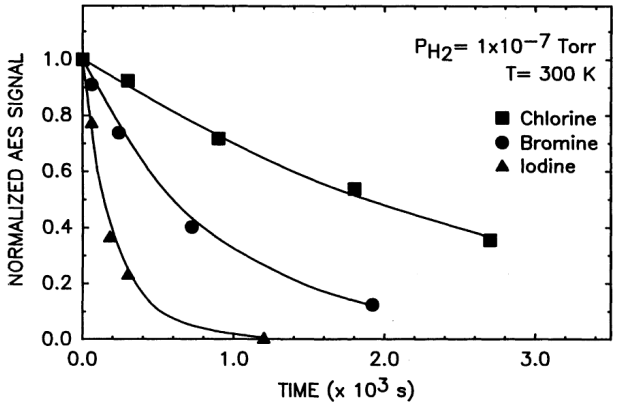
1.2 Atomární vodík v dalších aplikacích

Hlavní motivace této práce je především studium chemických reakcí v kosmickém prostoru. Není ale dobré předpokládat, že toto je jediné možné využití atomů H. V této části ukážeme některé další aplikace nejen při nízkých teplotách.

1.2.1 Interakce atomárního vodíku s povrchem látek

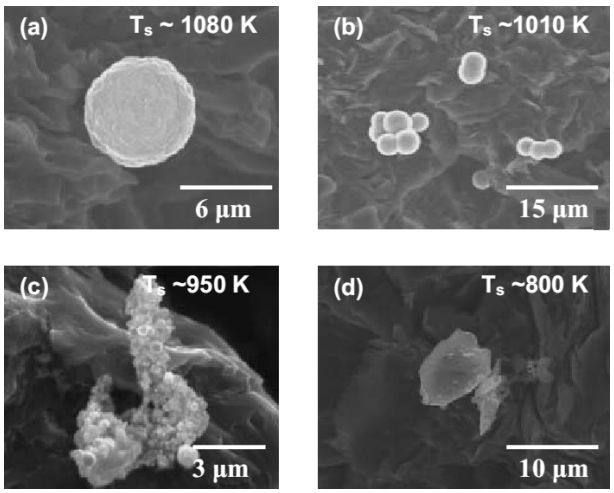
Atomární vodík má praktické využití nejen v základním výzkumu. Příkladem pro tento způsob využití je pasivace vysokokvalitních povrchů. Pasivací v tomto případě rozumíme nasycení volné vazby v povrchové atomární vrstvě. Na rozhraní křemíku s oxidem křemičitým vznikají různé defekty, jež mohou ovlivnit další zpracování substrátu při následné výrobě elektronických zařízení typu MOS. Jeden z nich je takzvané P_b centrum [18], u něhož je známo, že se dá takto pasivovat (a analogicky depasivovat) vodíkem molekulárním. V poslední době ovšem bylo zjištěno, že pro tento účel lze využít i atomární formu, přičemž na povrchu vznikne koncentrace P_b defektů daná účinnými průřezy reakcí zodpovědných za pasivaci a depasivaci [19].

Dalším využitím souvisejícím s povrchovou úpravou polovodičů je extrakce atomů halogenů adsorbovaných na křemíku. Reakce atomárního vodíku s nimi má totiž velmi nízkou aktivační energii i při srovnání s vodíkem molekulárním. Standardně se takové povrchy zbavují adsorbátu zahřátím na vysokou teplotu, v případě halogenů dochází k desorpci při nižších pokrytích až při dosažení hranice 700 K. Ovšem vystavíme-li povrch působení atomárního vodíku, k čištění dochází už při 300 K a jeho výsledky jsou velmi dobré, přičemž rychlostní konstanty reakcí za něj zodpovědných rostou s protonovým číslem extrahovaného halogenu [20] (obrázek 1.6).



Obrázek 1.6: Relativní zastoupení halogenů na povrchu křemíku Si(100) při vystavení působení atomárního vodíku měřené Augerovou elektronovou spektroskopií. Převzato z [20]. Poznámka: Uveden je tlak molekulárního vodíku před jeho disociací.

Atomární vodík je obecně velmi reaktivní činidlo. To může být někdy i nevýhodné, manipulujeme-li s ním například v přítomnosti uhlíkových prvků, mohou vznikat organické sloučeniny, zejména metan, jak ukazuje už [21]. Zvětšujeme-li tok plynu na povrch, můžeme se dostat i do stavu, kdy jsou jeho části odprašovány [22]. Toto téma je zajímavé mimo jiné pro konstrukci tokamaku ITER, kde je navrhováno použít uhlíkové kompozity jako desky divertoru. Bombardování vodíkem (při vysokých stupních ionizace v horkém plazmatu jde již zejména o protony) je důležité studovat ze dvou důvodů. Jedním je opotřebení těchto desek a druhým je vazba H na uhlík, což v případě, že jde o vodíkový izotop tritium, přináší bezpečnostní rizika kvůli jeho radioaktivitě, nehledě na nutnost splnění bezpečnostních limitů, které upravují maximální povolené množství uložené radioaktivní látky. Na obrázku 1.7 vidíme příklady prachových zrn formovaných při vystavení uhlíkového terče argon-vodíkovému výboji generujícímu tok vodíkových atomů až 10^{24} at·m^{-2}·s^{-1} (tok argonových iontů je řádově nižší) [22]. Ve zmiňované studii bylo zjištěno, že velikost částic a efektivita odprašování závisí hlavně na teplotě substrátu. Zkoumání interakce plazmatu tokamaku se stěnou s ohledem na záchyt tritia do uhlíkových desek divertoru je záměr mého dalšího studia.



Obrázek 1.7: Základní typy částic pozorované při odprašování uhlíku pomocí argon-vodíkového výboje, panel (a) – kulové zrno, panely (b) a (c) – shluky zrn, panel (d) – zrno ve tvaru vločky. Největší podíl v odprášeném materiálu zaujímají zrna typu (a) následovaná (b)/(c). Zrna (d) jsou přítomna pouze při nižších teplotách substrátu. Převzato z [22].

2. Získávání atomárního vodíku

Základním principem při získání atomárního vodíku je disociace molekuly H_2. K tomu je potřeba jí dodat energii o velikosti (2.1) [23].

$$E_\mathrm{d} = 4{,}48 \text{ eV} = 7{,}18 \cdot 10^{-19} \text{ J}\,. \tag{2.1}$$

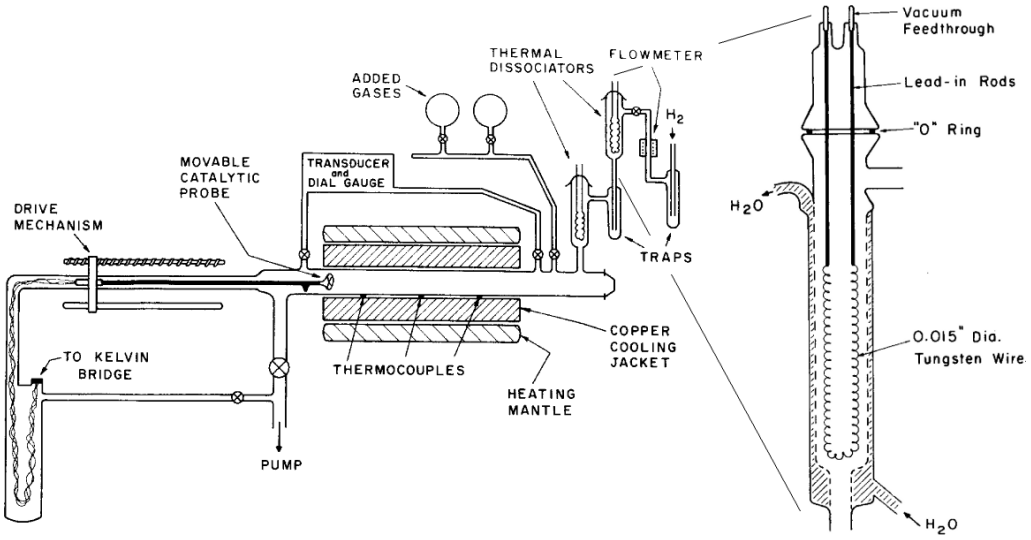
Existují různé způsoby, jak toto provést. V minulé kapitole jsme zmiňovali některé studie, které atomární vodík k získání svých výsledků potřebovaly. Věnujme se nyní tomu, jakým způsobem můžeme připravit atomární vodík pro odpovídající využití.

Každý zdroj produkuje charakteristický výstup, který budeme popisovat pomocí tří veličin. První budiž teplota svazku T, resp. energie/rychlost částic, druhou bude jejich koncentrace n resp. proud částic q_N a třetí je stupeň disociace $\alpha = \frac{N_\mathrm{H}}{N_\mathrm{celk}}$, který určuje tu poměrnou část plynu, kterou tvoří atomy H (N_x jsou počty částic).

Poněkud stranou stojí přístup zvolený v publikaci [2], protože jeho použití je specifické pro v ní uvedený experiment, měření rychlostní konstanty reakce (1.2) bylo totiž uskutečněno metodou souběžných svazků (*merged-beam*), kdy byl vodík generován přímo v proudu záporně nabitých vodíkových iontů pomocí reakce radiativního odtržení elektronu za asistence silného ultrafialového laseru. Zajímavý je způsob, jakým korigovali vzájemnou rychlost H a H^- a to ten, že photodetachment probíhal v komoře nabité na určitý plovoucí potenciál. Neutrální atomy si pak při výstupu z ní ponechaly rychlost, při které z nich byl odtržen elektron, zatímco ionty byly urychleny nebo zpomaleny podle znaménka plovoucího potenciálu. V tomto případě teplotu svazku určuje plovoucí napětí, koncentrace je daná vstupním svazkem iontů a stupeň disociace určuje účinnost photodetachmentu.

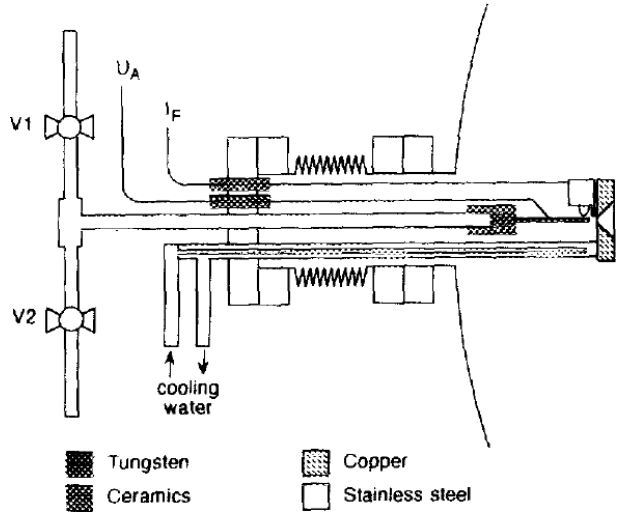
2.1 Termální rozklad

Častý způsob rozkladu vodíku je využití energie termických kmitů povrchů kovů. Nejjednodušší způsob je vložení rozžhaveného vlákna vysokotavného materiálu, nejčastěji wolframu, do cesty molekulárnímu plynu, který byl studován již Irvinem Langmuirem [24] a je využit např. v článcích [11], [12] nebo [19]. Často zmiňovaným a adaptovaným experimentálním uspořádáním je to, které navrhli v [25] a které vidíme na obrázku 2.1. V něm je kladen obzvlášť důraz na čistotu plynu, což je zajištěno dvěma stupni, ve kterých dochází k disociaci. Před každým z nich je umístěno molekulární síto chlazené kapalným dusíkem, které zachytává nečistoty. První disociátor nemá vliv přímo na svazek, nýbrž je vodíkem čištěn, aby mohl být použit v druhém stupni, čímž je dosaženo toho, že při provozu se vždy jedno vlákno připravuje, zatímco druhé pracuje a může být při případném selhání vyměněno. Plyn vystupující z takto uspořádaného zdroje je ovšem málo disociovaný, ve svazku je asi jen 1 % atomárního vodíku [25] kvůli rekombinaci na skleněných přívodních vedeních, koncentrace je závislá na vstupním tlaku H_2 a typicky se pohybuje okolo 10^{19}–10^{20} m^{-3}. Nízký stupeň ionizace se někteří další autoři [11] snaží řešit nahrazení skleněného vedení teflonovým.



Obrázek 2.1: Dvoustupňový termální zdroj atomárního vodíku (v pravé horní části aparatury). Převzato z [25].

Stejný fyzikální princip je použit u zdrojů, které pro disociaci využívají wolframovou trubičku nebo kapiláru. Na obrázku 2.2 vidíme jeden z takových zdrojů, který byl vyvinut, aby měl velkou směrovost, která je zajištěna vedením svazku skrz tenkou kapiláru o vnitřním průměru 0,6 mm, a stupeň disociace, který je zde 45 % při proudu částic $3 \cdot 10^{14}$ s^{-1} [26]. Tento přínos je ale částečně srážen tím, že teplota atomů z něj vystupujících odpovídá teplotě rozžhaveného kovu, která se může dostat až k 2050 K, kdy už tenze par wolframu je nezanedbatelně velká a další ohřívání by mohlo vést ke znečištění emitovaného svazku. Takovéto zdroje



Obrázek 2.2: Zdroj atomárního vodíku využívající horkou wolframovou kapiláru. Převzato z [26].

jsou používány především v aplikacích, kde jsou energetické atomy tolerovány nebo přímo vyžadovány,

2.2 Rozklad ve výboji

Dalším hojně využívaným způsobem je rozklad molekulárního vodíku ve výboji, který bývá typicky mikrovlnný ([9], [16] až [19]) nebo radiofrekvenční ([3], [14], [15] a [27]) a je zapálen v trubici, kterou volně protéká plyn. Popisu generování atomárního vodíku tímto způsobem se budeme věnovat podrobněji, protože zdroj na tomto principu byl studován dále v této práci.

2.2.1 Vznik atomárního vodíku

V radiofrekvenřním doutnavém výboji je typicky nízký stupeň ionizace, kdy $\frac{n_i}{n_n} = \frac{n_e}{n_n} = 10^{-5}$–$10^{-3}$ (n_i, n_e a n_n jsou koncentrace iontů, elektronů a neutrálních částic), což vede k tomu, že zatímco elektrony mají poměrně vysoké energie (2–10 eV), těžké částice mají energie přibližně termální [4]. Protože sama disociace potřebuje ke svému uskutečnění minimální energii 4,5 eV (2.1), bude atomární vodík generován především srážkami s elektrony.

Existují dvě skupiny reakcí, které mají atomární H za produkt. Jsou to reakce jedno a dvoustupňové, přičemž každá z nich má různou rychlostní konstantu k (která obecně závisí na teplotě a její uvedené hodnoty jsou převzaty z [28] pro $k_\mathrm{B}T = 2{,}2$ eV) a aktivační energii E_a. V první kategorii jsou následující:

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{e}^- , \tag{2.2}$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H}^+ + \mathrm{H} + 2\mathrm{e}^- , \tag{2.3}$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2(v=0) \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H}^- . \tag{2.4}$$

V první reakci (2.2) jde o prostou disociaci, která probíhá při dodání energie $E_\mathrm{a} = 8{,}5$ eV s rychlostní konstantou $k = 2{,}3 \cdot 10^{-16}$ m^3·s^{-1}. Reakce (2.3) je tzv. disociativní ionizace, kdy kromě rozbití molekuly H_2 dochází ještě navíc k odtržení elektronu z jednoho z atomů ($E_\mathrm{a} = 18{,}1$ eV, $k = 6{,}6 \cdot 10^{-19}$ m^3·s^{-1}). Poslední z této skupiny je reakce disociativního záchytu, kdy je do ní vstupující elektron zachycen do vodíkového iontu ($E_\mathrm{a} = 3{,}7$ eV, $k = 1{,}6 \cdot 10^{-20}$ m^3·s^{-1}, reakce probíhá s molekulami v základním vibračním stavu). Z pohledu na tyto tři rychlostní konstanty plyne, že nejvíc atomárního vodíku bude vystupovat z reakce (2.2), z níž si odnese každý atom průměrně 2,5 eV, načež se postupně srážkami se stěnami výbojky termalizuje.

Druhou kategorii tvoří reakce dvoustupňové, kdy nejprve dojde k vytvoření určitých meziproduktů, které následně v druhé reakci vytvoří atomární H.

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2^+ + \mathrm{e}^- , \tag{2.5}$$

$$\mathrm{H}_2^+ + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H}_3^+ + \mathrm{H} . \tag{2.6}$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2(v) \rightarrow \mathrm{H}_2(v+1) + \mathrm{e}^- , \tag{2.7}$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H}_2(v+1) \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H}^-/\mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{e}^- . \tag{2.8}$$

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H}^*(n) + \mathrm{e}^- , \tag{2.9}$$

$$\mathrm{H}^*(n) + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{H} + \mathrm{H} . \tag{2.10}$$

První reakce (2.5) má aktivační energii $E_\mathrm{a} = 15{,}5$ eV a rychlostní konstantu $k = 1{,}0{\cdot}10^{-17}$ m^3·s^{-1} a navazující tvorba vodíku (2.6) je rychlá, s $k = 2{,}0{\cdot}10^{-15}$ m^3·s^{-1}, tudíž většina vzniklých iontů H_2^+ rychle v plynné fázi zanikne, nicméně vznikají

pomalu, což má za důsledek, že tato reakce na vzniku H má pouze menší podíl. K vibrační excitaci (2.7) ($E_\mathrm{a} = 0{,}5$ eV, $k = 2{,}7 \cdot 10^{-15}$ m^3·s^{-1}) dochází poměrně snadno, ale spíš než k následné disociaci vybuzené molekuly dojde k její deexcitaci na stěně, takže nakonec bude vodík vznikat spíše reakcí (2.2). V poslední sérii reakcí, k elektronové excitaci ($E_\mathrm{a} = 10$ eV pro $n = 2$, $k = 2{,}3 \cdot 10^{-16}$ m^3·s^{-1}) do stavu $n = 2$ dochází poměrně často, ale její následný průběh je komplikovanější a závisí na vnějších podmínkách jako intenzita elektrického pole.

2.2.2 Zánik atomárního vodíku

Vodík ovšem ve výbojové trubici jen nevzniká. Určitá jeho část spolu opět reaguje za vzniku molekuly H_2 v rekombinační reakci typu (2.11)

$$\mathrm{H} + \mathrm{H} + M \rightarrow \mathrm{H_2} + M\,. \tag{2.11}$$

V reakci musí vystupovat třetí těleso, aby byly splněny zákony zachování energie a hybnosti. Toto těleso může být jiná částice plynu ve výbojce nebo přímo jejího materiálu, takže můžeme ztráty rozdělit na objemovou a povrchovou rekombinaci. Ke ztrátě atomů vodíku z výboje také dochází prostým průtokem plynu.

Průtok plynu bývá typicky (3–10 $\cdot 10^{-3}$ Pa·m^3·s^{-1}, což v přepočtu na částice dělá úbytek $r = 1{,}4 \cdot 10^{18}$ s^{-1} pro teplotu neutrálů $T = 500$ K.

Při ternární srážce může v prvním přiblížení asistovat buď molekula vodíku, nebo vodíkový atom. Proto počet atomů vodíku po ní zaniknuvších (2.11) za jednotku času v jednotce objemu zjistíme ze vztahu (2.12).

$$r_V = 2n_\mathrm{H}^2 n_{\mathrm{H_2}} k_{\mathrm{H_2}} + 2n_\mathrm{H}^3 k_\mathrm{H},. \tag{2.12}$$

Faktor 2 je uveden proto, že v každé reakci zaniknou dva atomy, k_x jsou příslušné rychlostní konstanty, n_x odpovídající hustoty částic. Využijeme-li naši definici α ze začátku kapitoly 2 a odhad, že $k_\mathrm{H} = 2k_{\mathrm{H_2}}$ [28], dostaneme se k výsledku

$$r_V = 2\alpha^2 \frac{p^3}{(k_\mathrm{B}T)^3}\,(1+\alpha)\,k_{\mathrm{H_2}}\,, \tag{2.13}$$

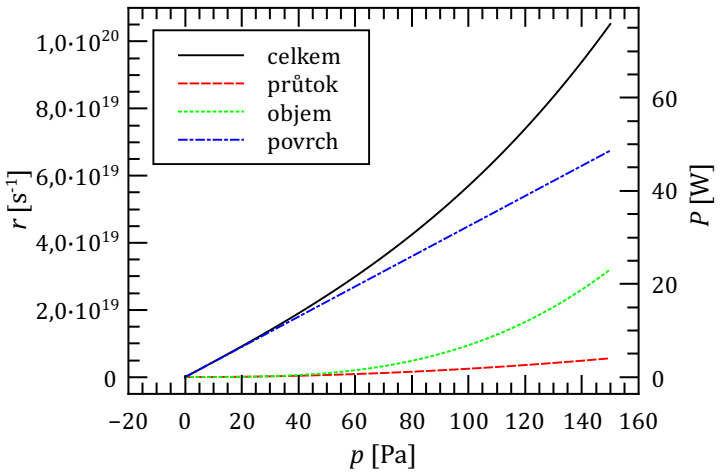
přičemž $k_{\mathrm{H_2}} = 8{,}30 \cdot 10^{-45}$ m^6·s^{-1}. Pro tlak $p = 150$ Pa a teplotu $T = 500$ K v objemu výbojky ($V = 94 \cdot 10^{-6}$ m^3) použité v této práci se touto cestou ztrácí $r = 2{,}3 \cdot 10^{19}$ atomů vodíku za sekundu. Protože r_V (2.13) závisí na třetí mocnině tlaku, bude při jeho snižování r_V rychle klesat ($p = 20$ Pa $\rightarrow r_V = 2{,}3 \cdot 10^{16}$ s^{-1}).

Posledním z kanálů ztráty H je povrchová rekombinace, u které těleso M tvoří částice materiálu výbojky. Existují dvě cesty, kterými k tomu může docházet. První je ta, že dojde k interakci dvou již adsorbovaných částic povrchovou difuzí. Není ale příliš častá [28] a většina povrchové rekombinace se odehrává tak, že dopadnuvší atom z objemu reaguje s nějakým adsorbovaným.

Rychlost povrchové rekombinace umíme určit pomocí koeficientu γ, který určuje pravděpodobnost, s jakou dopadnuvší atom z objemu na povrch do reakce vstoupí.

$$r_S = \gamma Z\,, \tag{2.14}$$

kde Z je počet částic dopadlých na jednotku plochu za jednotku času. Koeficient γ závisí především na druhu povrchu a teplotě. Pro měď a Pyrex™(sklo boritokřemičité 3,3) jeho teplotní závislost studovali v [29] a došli k závěru, že se pro Pyrex™při pokojové teplotě pohybuje okolo 10^{-2}, v [28] se odkazují na hodnoty mezi $4 \cdot 10^{-3}$ a 10^{-5}. Nižší hodnoty γ lze také dosáhnout pasivací povrchu výbojky chemickou cestou. Takovýto postup byl zvolen i v případě výbojky použité ve studovaném zdroji H [4] (vymýváním v lázních z ethanolu, methanolu a kyseliny fosforečné s průběžným proplachováním destilovanou vodou). Odhadovaná hodnota koeficientu pak je $\gamma = 10^{-4}$. V použité Pyrexové™ výbojce s vnitřní plochou $S = 191{,}6$ cm^2 je při tlaku $p = 150$ Pa rychlost úbytku částic $r_S = 6{,}8 \cdot 10^{19}$ s^{-1}.



Obrázek 2.3: Ztráty atomů ve vodíku vzniklé průtokem plynu (červená), objemovou rekombinací (zelená) a povrchovou rekombinací. Na pravé ose je zobrazen minimální výkon, který musíme dodat, abychom tyto částice znovu disociovali

Na obrázku 2.3 vidíme součet příspěvků všech tří možných kanálů. Největší podíl na těchto ztrátách má při nízkých tlacích povrchová rekombinace, ale překročíme-li hodnotu $p = 100$ Pa, začne být významná rekombinace objemová. Ztráty vzniklé odplavením atomů rostou s tlakem ve výbojce, ale pohybují se maximálně v jednotkách procent. Tyto údaje s výhodou můžeme použít při odhadu minimálního výkonu, který musíme výboji dodávat. Když předpokládáme, že každé dva atomy takto „ztracené“ vznikly z molekuly vodíku, pravděpodobně reakcí (2.2) s aktivační energií $E_\mathrm{a} = 8{,}5$ eV (k termalizaci produktů nedojde ve výboji, ale na stěně, proto nemůžeme počítat s tím, že by energie, která je v reakci navíc oproti disociační, zůstala ve výboji), vychází nám, že na každou rekombinovanou (resp. odnesenou proudem) částici potřebujeme dodat energii 4,25 eV a tak prostým vynásobením hodnoty r touto energií dostaneme odhad potřebného výkonu.

2.3 Vliv geometrie zdroje na výstupní svazek

Pro naši aplikaci chceme, aby zdroj měl efuzivní charakteristiku, tj. aby ve svazku emitovaných částic z něj ven již nedocházelo ke vzájemným srážkám a splňoval Maxwellovo rychlostní rozdělení. Mějme zdroj tvořený plynovým rezervoárem

s kruhovým otvorem o poloměru r. Potom můžeme říci, že efuzivním bude, pokud střední volná dráha plynu λ bude větší než $2r$. Analogicky, když z rezervoáru vyvedeme kapiláru poloměru r a délky l, budeme požadovat, aby proudění v ní splňovalo podmínku pro molekulární režim, tj. Knudsenovo číslo $Kn = \frac{\lambda}{2r} > 1$.

Ať už jde o kapiláru nebo o kruhový otvor, bude na ústí zdroje dopadat částicový déšť

$$Z = \frac{1}{4} n \bar{v} \,, \tag{2.15}$$

který určíme z hustoty plynu n a jeho střední rychlosti, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_\mathrm{B} T}{\pi m}}$ pokud jej bereme jako maxwellovský s teplotou T a hmotností molekul m. Toto platí při expanzi do vakua. Takto vznikne proud částic $q_N = ZS$, kde S je plocha otvoru. V případě otvoru by bylo úhlové rozdělení intenzity částic $I(\theta) = \frac{q_N}{S} \cos\theta$, kde θ je úhel od osy otvoru, nicméně v případě kapilárního vedení je to pro $\theta = 0°$ [30]

$$I(0) = \frac{q_N}{S} \frac{\pi}{W} \,, \tag{2.16}$$

kde $W = \frac{\beta}{1+\beta}$ je korekční faktor ($\beta = \frac{8r}{3l}$). Protože nás bude zajímat hlavně intenzita na ose kapiláry, vztah pro úhly $\theta > 0°$ uvádět nemusíme.

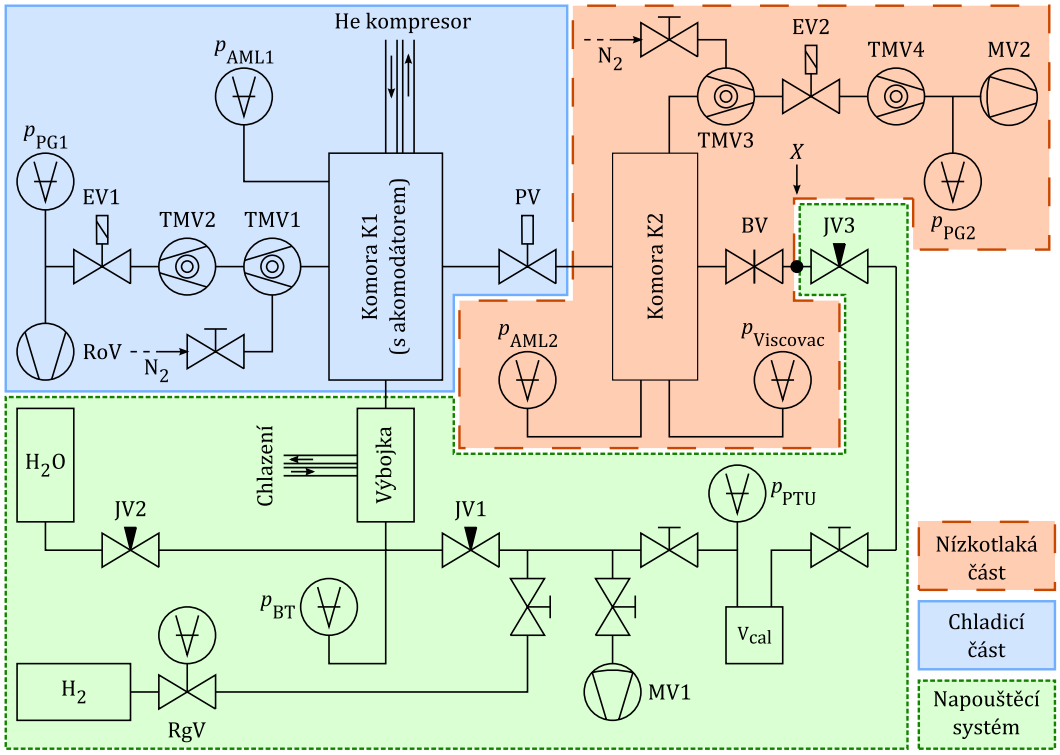
Ve zdroji, se kterým bude dále měřeno je použit chladicí kanál ve tvaru L. Až budeme tedy určovat poměr β, dosadíme za l délku části rovnoběžné s osou výstupního otvoru, protože zbytek kanálu nemá na směrovost zdroje vliv. Budeme chtít určit hustotu částic v místě ústí kanálu, což provedeme vztahem

$$n_0 = \frac{I(0)}{\bar{v}} = \frac{q_N}{\bar{v} S} \frac{\pi}{W} \,. \tag{2.17}$$

3. Měření se zdrojem chladného atomárního vodíku

3.1 Popis aparatury

Aparatura zdroje chladného atomárního vodíku je samostatný celek, který je možno připojit k nezávislým experimentům. Kromě jejího využití u 22-pólové iontové pasti se počítá s jejím zapojením k osmipólové iontové pasti s elektronovým spektrometrem. Tomu odpovídá i její struktura, kterou můžeme rozdělit do tří částí. Na obrázku 3.3 vidíme schéma vakuového zapojení s popisky, které budeme používat dále v textu. Dalším důležitým důvodem k dělení aparatury



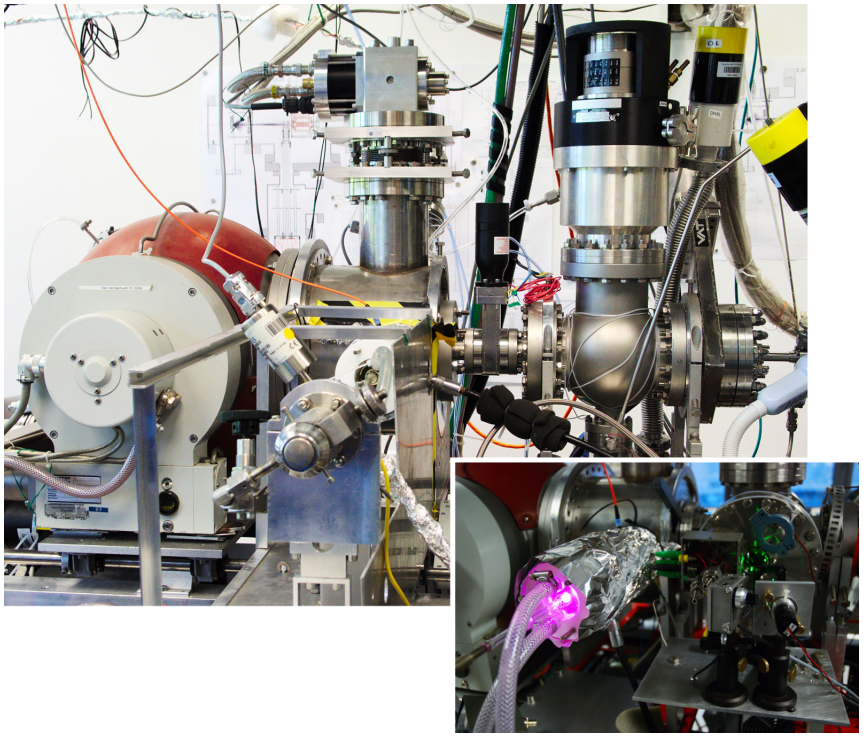
Obrázek 3.1: Vakuové schéma aparatury. Popis částí je uveden v textu.

je možnost diferenciálního čerpání. Při provozu výbojky totiž určitá část plynu uniká do komory K1. Aby bylo možné získat v místě s iontovou pastí dostatečně nízký tlak, je na cestu svazku zařazena ještě komora K2. Právě na ni je možné v bodě X navázat další vybavení pomocí standardní příruby DN100CF.

3.1.1 Uspořádání vakuové techniky

Za deskovým ventilem BV je nízkotlaká část (na obrázku 3.3 červeně, čárkovaná čára). V ní bylo původně umístěno magnetické vedení neutrálního svazku, které bylo pro svůj negativní vliv na rychlostní rozdělení atomů vyňato. Nyní komora slouží k zajištění diferenciálního čerpání a také byla využita pro kalibraci ionizačního vakuometru. Čerpání této komory je provedeno ve třech stupních,

první tvoří membránová výměva MV2 (Pfeiffer MVP 015–4, čerpací rychlost 15 l/min), na kterou navazuje turbomolekulární výměva TMV4 (Pfeiffer HiPace 10, čerpací rychlost 3 l/s pro H_2). Tlak v potrubí mezi nimi je monitorován Piraniho měrkou PG2. Před třetím stupněm, turbomolekulární výměvou s magnetickým závěsem TMV3 (Turbovac 340M, čerpací rychlost 340 l/s pro H_2), je umístěn elektromechanický ventil EV2. V této konfiguraci dosahuje aparatura mezního tlaku $p_{\mathrm{lim}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ Pa při uzavření ventilu PV (tj. oddělení od výbojky), resp. $p_{\mathrm{lim}} \approx 6 \cdot 10^{-5}$ Pa při jeho otevření. Na komoru jsou napojeny dvě měrky tlaku, ionizační vakuometr od firmy Arun Microelectronics (Bayard-Alpertovo uspořádání) a vakuometr s rotující kuličkou MKS SRG-2. V současném stavu je na bod X připojen přes jehlový ventil JV3 přívod plynu z napouštěcího systému.



Obrázek 3.2: Fotografie aparatury. Na velkém obrázku vidíme současné uspořádání, na malém je zachycena výbojka v provozu na TU Chemnitz. Autor fotografií: Štěpán Roučka

Na elektropneumatický deskový ventil PV z opačné strany navazuje chladicí část (na obrázku 3.3 modře, plná čára), jejíž hlavní součástí je komora K1, ve které je umístěna chladicí hlava napojená na kompresor s uzavřeným heliovým okruhem. Na chladicí hlavě je měděný blok s kanálkem (akomodátor), kde dochází k ochlazování proudu vodíku. K němu je přes teflonovou redukci přiložena výbojka, do níž ústí přívod plynu z napouštěcího systému. Podobně jako předchozí část je i tato čerpána trojstupňově. Prvním stupněm je zde rotační výměva RoV (Pfeiffer Duo 008 B) s Piraniho měrkou PG1, následuje oddělení elektromechanickým ventilem EV1 a dvojice turbomolekulárních výměv TMV2 (Pfeiffer TPU 240, čerpací rychlost 210 l/s) a TMV1 (Pfeiffer TPU 2200, čerpací rychlost 2800 l/s pro H_2). Na ústí výměvy TMV1 je umístěna ochranná síťka, která mírně snižuje čerpací rychlost, ale ta i tak postačuje k tomu, aby během provozu výbojky nebyl tlak v komoře vyšší než 10^{-3} Pa. Ten je měřen pomocí stejného typu

ionizačního vakuometru jako v komoře K2. Na chladicí hlavě jsou umístěna dvě diodová teplotní čidla a topné těleso napojené na externí zdroj proudu/napětí.

Napouštěcí systém, který je na obrázku 3.3 obtažen zeleně, tečkovanou čarou, se skládá ze tří zásobníků. Prvním je tlaková lahev s vodíkem připojená přes regulační ventil RgV k soustavě kohoutů a vedení (viz obr. 3.3), kterými lze plyn zavést přímo do výbojky přes jehlový ventil JV1 nebo do rezervoáru V_{cal}, který má známý objem a můžeme jej použít pro zjištění proudu plynu skrz výbojku. K tomuto prostoru je připojen tlakový převodník Swagelok PTU AC3 a je z něj vyveden ještě druhý přívod do nízkotlaké části skrz jehlový ventil JV3 pro využití při kalibraci ionizačního vakuometru. Napouštěcí systém je čerpán membránovou vývěvou MV1 (identická s MV2) a mezní tlak v něm je 10 Pa. Posledním zásobníkem je malá ampule s vodou, ze které lze připouštět vodní páru do výbojky za účelem jejího čištění. Na přívodu plynu do ní je umístěn kapacitní manometr MKS Baratron. Přívod vodíku z tlakové lahve lze odpojit a nahradit ji jiným plynem.

Součástí aparatury jsou tři chladicí okruhy. Otevřený vodní okruh je napojen velké vývěvy TMV2 a TMV1, výměník uzavřeného okruhu s destilovanou vodou, která ochlazuje výbojku, a také je napojen na kompresor, který zajišťuje třetí okruh, heliový, pro nízkoteplotní chladicí hlavu.

Nezávisle na aparatuře je v laboratoři proveden rozvod dusíku. Ten se zde využívá při odstavování vývěv z provozu a napouštění aparatury. Ústí do ní přes vývěvy TMV1 a TMV3 pomocí připouštěcích ventilů.

3.1.2 Provoz

Během uvádění systému do provozu je nutno dodržovat základní postupy spojené s prací s vysokovakuovými systémy. Pro bezpečný start aparatury je její oživování rozděleno podle komor a zavedl jsem následující postup:

Komora K1

1. Kontrola uzavření ventilů, zejména zavzdušňovacího a pneumatického, zapojení měrek schopných pracovat ve vysokých tlacích. Kontrola chlazení vývěv.
2. Spuštění rotační vývěvy RoV a otevření elektromechanického ventilu EV1.
3. Spuštění turbomolekulární vývěvy TMV2.
4. Spuštění turbomolekulární vývěvy TMV1.
5. Otevření přívodu vodíku do výbojky, nalezení pracovního bodu jehlového ventilu.
6. Spuštění chlazení výbojky.
7. Zapnutí ionizačního vakuometru.

Komora K2

1. Kontrola uzavření ventilů, zejména zavzdušňovacího a pneumatického, zapojení měrek schopných pracovat ve vysokých tlacích.

2. Spuštění membránové výměvy MV1 a otevření elektromechanického ventilu EV2.

3. Spuštění turbomolekulární výměvy TMV4.

4. Spuštění turbomolekulární výměvy TMV3.

5. Zapnutí ionizačního vakuometru, popř. vakuometru s rotující kuličkou.

Turbomolekulární výměvy v druhém stupni spouštíme, když tlak měřený měrkami PG1 a PG2 dosahuje hodnot 10 resp. 100 Pa. Ve chvíli, kdy na nich dosáhneme přibližně polovičních otáček a nepozorujeme žádné problémy, můžeme zapojit výměvy třetího stupně. Výměva s magnetickými ložisky TMV4 z bezpečnostních důvodů (viz 3.1.3) vyžaduje potvrzovací signál ze zabezpečeného síťového zdroje.

Ionizační vakuometry zapínáme přibližně po 15 minutách od startu turbomolekulárních výměv, kdy už by tlak v komorách měl odpovídat jejich měřicímu rozsahu. Je-li tlak přibližně stejný, můžeme pomocí pneumatického ventilu PV spojit obě části aparatury.

Chladicí hlavu, její ohřev a generátor radiofrekvenčního pole pro buzení výboje pak můžeme zapínat podle potřeby.

Při vypínání aparatury nejprve vypneme vakuometry, uzavřeme pneumatický a elektromechanické ventily, necháme otevřený přívod vodíku a odstavíme turbomolekulární výměvy. Pokud byla chladicí hlava v provozu, můžeme aparaturu vypojit až ve chvíli, kdy na ní naměříme teplotu vyšší než je tenze par příslušného plynu, aby při napouštění nedošlo ke kondenzaci. Pro tento účel je používán dusík, takže bezpečný bod je nad 100 K. Dusík také můžeme opatrně připouštět již během zastavování výměv, aby k tomu došlo rychleji.

3.1.3 Elektrické zapojení a bezpečnost

Jak bylo naznačeno v předchozí sekci, zdroj chladného vodíku je poměrně komplikovaný systém a může v něm dojít k různým neplánovaným skutečnostem od vypadnutí výměvy až po prasknutí výbojky a je plánován jeho dlouhodobý provoz. Klíčové části systému jsou připojeny do zabezpečeného síťového zdroje, jehož zapojení bylo mým úkolem. Zdroj má osm bezpečnostních vstupů, na které lze připojit různá zařízení. Je-li na svorkách naměřen zkrat, zařízení na něj připojené ukazuje, že je v pořádku. Všechny vstupy jsou zapojeny sériově, takže problém jednoho zařízení způsobí změnu stavu celé soustavy, tj. vypojení napájení do zdroje zapojených spotřebičů.

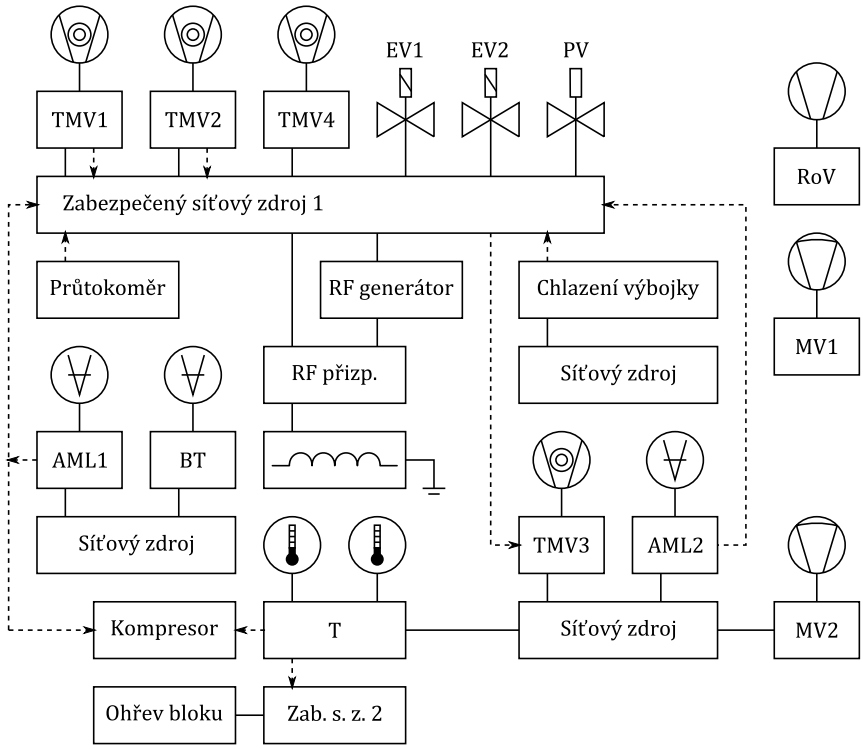
Aby celá aparatura mohla pracovat, musí být splněny tyto podmínky:

- Výměvy TMV1 a TMV2 nesmí vykazovat žádný problém.

- Tlak snímaný ionizačním vakuometrem AML1 musí být menší než horní limitní hodnota (nastavena na 0,1 Pa, analogicky AML2).

- Ve vnějším chladicím okruhu musí téct voda a chlazení výbojky musí být v pořádku.

- Pro zapojení heliového kompresoru musí být dostatečně nízký tlak v komoře K1.



Obrázek 3.3: Schéma elektrického zapojení aparatury. Plné čáry značí elektrické rozvody, čárkované zapezpečovací vodiče. Šipky naznačují, které zařízení zpracovává jisticí signál.

- Pro zapojení výměny TMV3 musí pracovat zabezpečený zdroj.

Přesné zapojení bezpečnostních obvodů vidíme na obrázku 3.3 vyznačeno čárkovanými čarami. Plnou čarou jsou zakresleny rozvody elektrické energie. Rotační výměna RoV a kompresor jsou napájeny z jiného zdroje a umístěny ve vedlejší místnosti než zbytek aparatury. Membránová výměna MV1 je zapojována podle potřeby.

Aparatura je tímto připravena na následující možnosti selhání:

- Selhání turbomolekulárních výměn TMV1 a TMV2.
- Přílišný nárůst tlaku v komorách (např. vlivem selhání předčerpávání nebo prasknutím výbojky).
- Výpadek chlazení výbojky nebo výměn.
- Překročení maximální teploty chladicího bloku (např. při selhání ohřevu) a možnému následujícímu poškození výbojky.
- Lidská chyba při zapojení chladicí hlavy v okamžiku, když by na ní mohlo dojít ke kondenzaci par.

Možné selhání pneumatického ventilu PV v důsledku poklesu tlaku v rozvodu stlačeného vzduchu je odvráceno jeho konstrukcí, při nedostatečném natlakování se sám zavře.

Je-li zabezpečovací obvod přerušen, dojde k odpojení zařízení napojených na hlídaný zdroj, čímž se izolují komory K1 a K2 mezi sebou a od prvního (K1), resp.

druhého (K2) stupně čerpání. Není-li příčinou nouzového stavu prasknutí výbojky, jsou tímto bezpečně uzavřeny. Zároveň dojde k odpojení turbomolekulárních výměv. Výměva TMV3 dostane signál k bezpečnému spuštění, sama je napojena na jiný zdroj, takže bude zpomalena. Výměvy zajišťující první stupeň čerpání jsou také napájeny z jiného zdroje a tudíž stále běží a čerpají pouze omezený objem.

Pokud dojde k výpadku neopatrnou manipulací, je potřeba vypojit elektromechanické ventily a postupovat podobně jako při zapínání aparatury.

3.1.4 Získávání dat

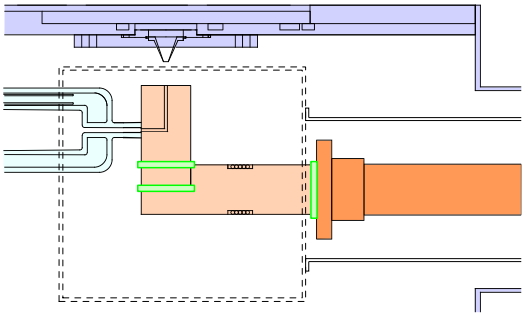
Pro získávání dat z experimentu jsou řidící a monitorovací elektroniky měřicích přístrojů připojeny do počítače. Většina z nich má vyveden analogový výstup, který je stíněnými kabely přiveden do AD převodníku National Instruments NI-6009. Tyto jsou použity dva, jeden pro čtení z kapacitní měrky MKS Baratron (BT), tlakového převodníku PTU Swagelok (PTU) a prvního z ionizačních vakuometrů (AML1) přes ovladač AML PGC2. Druhý kontrolér PGC2 (AML2) je čten přes jiný převodník stejného typu, teplotní čidlo je snímáno elektronikou Lake Shore LS218, která má digitální výstup. Digitálně je rovněž připojen vakuometr s rotující kuličkou MKS SRG2 (Viscovac™). V prostředí LabView 2011 byl sestaven monitorovací program, který všechny tyto hodnoty čte a ukládá, naleznete jej na CD v příloze 4.1 i s popisem funkcí a ovládání.

3.2 Modifikace zdroje

Ještě před touto prací byla provedena následující úprava. V komoře K2 byly před začítkem řešení této práce umístěny dva hexapólové magnety, které umožňovaly fokusaci neutrálního svazku [29]. Za zvýšení koncentrace částic na jeho ose jsme ovšem museli akceptovat to, že měnily rozdělení rychlostí částic v něm. Při průchodu magnety je svazek zaostřován, avšak v závislosti na energii atomů, což vede k porušení Maxwellova rozdělení. Protože se při měření snažíme navodit co nejpřirozenější podmínky, tato nevýhoda převážila a magnety tedy byly odebrány.

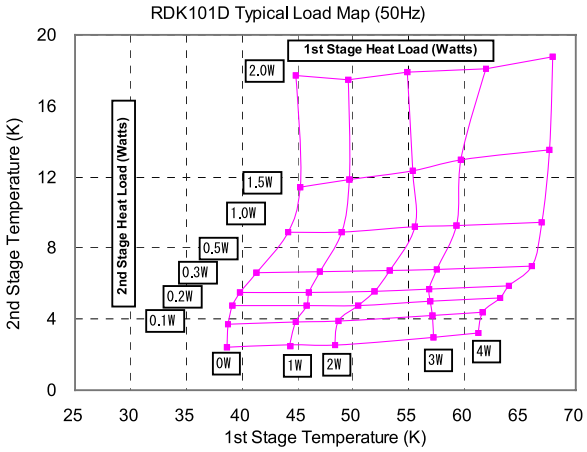
První z modifikací, kterou jsem na aparatuře zdroje provedl, byla montáž pneumatického ventilu PV mezi komory nízkotlaké a chladicí části. V původním uspořádání na tomto místě byl otočný deskový ventil, který neumožňoval automatické uzavření v případě havárie, což je teď vyřešeno přes zabezpečený síťový zdroj, jak je popsáno v předchozí kapitole. V rámci tohoto úkonu byl v laboratoři zařízen rozvod stlačeného vzduchu z centrálního kompresoru.

Zaměřme se nyní na komoru K2, ve které je umístěna chladicí hlava, která ja napojena na heliový kompresor a skládá se ze dvou tepelných stupňů, na kterých lze nastavit různá teplota, na prvním vyšší, typicky desítky kelvinů, na druhém nižší, typicky jednotky kelvinů. Použitý typ je Sumitomo SRDK-101 [31] a na obrázku 3.5 vidíme výkon, který je pro chlazení na určitých teplotách prvního a druhého stupně k dispozici. Na obrázku 3.4 vidíme současný stav uchycení chladicího bloku. Na horní straně je stěna vakuové nádoby, přičemž plyn prochází zleva výbojkou a pokračuje nahoru skrz otvor ve stěně (výbojka by ve skutečnosti byla umístěna kolmo na stránku, pro názornost je o 90° otočena. Zprava vidíme chladicí hlavu, na jejíž první stupeň (tenké čáry ve tvaru L) přiléhá tepelný štít (čárkovaná oblast), jehož teplota bývá nastavena na 50 K. Uvnitř tohoto pláště je



Obrázek 3.4: Uchycení chladicího bloku, současný stav. Vyznačené oblasti jsou rozebiratelná rozhraní.

veden druhý stupeň ($T_{\min} = 4$ K), na nějž je připevněn chladicí blok. V obrázku jsou zeleně znázorněna místa, ve kterých je držák rozebiratelný.



Obrázek 3.5: Dostupný chladicí výkon chladicí hlavy pro nastavení teploty na prvním a druhém stupni. Převzato z [31].

Z tohoto nákresu jsou vidět dvě místa, na kterých má tento stav rezervy. Při takovémto uspořádání je zbytečné jedno tepelné rozhraní a také, že při zchlazení dochází vlivem tepelného smršťování k posunu ústí chladicího kanálu vůči otvoru ve stěně komory, což pro měď znamená rozdíl 1,25 mm na 30 cm. Oba problémy bude možné vyřešit novým uchycením popsaným v následující kapitole.

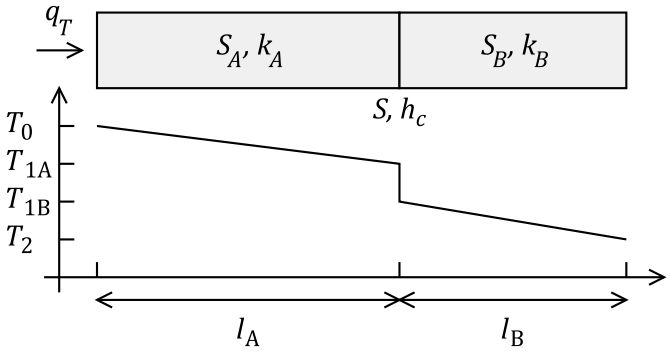
3.2.1 Úprava uchycení chladicího bloku

Na stěně komory je umístěna už od výroby přivařena obruč s předvrtanými otvory pro šrouby M3. Tuto skutečnost můžeme při návrhu využít, protože nám dává místo, ke kterému můžeme připevnit konstrukci nesoucí chladicí blok. Je potřeba zajistit, aby spoj mezi stěnou nádoby a nízkoteplotní částí měl nízkou tepelnou vodivost, což bude provedeno pomocí safírových kuliček vložených mezi protilehlé válcové otvory. Safír má sice velkou tepelnou vodivost, ale kontaktní plocha bude velmi malá. Tyto spoje budou z každé strany akomodátoru dva, mezi úchyt dotýkající se teplé stěny komory a studený (4 K) chladicí blok bude podobně jako ve stávajícím uspořádání vložen tepelný štít (50 K) pro zmenšení radiativního ohřevu.

Takto ale budeme muset na přenos tepla z bloku na chladicí hlavu využít pružný prvek, přičemž vhodným se jeví měděné pletené lano, které bude připevněno k boční stěně akomodátoru naproti výbojce a potom vyvedeno k chladicí hlavě. Na obou těchto místech lze spoje velmi dobře utáhnout, tudíž jejich tepelná vodivost bude srovnatelná se spojem měděných bloků. Limitujícím prvkem v tomto případě bude průřez lanka. Uvážíme-li, že pro rozdíl teplot $T_0 - T_2$ na koncích dvou spojených tepelných vodičů A a B kterými prochází tepelný tok q_T (jako na obrázku 3.6) je dán vztahem

$$q_\mathrm{T} = \frac{T_0 - T_2}{\frac{l_A}{k_A S_A} + \frac{1}{h_c S} + \frac{l_B}{k_B S_B}}\,, \tag{3.1}$$

kam za l_x, S_x a k_x dosazujeme délku, průřez a tepelnou vodivost jednotlivých vodičů, S a h_c jsou plocha, resp. tepelná vodivost rozhraní, můžeme odhadnout, jakou teplotu můžeme dovést při odvedení maximálního výkonu, který může chladicí hlava pro naše nastavení teplot na svých stupních (4 a 50 K) poskytnout, což odpovídá $q_T = 0{,}1$ W. Uvažujeme-li, že v případě pevného spojení akomodátoru



Obrázek 3.6: K výpočtu spádu teploty na rozhraní.

s chladicí hlavou jsou délky jednotlivých částí 1 cm (platforma chladicí hlavy), 10 cm (první část držáku), 2 cm (druhá část držáku) a 2 cm (akomodátor) a průřez je po celou soustavu konstantní roven 4 cm^2, tepelná vodivost mědi[1] je 330 W·m^{-1}·K^{-1} a tepelná vodivost rozhraní je 10 kW·K^{-1}, dospějeme k výsledku 4,2 K. Odebereme-li jeden tepelný přechod a nahradíme prostřední dvě části měděným lankem o délce 15 cm a udaném průřezu, které na akomodátor a chladicí hlavu doléhá plochou 1 cm^2, odhad teploty se mírně zhorší na 5,4 K. Tato hodnota je nejvíc ovlivněna průřezem lanka, byl-li by dvojnásobný, teplota by klesla na 4,8 K.

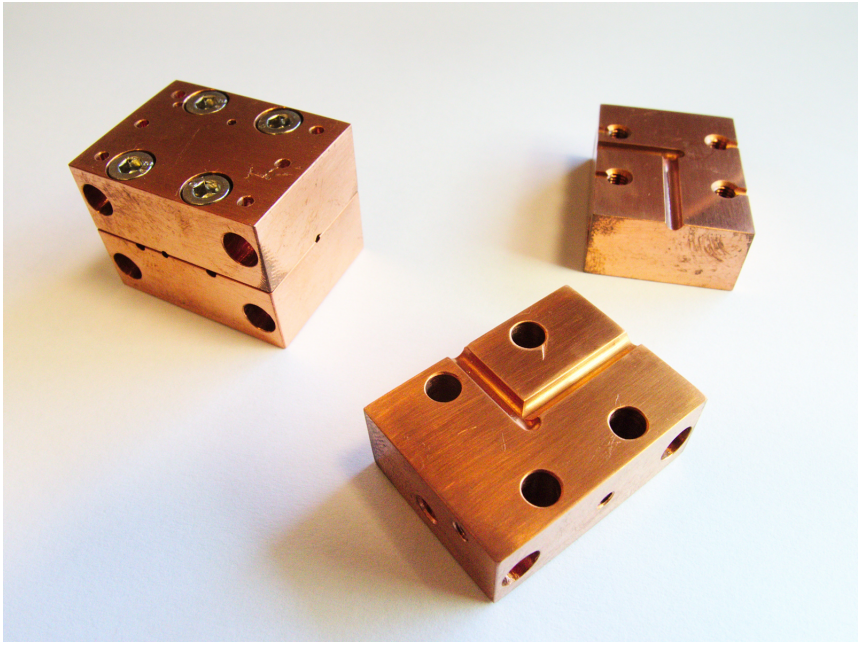
Změnou v uchycení sice dostaneme vyšší minimální dosažitelnou teplotu, ale existuje ještě jedna možnost, jak ji vylepšit a to je snížení přenosu tepla zářením. Při návrhu tohoto zdroje byl celkový výkon odváděný z akomodátoru odhadnut na 0,3 W [4], z čehož radiativní ztráty tvořily 0,18 W. Tím se změní odhad teplot na 8,6 resp. 10,4 K, protože chladicí hlava musí mít teplotu 8 K, aby byl uchlazen všechen výkon. Vezmeme-li v úvahu, že radiační tepelný přenos se řídí Stefan-Boltzmannovým zákonem

$$j = \varepsilon \sigma T^4\,, \tag{3.2}$$

[1]Tepelná vodivost mědi se poměrně výrazně zvyšuje právě ve zkoumané teplotní oblasti, ale pro horní odhad to zanedbáme.

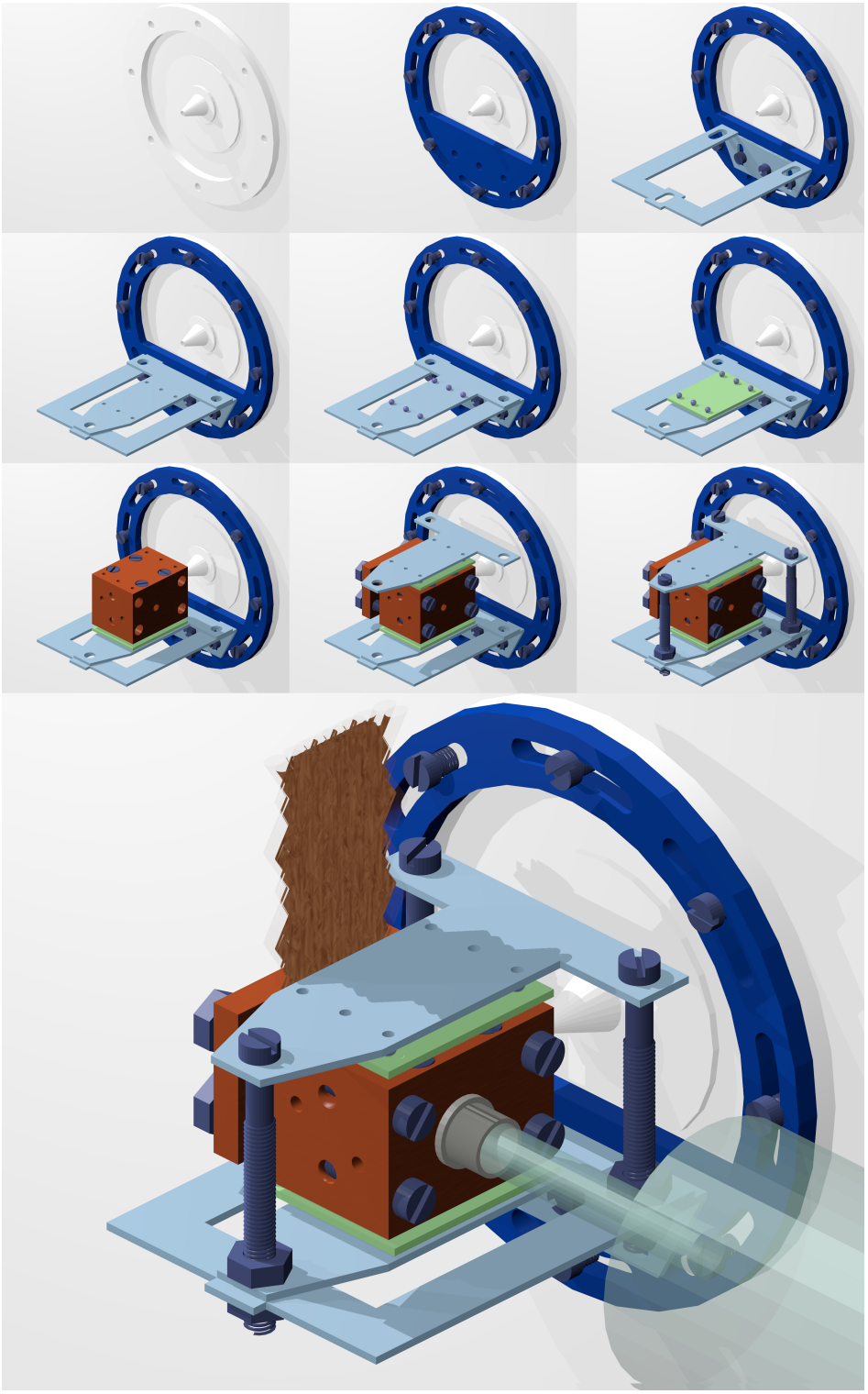
kde tok záření j spočteme ze Stefan-Boltzmannovy konstanty σ, teploty tělesa T a jeho emisivity ϵ, máme prostor ke zlepšování právě ve změně posledního parametru. Pro nijak neupravovanou měď, ze které jsou dosavadní díly, je její hodnota 0,22, ovšem pro vyleštěnou se sníží až k 0,03. Změní-li se proporcionálně i přenos tepla, podaří se nám akomodátor ochladit až na 6,1 K. Vyrobené součástky tedy necháme vyleštit.

Na základě těchto závěrů a konkrétního uspořádání oblasti chladicí hlavy byly navrhnuty 4 části, ze kterých se bude skládat nový držák akomodátoru. Zároveň byl navržen nový akomodátor a byly vyrobeny 3 kusy s různým průměrem chladicího kanálu (1, 1,5 a 2 mm). Schématické nákresy nových přídržných prvků a výkresy pro výrobu akomodátoru jsou na obrázcích 4.1 až 4.4 v přílohách na konci práce. Fotografii akomodátorů najdete v obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Fotografie vyrobených akomodátorů, průměry 1 a 2 mm. Autor fotografií: Štěpán Roučka

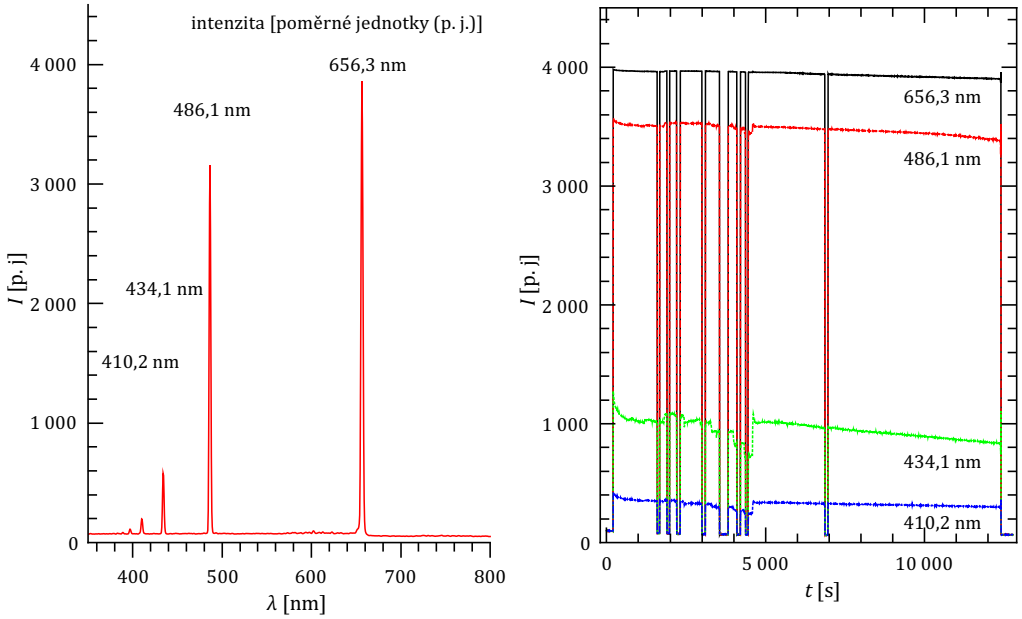
Na obrázku 3.8 vidíme postup při kompletaci držáku, který je pro názornost mírně zjednodušený, protože v něm není znázorněno připojení akomodátoru na chladicí hlavu a realizace tepelného štítu připojeného k jejímu prvnímu stupni. Štít totiž bude konstruován až při montáži akomodátoru do komory, protože se očekává, že některé detaily ve vnitřní konstrukci (jako je zapojení ohřívacích vodičů a vyvedení tepelných senzorů) nebyly zdokumentovány. V obrázcích je nahrazen zelenou deskou, ve skutečnosti bude obepínat celý akomodátor a přívodní měděné lano (jeho vyvedení je naznačeno na posledním z obrázků v 3.8) a bude k němu připevněno předchlazení obepínající ústí výbojky (tento díl bude zachován ze stávající aparatury).



Obrázek 3.8: Postup montáže akomodátoru, zleva nahoře: Stěna komory K1. Přídržná deska. Spodní část držáku. Dolní úchyt. Safírové kuličky. Náznak tepelného štítu 1. Akomodátor. Tepelný štít 2 a horní úchyt. Sepnutí úchytu. Přiložení ústí výbojové trubice, naznačení směru měděného lana.

3.3 Výbojka

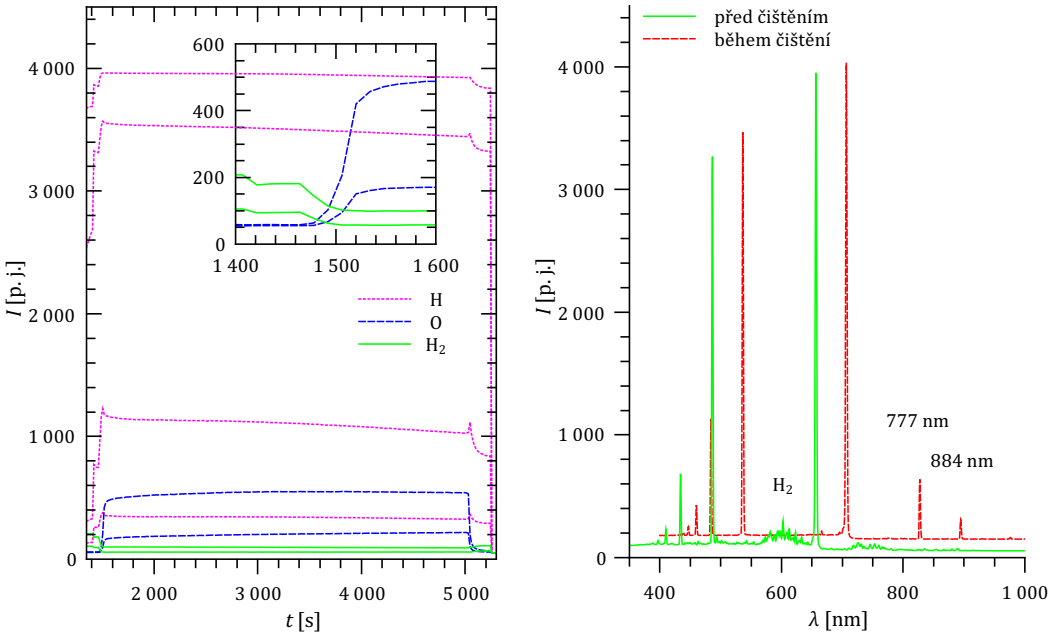
Pro získání atomárního vodíku je použita výbojka z Pyrexu™, ve které je zapalován radiofrekvenční výboj na frekvenci 27,12 MHz. Rezonátor tvoří jednostranně uzeměná cívka se 17 závity stíněná měděným pláštěm. Typický výkon, použitý k disociaci molekul, je 30 W. Výboj bývá dlouhou dobu stabilní, výbojka vydrží řádově dny v provozu, aniž by došlo ke změnám charakteristiky výboje. Toho je dosaženo jednak pečlivým čištěním skleněné trubice a také stabilním chlazením pomocí dvouokruhového chlazení s uzavřeným oběhem destilované vody. Typické spektrum získané při jedné sadě měření vidíme na obr. 3.9 jakožto i časový průběh intenzity charakteristických maxim Balmerovy série vodíku, kterou při experimentu pozorujeme.



Obrázek 3.9: Vlevo: typický průběh spektrálních intenzit stabilního výboje; vpravo: spektrální intenzity v závislosti na čase, během měření byl výboj vypínán (skokové změny), nebo byl měněn jeho budicí výkon (pozvolné změny) a postupně se snižoval průtok plynu skrz výbojku (celkový pokles).

Dojde-li ke kontaminaci výbojky, změnu nejprve pozorujeme na spektru, kde dojde ke změně relativních intenzit jednotlivých čar, následně se změní i jeho vizuální charakteristiky. Ve spektru se následně objeví dva pásy, které odpovídají vibračním přechodům v molekule vodíku ([33], příloha 4). Prodlevy mezi těmito změnami lze s výhodou využít k ozdravení výbojky, kdy se do výboje k vodíku přidá malé množství vodní páry (většinou používáno 6 Pa H_2O na 30 Pa H_2). Voda ve výboji disociuje a vzniklý kyslík má příznivý vliv na normalizaci výboje. Přesný mechanismus kontaminace a dekontaminace není znám, ale předpokládá se, že nečistoty ve výbojce způsobí nedostatečný rozklad vodíku a nadbytečný kyslík s nimi reaguje a produkty této reakce jsou následně odplaveny, nebo že během dekontaminace kyslík adsorbuje na stěnách a při provozu výboj stabilizuje. Druhou možnost ovšem nepodporuje to, že za normálního provozu nevidíme žádné spektrální čáry kyslíku, takže jestli má nějaký vliv, jde pouze o interakci na povrchu.

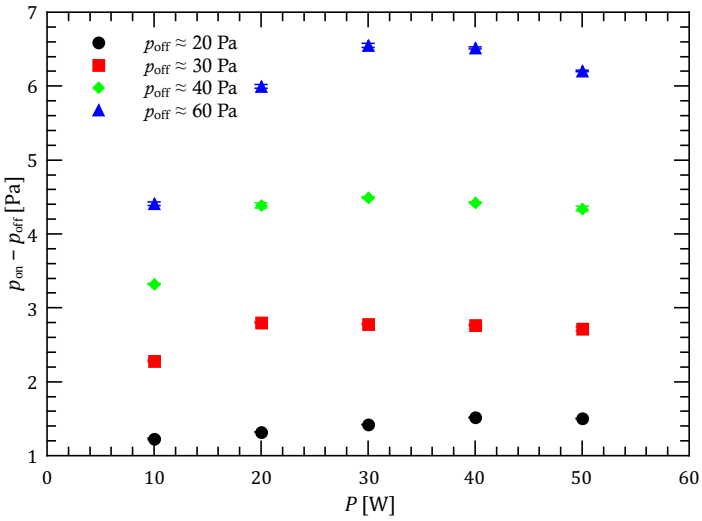
Na obrázku 3.10 vidíme průběh dekontaminace výbojky probíhající při 30 W vstupního výkonu. Na levém panelu je zachycen průběh intenzity spektrálních čar atomárního vodíku (nachová tečkovaná čára), ke kterým se na dobu čištění přidá kyslík (777 a 884 nm, modrá čárkovaná čára). Pokles intenzity pásového spektra je znázorněn pomocí výběru vlnových délek 602 a 726 nm, které jsou z pásů nejsilnější (zelená plná čára). Okamžik přidání vodní páry je v ukázán v detailu. V pravém panelu je srovnání spektra těsně před čištěním výboje s tím, které bylo naměřeno během něj. Spektrum naměřené během čištění výboje je pro názornost posunuto o 100 nm doprava ve vlnových délkách a 50 bodů poměrných jednotek v intenzitách. Selže-li tato metoda čištění, je potřeba výbojku ze zdroje



Obrázek 3.10: Vlevo: Průběh intenzity spektrálních čar během čištění výbojky, ve výřezu vidíme okamžik přidání vodních par do výboje; vpravo: srovnání spektra výboje před a během čištění – okolo 600 nm je vidět vyhasnutí spektra molekuly H_2, na vlnových délkách 777 a 884 nm vidíme spektrální čáry kyslíku (čárkované spektrum je posunuto).

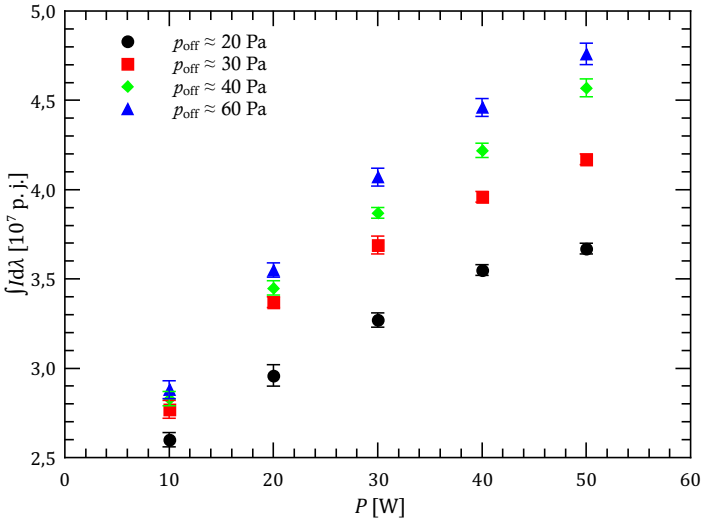
vyjmout a provést očistu chemickou cestou a repasivaci jejího povrchu (viz 2.2.2).

Bylo prozkoumáno chování výboje při různých tlacích a tocích vodíku. Předpokládá se, že výkon, který používáme k udržení výboje, je dostatečný na to, aby rozložil všechny molekuly vodíku (viz graf 2.3). Tento rozklad se projeví na zvýšení tlaku měřeného v ústí napouštěcího systému do výbojové trubice. V tomto místě už nejsou rozloženy všechny molekuly H_2, protože zde výboj už nehoří, pročež se sem dostane jen nějaká poměrná část z těch, které v něm vzniknou. Tento poměr závisí na geometrickém uspořádání systému a parciálním tlaku atomů H. Bude-li tedy tlak pro různé výkony stejný, znamená to, že jsme dosáhli maximálního stupně rozkladu. Srovnání rozdílu tlaků při různých výkonech byl jeden ze způsobů, kterým jsme dostatečnost výkonu studovali a jehož výsledky vidíme v grafu na obrázku 3.11. Bylo provedeno několik měření pro různá nastavení počátečního tlaku ve výbojce. Zdálo by se, že pro malé tlaky se chová výboj v opačném smyslu, než by se očekávalo, ale to je dáno tím, že v tomto režimu je



Obrázek 3.11: Závislost rozdílů tlaku ve výbojce při vypnutém a zapnutém výboji pro různá nastavení tlaku vodíku na výkonu dodávaného výboji.

výboj citlivější na čistotu plynu a trubice, která nebyla kontrolována. Pro vyšší tlaky je však vidět, že rozdíly mezi zapnutým a vypnutým výbojem již od určitého mezního výkonu, který leží mezi 10 a 30 W podle hodnoty průtoku plynu, se blíží konstantě (mírný pokles u nejvyššího toku je dán tím, že počáteční hodnota p_{off} nebyla vždy stejná, což bylo dáno kolísavým výstupem z tlakové lahve). Tento výsledek souhlasí s odhadem, který jsme provedli dříve (viz obrázek 2.3). Během tohoto měření byla také zaznamenávána spektra výboje. Na obrázku 3.12 vidíme, jak se mění celkový světelný tok zachycený detektorem spektrometru.



Obrázek 3.12: Závislost celkového světelného toku zachyceného detektorem pro různá nastavení tlaku vodíku na výkonu dodávaného do výboje.

3.4 Určení hustoty svazku v místě pasti

Cílem této části bude zjistit koncentraci částic svazku v oblasti pasti. K jejímu určení potřebujeme znát proud částic q_N z akomodátoru v místě jeho ústí a stupeň disociace svazku α. Jakmile totiž určíme tyto hodnoty, můžeme koncentraci v místě reakce určit podle vztahu pro efuzivní zdroje z [34]:

$$n(x) = \frac{n_0}{2}\left(1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + r^2}}\right), \tag{3.3}$$

kde x je pozice místa na ose otvoru, n_0 hustota částic v emitujícím otvoru ($x = 0$) a r je poloměr otvoru. Hustotu částic (atomárního vodíku) umíme určit z naměřeného pV-proudu plynu q_{pV} (molekulárního vodíku) ze zásobníku skrz výbojku s akomodátorem pomocí konverzního vztahu vycházejícího ze stavové rovnice ideálního plynu, uvážíme-li zavedený stupeň disociace α z části 2, jako

$$q_N = \frac{\alpha}{k_\mathrm{B}T} q_{pV}\,. \tag{3.4}$$

čímž dostaneme q_N v částicích/s. T je v tomto případě teplota svazku, resp. akomodátoru, protože předpokládáme úplné srovnání teplot během průchodu skrz něj. Z proudu částic q_N na ose pak přepočteme jejich počáteční hodnotu následujícím vztahem vycházejícím z (2.17), kde vystupuje směrový korekční faktor závislý na poloměru kanálu r a jeho délce l:

$$n_0 = \frac{\pi q_N}{\bar{v} S}\left(1 + \frac{3l}{8r}\right) \tag{3.5}$$

Střední rychlost plynu známe z kinetické teorie plynů ($\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_\mathrm{B}T}{\pi m_\mathrm{H}}}$). Dohromady tedy hustota částic n_H ve svazku atomárního vodíku v místě pasti $x = D$ bude

$$n_\mathrm{H} = n(D) = q_{pV}\frac{\alpha}{2r^2}\sqrt{\frac{\pi m_\mathrm{H}}{8(k_\mathrm{B}T)^3}}\left(1 + \frac{3l}{8r}\right)\left(1 - \frac{D}{\sqrt{D^2 + r^2}}\right). \tag{3.6}$$

Konstanty k_B (Boltzmannova) a m_H (hmotnost vodíku), které vystupují v této rovnici, známe, stejně tak jako geometrické rozměry akomodátoru a vzdálenost pasti od jeho ústí. Všechny parametry až na q_{pV}, α a T jsou v rámci jednoho měření konstantní a můžeme je sloučit do konstanty akomodátoru $K_\mathrm{acc} = 2{,}30 \cdot 10^{21}$ s·Pa^{-1}·m^{-6} pro $r = 1$ mm, $l = 1{,}5$ cm a $D = 60$ cm (tato vzdálenost je také proměnlivá), což jsou parametry stávajícího uspořádání. Zjednodušeně rovnici (3.6) můžeme přepsat na

$$n_\mathrm{H} = q_{pV}\alpha T^{-\frac{2}{3}} K_\mathrm{acc}\,. \tag{3.7}$$

Zbývá jen určit hodnotu q_{pV}. Aparatura je uspořádána tak, že před výbojkou je umístěn rezervoár, do kterého lze napustit určité množství plynu (viz 3.4.1) o tlaku p_PTU a jeho vypouštění poté sledovat. Když poté budeme sledovat vypouštění tohoto objemu, vypouštěný proud určíme jako

$$q_{pV} = \frac{\mathrm{d}p_\mathrm{PTU}}{\mathrm{d}t} V\,, \tag{3.8}$$

kde V je objem rezervoáru. Za předpokladu, že z něj plyn neuniká jinudy než povolenou cestou skrz výbojku, ze zákonu zachování počtu částic plyne, že tento

proud je roven proudu ven z akomodátoru, který výše hledáme. Při provozu zdroje při měření chemické kinetiky je ovšem nutné udržet hodnotu tlaku p_{PTU}, tudíž i tento proud konstantní, aby i hustota částic v místě reakce byla zachována a nelze jej tedy měřit přímo.

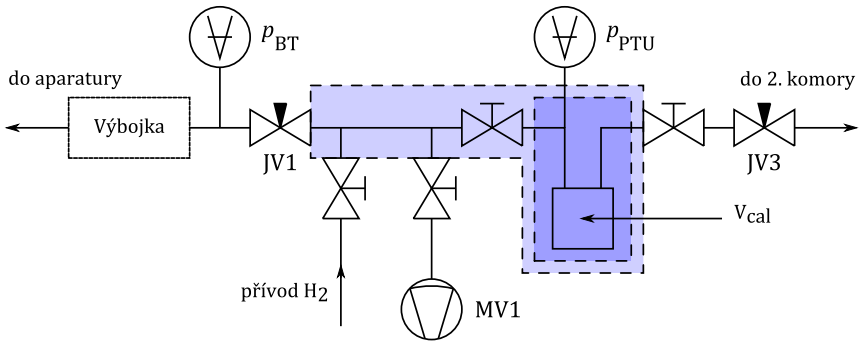
Pro určení proudu q_{pV} byl určen následující postup. Pro různé teploty bude proměřena jeho časová závislost a z ní potom určena vodivost ústí výbojky s akomodátorem, která se od ostrého provozu geometricky nijak neliší. Proud pak určíme ze vztahu

$$q_{pV} = C\,(p_1 - p_2) = C p_{\mathrm{BT}}\,, \tag{3.9}$$

který dává do souvislosti tlak p_1 před zkoumaným prvkem s vodivostí C s tlakem p_2 za ním. Protože tlak p_2 je oproti tlaku p_1 zanedbatelný, vztah můžeme zjednodušit a přepsat pomocí tlaku ve výbojce p_{BT}. Protože v našem případě podstatně měníme teplotu, musíme najít závislost $C(T)$.

3.4.1 Kalibrace vypouštěného objemu

Ke zjištění koncentrace částic ve svazku potřebujeme znát jejich průtok skrz soustavu výbojka-akomodátor, který budeme určovat z poklesu tlaku v určité uzavřené části systému. Abychom potom mohli správně vyhodnotit jeho velikost, potřebujeme znát objem V této uzavřené části. Víme, jaký objem ($V_{\mathrm{cal}} = 0{,}129$ l, [4]) má rezervoár plynu a bezprostředně přiléhající vedení (viz obrázek 3.13), nicméně během měření dochází k expanzi do okolního prostoru až k jehlovému ventilu na obrázku vlevo. Celkový objem byl zjištěn porovnáním tlaku v uza-



Obrázek 3.13: Nákres oblasti připouštěcího systému

vřeném rezervoáru a tlaku naměřeném po expanzi do evakuovaného prostoru vedení před jehlovým ventilem podle stavové rovnice ideálního plynu (jako médium byl použit vodík). V kalibrované oblasti byl několikrát nastaven tlak přibližně 180 kPa, přičemž oblast, do které byl plyn expandoval, byla evakuována membránovou vývěvou na 50 Pa. Ze statistického zpracování několika měření vyplynula hodnota poměru objemů $\frac{V}{V_{\mathrm{cal}}} = 1{,}0906 \pm 0{,}0003$, což odpovídá tomu, že $V = (0{,}14069 \pm 0{,}00004)$ l. Odchylku měření V_{cal} v [4] neuvádí, budeme pracovat s hodnotou $V = 0{,}141$ l.

3.4.2 Určení vodivosti chladicího kanálu

Během předchozího využití zdroje chladného vodíku byla výbojka provozována na tlaku $p_{\mathrm{BT}} \approx 20$ Pa. Pokud uvážíme, že teplota plynu v ní je $T \approx 300$ K

(při vypnutém výboji, při zapnutém více), je střední volná dráha molekul rovna $\lambda = 4{,}7$ mm. Protože průměr otvoru v ústí výbojky je $d_1 = 3$ mm a průměr kanálu v akomodátoru $d_2 = 2$ mm, je režim proudění plynu v tomto případě molekulární, protože Knudsenovo číslo $Kn = \frac{\lambda}{d} > 1$. Protože při stejném tlaku a vyšší teplotě střední volná dráha roste ($\lambda = \frac{kT}{4\sqrt{2}p\sigma}$), můžeme tvrdit, že je molekulární režim zachován.

Při vyšších tlacích se ovšem střední volná dráha nepřímo úměrně zmenšuje a molekulární režim se postupně mění v přechodový k viskóznímu proudění. Klesá-li hodnota tlaku v kanálu lineárně, mění se stejným způsobem i velikost střední volné dráhy a v akomodátoru bude existovat místo, kde bude $Kn = 1$. Měli bychom tedy od určitého tlaku pozorovat, že vodivost chladicího kanálu nebude konstantní, ale začne lineárně s tlakem růst.

Měření probíhala tak, že v rezervoáru jsem nastavil tlak $p_{\mathrm{PTU}} \approx 140$ kPa pomocí přívodu z tlakové lahve. Následně byla nastavena hodnota tlaku měřeného ve výbojce p_{BT} pomocí jehlového ventilu, čímž jsem nastavil počáteční hodnotu proudu plynu do výbojky na přibližně 100 Pa. Poté byl uzavřen ventil k přívodu do tlakové nádoby a rezervoár jsem nechal po dobu přibližně 200 s vypouštět. Takto byla provedena tři měření pro různé hodnoty výkonu budícího výboj (0, 30 a 60 W). Mezi změnami výkonu byl vždy tlak p_{PTU} nastaven na původní. Po této trojici měření bylo změněno nastavení tlakového ventilu na nižší proud plynu do výbojky. Tato, resp. podobná měření proběhla pro teploty akomodátoru $T =$ (40, 75, 100, 150, 220 a 300) K.

Pro určení proudu q_{pV} budeme potřebovat znát časovou změnu tlaku p_{PTU} (viz (3.8)). Budeme předpokládat, že vypouštění má exponenciální charakteristiku, tedy, že

$$p_{\mathrm{PTU}}(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{T}\right) + p_{\mathrm{offset}}\,, \tag{3.10}$$

z čehož dostáváme hodnotu časové derivace v čase t rovnu

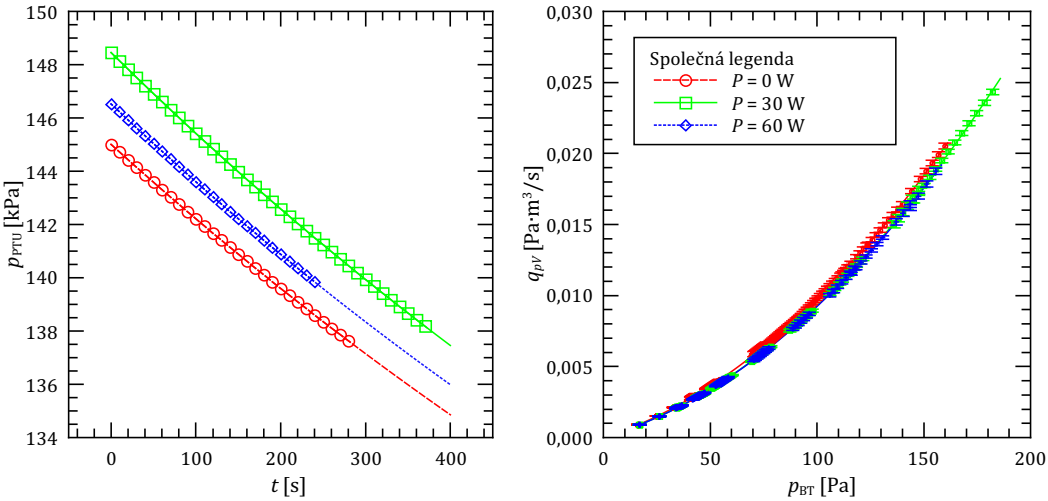
$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{PTU}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T}p_0 \exp\left(-\frac{t}{T}\right) = \frac{1}{T}\left(p_{\mathrm{offset}} - p_{\mathrm{PTU}}(t)\right)\,. \tag{3.11}$$

Do rovnice (3.11) za $p_{\mathrm{PTU}}(t)$ dosadíme hodnotu tlaku v rezervoáru v čase t a za p_{offset}, resp. T hodnoty mezního tlaku, resp. časové konstanty vypouštění, které zjistíme proložením naměřených dat funkcí (3.10). Proud q_{pV} pak určíme dosazením vztahu (3.11) do rovnice (3.8), čímž dospějeme k výsledku

$$q_{pV} = \frac{1}{T}\left(p_{\mathrm{offset}} - p_{\mathrm{PTU}}(t)\right)V\,. \tag{3.12}$$

Je-li nastaven nízký proud plynu, může být prokládání exponencielou zatíženo velkou chybou. V takovém případě používáme lineární pokles a časovou derivaci, potažmo q_{pV} určujeme analogicky.

Na obrázku 3.14 vidíme ukázku jednoho měření při $T = 75$ K. Při prvním napuštění rezervoáru byla nastavena hodnota tlaku ve výbojce na hodnotu $p_{\mathrm{BT}} = 56$ Pa, průběhy tlaku v kalibrovaném objemu vidíme na levém panelu (nastavení tlaku na počáteční hodnotu je přibližné a nehraje roli v dalším zpracování). Tyto závislosti byly proloženy vztahem (3.10) a pomocí zjištěných konstant byla vypočtena hodnota proudu q_{pV} vztahem (3.12). Výsledky proložení lze nalézt v tabulce 3.1. Srovnáme-li chybu, s jakou zjišťujeme p_0 a p_{offset}, je vidět, že je



Obrázek 3.14: Měření při 75 K. Levý panel: měření vypouštění rezervoáru vodíku pro počáteční tlak ve výbojce $p_{\mathrm{BT}} = 56$ Pa
Pravý panel: Výsledek po přiřazení vypočtené hodnoty q_{pV} k odpovídajícímu tlaku ve výbojce (zobrazen každý 10. bod)

lepší volba do dalšího výpočtu používat právě hodnotu p_{offset}, protože naměřenou hodnotu p_{PTU} známe s přesností asi 0,4 ‰ [4]. Díky tomu mohu určit hodnotu q_{pV} s odchylkou 0,7 až 1 %.

Tabulka 3.1: Měření při 75 K, konstanty pro prokládanou závislost (3.10)

P [W]	p_0 [kPa]	p_{offset} [kPa]	T [s]
0	$44{,}1 \pm 0{,}2$	$101 \pm 0{,}2$	1527 ± 9
30	$46{,}4 \pm 0{,}1$	$102{,}1 \pm 0{,}1$	1477 ± 4
60	$42{,}3 \pm 0{,}3$	$104{,}2 \pm 0{,}3$	1400 ± 10

Jak je vidět z grafu na obrázku 3.14, pro tlaky vyšší než 50 Pa již není splněna podmínka o molekulárním proudění plynu a vodivost kanálu začne záviset na tlaku. Proto již nemůžeme použít vztah (3.9), ale musíme přikročit k nahrazení lineární závislosti kvadratickou. Budeme stále uvažovat, že dochází k expanzi do absolutního vakua.

$$q_{pV} = Dp_{\mathrm{BT}}^2 + Cp_{\mathrm{BT}} = C_p(p_{\mathrm{BT}})p_{\mathrm{BT}}\,, \tag{3.13}$$

přičemž konstanty D, C a q_0 budeme určovat prokládáním této závislosti naměřenými daty. V tabulce 3.2 vidíme výsledky pro různé teploty v závislosti na hodnotě výkonu budícího výboj.

Jak je z údajů v tabulce vidět, umíme poměrně přesně určit, jaká je charakteristika vodivosti chladicího kanálu. Z tlaku ve výbojce pak dokážeme odečíst hodnotu proudu q_{pV} a získat tak údaj, který nám umožní určit hustotu částic v atomárním svazku, pokud platí, že q_{pV} nezávisí na tom, jestli je výbojce aktivní výboj nebo ne. Na obrázku 3.15 vpravo vidíme okamžik, kdy dojde k zapálení

Tabulka 3.2: Měření vodivosti, konstanty pro prokládanou závislost (3.13). Ve sloupci $p_{\max}$ je uveden maximální tlak, při kterém má výpočet vodivosti tímto vztahem smysl.

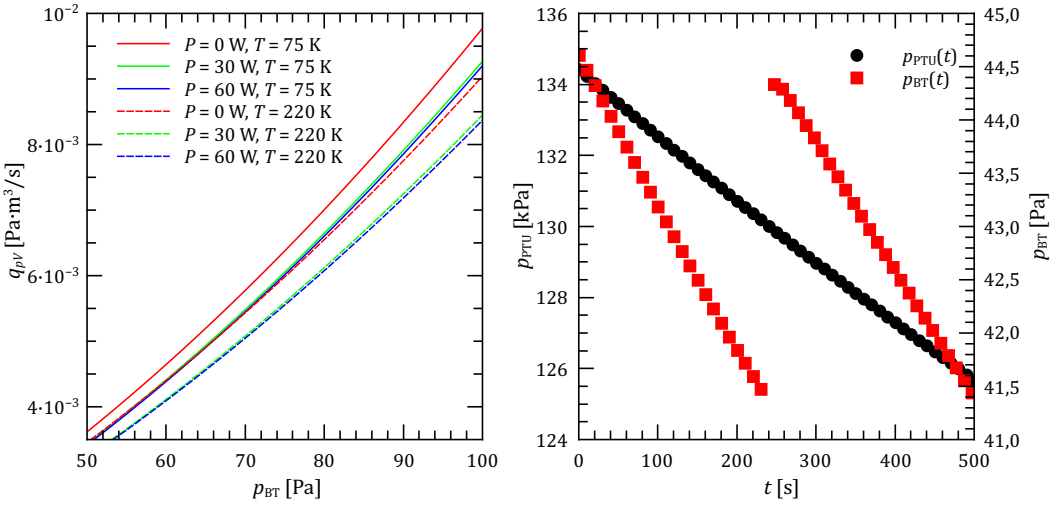
T [K]	P [W]	D [10^{-8} m^3·Pa^{-1}·s^{-1})]	C [10^{-6} m^3·s^{-1}]	$p_{\max}$ [Pa]
40	0	$0{,}9 \pm 0{,}9$	$76{,}3 \pm 0{,}3$	50
40	30	$7{,}2 \pm 0{,}1$	$71{,}68 \pm 0{,}05$	50
40	60	$6{,}4 \pm 0{,}3$	$72{,}23 \pm 0{,}08$	50
75	0	$50{,}74 \pm 0{,}05$	$46{,}98 \pm 0{,}02$	170
75	30	$47{,}86 \pm 0{,}05$	$44{,}82 \pm 0{,}03$	170
75	60	$47{,}33 \pm 0{,}05$	$44{,}69 \pm 0{,}02$	170
100	0	$49{,}25 \pm 0{,}04$	$46{,}52 \pm 0{,}02$	120
100	30	$45{,}38 \pm 0{,}07$	$44{,}37 \pm 0{,}04$	120
100	60	$43{,}91 \pm 0{,}08$	$44{,}64 \pm 0{,}04$	120
150	0	$49{,}92 \pm 0{,}06$	$44{,}2 \pm 0{,}03$	120
150	30	$49{,}95 \pm 0{,}05$	$38{,}64 \pm 0{,}04$	120
150	60	$50{,}41 \pm 0{,}1$	$37{,}53 \pm 0{,}09$	120
220	0	$42{,}57 \pm 0{,}09$	$47{,}84 \pm 0{,}03$	100
220	30	$39{,}84 \pm 0{,}1$	$44{,}68 \pm 0{,}05$	100
220	60	$38{,}68 \pm 0{,}11$	$44{,}98 \pm 0{,}05$	100
300	0	38 ± 9	35 ± 4	50
300	30	25 ± 1	$37{,}7 \pm 0{,}7$	50
300	60	22 ± 5	37 ± 2	50

výboje. Zatímco tlak ve výbojce představovaný černými body skokově vzroste, pokles tlaku v rezervoáru si zachová svůj exponenciální charakter. Je to dáno především tím, že zatímco v rezervoáru měříme tlak v řádu 10^5 Pa, rozdíl mezi tlaky při aktivním a vypnutém výboji je v jednotkách Pa, tudíž změna proudu, který je určen rozdílem těchto tlaků, je pod naší rozlišovací úrovní.

3.4.3 Stupeň disociace svazku

Tato charakteristika se na studované aparatuře obvykle měří pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru, kdy sledujeme poměr signálů příslušejících molekulárnímu vodíku při vypnutí a zapnutí výboje. K tomuto úkonu ovšem musíme použít i sousední aparaturu s předřazeným ionizátorem. To vzhledem k souběžnému experimentu běžícímu na ní nebylo možné a proto byla zvolena následující metoda, která by mohla nést minimálně poměrné výsledky.

Při sledování stupně disociace svazku v závislosti na teplotě využijeme toho, že vodivost chladicího kanálu závisí na druhu plynu protékajícím skrz něj. Z literatury [4], [29] víme, že rekombinace na povrchu mědi závisí na teplotě a tudíž na ní bude záviset i poměr molekulárního k atomárnímu vodíku, čímž se změní i vodivost chladicího kanálu. Abychom se vyhnuli závislosti na viskozitě plynu, budeme uvažovat pouze molekulární režim, který v našem akomodátoru nastává pod tlakem $p = 50$ Pa, kdy je vodivost kanálu lineární. Vytvoříme-li závislost jejího poměru, kterou změříme při zapáleném výboji, s vodivostí, kterou kanál má při výboji vypnutém, měli bychom dostat křivku, která odpovídá průběhu



Obrázek 3.15: Levý panel: srovnání závislosti toku q_{pV} při dvou teplotách (75 K, plné čáry a 220 K, čárkované čáry).
Pravý panel: změna tlaku ve výbojce při zapnutí výboje za konstantního proudu ze zásobníku. Vidíme, že skoková změna tlaku ve výbojce způsobená zapálením výboje nemá na rychlost vypouštění podstatný vliv.

stupně disociace svazku. Toto srovnání pro budicí výkon výboje 60 W vidíme na obrázku 3.16. Teplotní závislost je proložena křivkou s předpisem

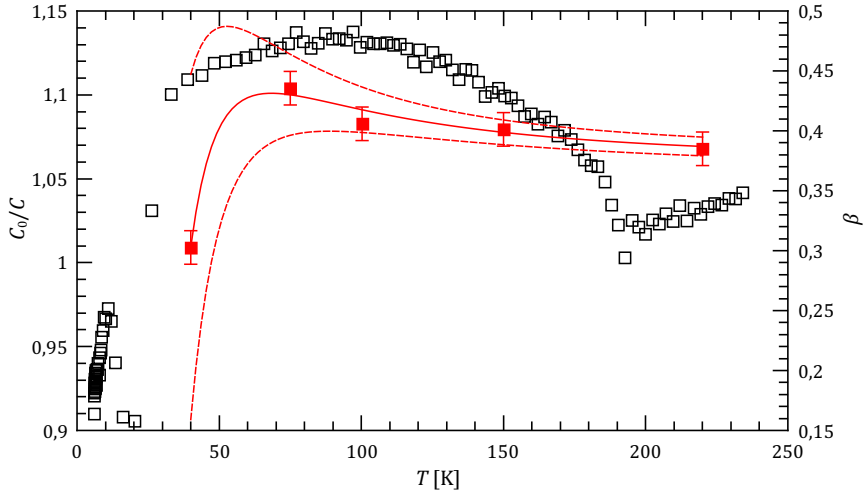
$$\frac{C_0(T)}{C(T)} = aT^{-2} - bT^{-3} + c\,, \tag{3.14}$$

přičemž koeficienty byly určeny jako $a = (600 \pm 100)$ K^2 , $b = (26000 \pm 5000)$ K^3 a $c = 1{,}060 \pm 0{,}005$. Čárkovanými čarami je vyznačena oblast odpovídající vzdálenosti o velikosti jedné směrodatné odchylky od proložené křivky. Vyznačené body odpovídají stupni ionizace měřeném s tímto akomodátorem pomocí hmotnostní spektrometrie.

Dále byl proveden pokus změřit, jaký vliv má na stupeň disociace velikost proudu q_{pV}, pomocí změny tlaku v nízkotlaké komoře K2. Bohužel kvůli nepříznivé charakteristice vývěv čerpajících tuto část (zvláště proto, že vodík má nízký kompresní poměr), způsobující vysoké hodnoty signálu na pozadí a hlavně jeho pomalé změny, toto měření nepřineslo užitečné závěry. Jeho vedlejším produktem byla ale kalibrace ionizačního vakuometru pomocí přesné měrky s rotující kuličkou, kterou uvedeme dále.

3.5 Kalibrace ionizačního vakuometru

Pro měření tlaku v obou komorách zdroje jako i v jiných UHV aplikacích v laboratoři se používá ionizační vakuometr. Instalované měrky jsou Bayard-Alpertova typu, které se skládají ze tří elektrod. První je horké vlákno, které emituje elektrony, druhá je kladně nabitá mřížka obklopující třetí elektrodu, zvanou kolektor. Vlákno bývá umístěno vně mřížky, kolektor na její ose. Emitované elektrony jsou



Obrázek 3.16: Teplotní závislost poměru vodivosti kanálu s vypnutým a zapnutým výbojem C_0/C pro molekulární proudění v chladicím kanálu. Čerchované čáry naznačují oblast ve vzdálenosti jedné směrodatné odchylky od proložené křivky. Černé čtverce ukazují skutečný stupeň disociace $\beta = 1 - \frac{I_{\mathrm{on}}}{I_{\mathrm{off}}}$ měřený pomocí hmotnostní spektrometrie (I je intenzita signálu odpovídajícího molekule H_2), data poskytl Štěpán Roučka.

přitahovány ke mřížce a odpuzovány od kolektoru. Po své dráze mohou kolidovat s atomy zbytkového plynu, které ionizují. Ty potom dopadají na kolektor a tlak určujeme ze znalosti proudu, který takto vytvoří, podle vztahu

$$p_{\mathrm{ion}} = \frac{I_{\mathrm{ion}}}{S I_{\mathrm{em}}}, \tag{3.15}$$

kde I_{ion} je kolektorový proud, I_{em} je emisní proud a S je citlivost vakuometru pro určitý druh plynu. Z tohoto vztahu je jasné, že jedno nastavení není univerzální a kalibrace je tedy na místě. Pro orientaci při měření je v laboratoři používána hodnota $S = 0{,}19\ \mathrm{Pa}^{-1}$. Z ovládací elektroniky lze číst digitálně hodnotu tlaku, nebo analogově napětí, které odpovídá kolektorovému proudu (pro použitý systém platí, že $I_{\mathrm{ion}} = 10^{0{,}25 \cdot U\,[\mathrm{V}]-13}\ [\mathrm{A}]$). Při kalibraci budeme zjišťovat vztah mezi tlakem čteným z ionizačního vakuometru pomocí analogového výstupu a tlakem zjištěným pomocí absolutní měrky, kterou bude vakuometr s rotující kuličkou. Budeme hledat vztah ve tvaru

$$p = A p_{\mathrm{ion}}\,. \tag{3.16}$$

Jako A označme kalibrační konstantu, která dává do souvislosti přednastavenou hodnotu citlivosti S s její skutečnou velikostí, p je skutečný tlak.

Vakuometr s rotující kuličkou je zařízení, které pro zjištění tlaku (resp. koncentrace částic) využívá přenosu impulzu mezi zbytkovým plynem a kuličkou. Ta je uchycena pomocí magnetického pole volně v prostoru spojeném se stejnou částí vakuového systému jako kalibrovaná měrka. Zařízení MKS SRG-2 *Viscovac*™, které k tomuto účelu používáme, může spolehlivě pracovat jen v případě, je-li osa snímací hlavy svislá. Za tímto účelem byly jsem sestavil držáky, jejichž pomocí lze při instalaci osu korigovat a dosáhnout tak optimálních výsledků. Nákresy pro výrobu a popis naleznete v příloze 4.6.

Měření v tomto typu vakuometru se provádí pomocí srovnání změny velikosti úhlové rychlosti mezi dvěma časovými intervaly. Tlak, který z tohoto měření zjistíme, můžeme zapsat pomocí vztahu [32].

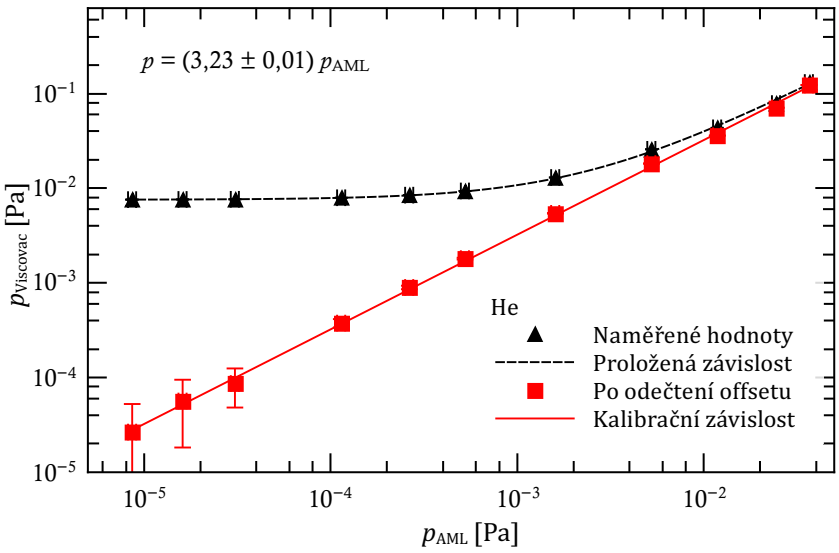
$$p = \frac{1}{\delta}\frac{r\rho\pi\bar{v}}{10} \cdot \frac{T_n - T_{n-1}}{T_n T_{n-1}} - p_{\text{offset}} \,, \tag{3.17}$$

kde r je poloměr kuličky, ρ její hustota, δ je koeficient tření mezi kuličkou a plynem, $\bar{v}$ je střední rychlost molekul plynu, T_i jsou měřené doby odpovídající vykonání určitého počtu otáček a p_{offset} je zbytková hodnota tlaku. Velikost p, kterou takto určíme, je v tomto případě přesná na 5 platných cifer [32].

Zbytkový tlak p_{offset} se pohybuje v řádu 10^{-3} Pa, pročež se při měření vyšších tlaků neprojevuje, ale představuje dolní limit pro přímé měření. Nicméně, srovnáme-li data naměřená pomocí tohoto a kalibrovaného vakuometru, můžeme tuto zbytkovou hodnotu určit a stanovit korelaci mezi naměřenou a skutečnou hodnotou tlaku. Budeme mezi nimi hledat vztah ve tvaru

$$p_{\text{Viscovac}} = A p_{\text{AML}} + p_{\text{offset}} \,, \tag{3.18}$$

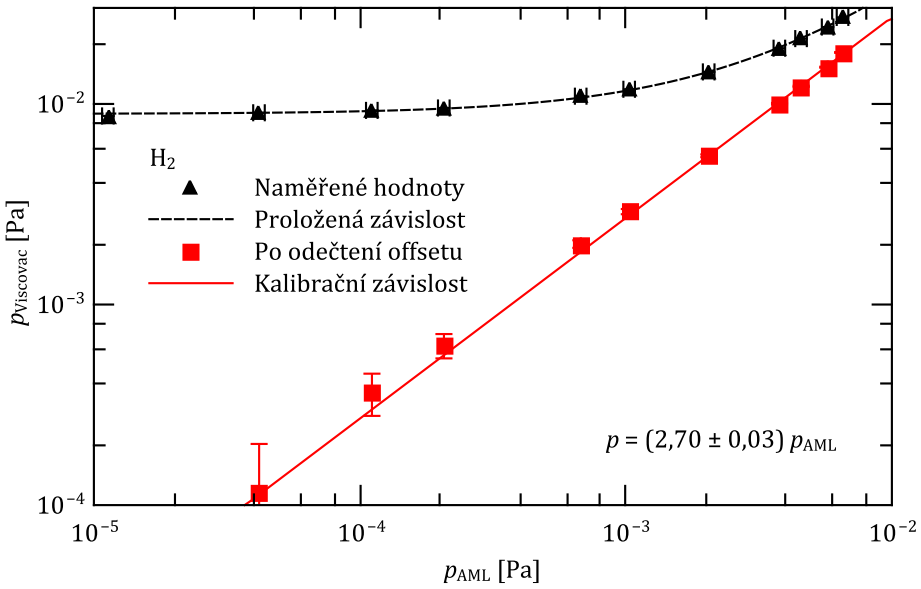
přičemž p_{AML} je tlak měřený ionizačním vakuometrem, p_{Viscovac} měří vakuometr s rotující kuličkou (označení jsou z praktických důvodů odvozena od názvů měřicích přístrojů, viz nákres aparatury na obrázku 3.3). A je dříve zmíněná kalibrační konstanta.



Obrázek 3.17: Kalibrace pro helium

Byla provedena dvě měření s různými druhy plynu, vodíkem a heliem. Do komory s měrkami byl pomocí jehlového ventilu zaveden studovaný plyn, který byl postupně připouštěn do systému a tím se měnily hodnoty tlaku. Byly stanoveny kalibračních závislosti podle rovnice (3.16) na

$$p = (2{,}70 \pm 0{,}03) p_{\text{AML}} \tag{3.19}$$



Obrázek 3.18: Kalibrace pro vodík

pro měření s vodíkem, což dává skutečnou hodnotu citlivosti $(7{,}04 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-2}$ Pa^{-1}, resp.

$$p = (3{,}23 \pm 0{,}01) p_{\mathrm{AML}} \tag{3.20}$$

v případě, kdy zbytkovou atmosféru tvoří helium. Citlivost je v tomto případě $(5{,}88 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$ Pa^{-1}. Na obrázcích 3.17 a 3.18 vidíme průběhy kalibračních přímek (v logaritmickém měřítku) spolu s naměřenými hodnotami.

3.6 Diskuse výsledků

Modifikace aparatury

Motivací, proč způsob uchycení chladicího bloku měnit, bylo zejména zajistit stabilitu svazku v prostoru. Tuto podmínku navržený postup splňuje. Je jasné, že změna způsobu odvodu tepla z akomodátoru bude méně účinná, protože pružné prvky nedisponují takovým průřezem jako má současný měděný blok, ale minimalizováním radiačních ztrát můžeme dosáhnout uspokojivých výsledků. Ukázalo-li by se nakonec, že odhady, které jsme v této sekci provedli, byly podhodnocené, můžeme vyrobené akomodátory použít i ve stávajícím uspořádání.

Měření vlastností zdroje

Prvním z provedených měření byla charakterizace výboje a jeho studium v závislosti na průtoku skrz něj a dodávaném výkonu. Zaměřili jsme se na rozpoznání spektrálních čar, přičemž kromě očekávané Balmerovy série vodíku byly identifikovány v tomto experimentu dosud nepopsané pásy v oblasti okolo 600 nm jako vibrační spektrum molekuly H_2, které pozorujeme při znečištěném výboji. Jinak se výbojka chovala podle očekávání, která jsme uvedli v 2.2.2 a to, že existuje mezní výkon, který musíme výboji dodat, aby došlo k maximální disociaci molekul vodíku. Měření pro nízké tlaky ve výbojce má sice tento výkon zdánlivě

větší než by mělo mít (s klesajícím tlakem ve výboji by měl klesat), ale tento fakt je dán tím, že jsou-li ve výbojce byť drobné nečistoty, výboj je nedokonalý právě při tomto oboru tlaků. Bohužel zatím nebylo vysvětleno, co tyto nečistoty tvoří, tudíž se musí výboj spektrometricky sledovat a v pravidelných intervalech výbojka čistit.

Dále bylo přikročeno k měření proudu částic skrz výbojku s akomodátorem pomocí vodivosti chladicího kanálu. V rámci jednotlivých teplotních iterací se ji podařilo určit poměrně přesně a bylo ukázáno, že podle očekávání dochází ke změně molekulárního proudění na přechodové k viskóznímu. Pouze u teplot 300 a 40 K byla změřena jen molekulární část proudění. Během měření bylo zjištěno, že není třeba vypouštět rezervoár o kalibrovaném objemu kontinuálně, ale stačí proměřit několik oddělených úseků. Nicméně tato metoda je velmi citlivá na úniky plynu např. nedotaženým ventilem po cestě, tudíž lidskou chybu. V očekávané teplotní oblasti nejvyššího stupně disociace mezi 75 a 150 K ovšem byla vodivost proměřena i do vyšších tlaků. Zajistíme-li pak zvýšením výkonu dodávaného výboji maximální stupeň disociace v něm, můžeme např. pro 75 K z rovnice (3.7) a závislosti $q_{pV}(p_{\mathrm{BT}})$ tvrdit, že při změně tlaku p_{BT} z 20 Pa na 120 Pa, změní se q_{pV} z $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ Pa·m^3·s^{-1} na $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ Pa·m^3·s^{-1} (více než desetinásobek), čímž se proporcionálně změní i n_{H} v oblasti pasti. I kdyby α tak při této změně kleslo na polovinu, stále zaznamenáme pětinásobný nárůst koncentrace, což by byl úspěch.

Nahlédneme-li k měření stupně disociace svazku, zvláště pak na obrázek 3.16, zjistíme, že korelace mezi jeho hodnotou naměřenou srovnáváním molekulárních vodivostí chladicího kanálu existuje. Není ale bohužel dostatečně jasná na to, abychom z ní dokázali určit přesnou hodnotu α.

Během provozu nebylo možné korigovat výšku chladicího bloku, ovšem vzhledem k rozměrům použitého chladicího kanálu ($r = 1$ mm) a výbojky ($r = 1{,}5$ mm) nevadí, že se ústí výbojové trubice vzhledem k ústí kanálu posune, protože i takto budou jejich celé plochy překryté i při výchylce o 1 mm, která odpovídá teplotnímu smrštění mědi při intervalu teplot 200 K, pokud na začátku nastavíme protilehlé otvory tak, aby pohyb vzniklý teplotním smršťováním tuto vlastnost kompenzoval. Toto nastavení bylo provedeno před úpravami aparatury a dále již nemohlo být měněno.

4. Závěr

V první části práce jsme se věnovali přehledu možností, ke kterým lze použít zdroj chladného atomárního vodíku. Zvlášť ve studiu astrofyzikálně relevantních chemických reakcí se nachází otevřené problémy, které je možné s touto aparaturou studovat. Nahradíme-li v nich navíc vodík deuteriem, získáme další možnosti. Je dobré zmínit, že uspořádání systému s přiměřenými úpravami umožňuje využití zdroje H u více nezávislých experimentů.

Dále jsme se věnovali úpravám aparatury zdroje. Bylo zrevidováno elektrické zapojení a vytvořeny postupy k bezpečnému dlouhodobému provozu systému. Následně byly provedeny úpravy na vakuovém systému zdroje a to výměna ventilu mezi chladicí a nízkotlakou komorou za automaticky uzaviratelný, čímž se zvýšila celková bezpečnost při provozu a možné havárii.

Pozornost byla věnována i vnitřnímu uspořádání chladicích prvků. Byl navržen způsob, jakým lze stabilizovat polohu ústí chladicího kanálu vůči stěně aparatury a tím zabránit nuceným korekčním odstávkám v jejím provozu. Tyto změny by neměly mít příliš negativní dopad na nejnižší dosažitelné teploty. Na základě předloženého návrhu byly vyrobeny tři nové akomodátory s různým průměrem kanálu, které se dají umístit nejen do připravovaného úchytu, ale také do toho současného.

Ze spektra výboje používaného k disociaci vodíku bylo zjištěno, že při znečištění výbojky způsobeném např. delší odstávkou jsou ve spektru viditelné čáry molekulárního vodíku, což může být klíčem pro pochopení dějů při destabilizaci výboje.

Posledním úkonem bylo měření vlastností svazku H vystupujícího ze zdroje. Pro různé teploty chladicího bloku (T = (40, 75, 100, 150, 220 a 300) K) byla zjištěna závislost proudu plynu q_{pV} na tlaku ve výbojové trubici. Bylo zjištěno, že za předpokladu dobré disociace plynu ve výboji, kterou můžeme zajistit dostatečným výkonem generátoru radiofrekvenčního pole, můžeme dosáhnout vyšších hustot atomárního vodíku v místě pasti. Také byl prozkoumán stupeň disociace svazku a srovnán s výsledky pořízenými jinou metodou, přičemž obě závislosti vykazují stejné trendy.

Bohužel jsem se z časově synchronizačních důvodů neúčastnil experimentu měření reakce $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$, jehož výsledky byly publikovány v [3], ale navíc oproti plánu byl při pokusu o zjištění stupně disociace svazku kalibrován ionizační vakuometr v jedné z komor zdroje.

Zdroj chladného atomárního vodíku je nyní připraven na další experiment, ve kterém se budeme zabývat studiem reakce $D^- + H \rightarrow HD + e^-$ v širším rozsahu teplot.

Seznam použité literatury

[1] Čížek, M. et al. *Nuclear dynamics of the H_2^- collision complex beyond the local approximation: associative detachment and dissociative attachment to rotationally and vibrationally excited molecules.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 31, 1998, 2571-2583

[2] Bruhns, H. et al. *Absolute energy-resolved measurements of the $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$ associative detachment reaction using a merged-beam apparatus.* Physical Review A, 82, 2010, 042708

[3] Gerlich, D., Jusko, P., Roučka, Š., Zymak, I., Plašil, R., Glosík, J. *Ion trap studies of $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$ between 10 and 135 K.* The Astrophysical Journal, 749, 2012, 22

[4] Borodi, Gheorghe. *On the combination of a low energy hydrogen atom beam with a cold multipole ion trap.* Technischen Universität Chemnitz, 2008

[5] Abel, Tom, Anninos, Peter, Zhang, Yu, Norman, Michael L. *Modelling primordial gas in numerical cosmology.* New Astronomy 2, 1997, 181-207

[6] Smith, David *The ion chemistry of interstellar clouds.* Chemical Reviews 92, 1992, 1473-1485

[7] Abel, Tom, Bryan, Greg L., Norman, Michael L. *The formation of the first star in the universe.* Science 295, 2002, 93

[8] Glover, S. C., Savin, D. W., Jappsen, A.-K. *Cosmological implications of the uncertainity in H^- destruction rate coefficients.* The Astrophysical Journal 640, 2006, 553–568

[9] Schmeltekopf, A. L. et al. *Laboratory measurement of the rate constant for $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$.* The Astrophysical Journal, 118, 1967, L155

[10] Fehsenfeld, F. C. et al. *Thermal energy reactions of negative ions with H atoms in the gas phase.* J. Chem. Phys. 58, 1973, 5841

[11] Martinez, D. et al. *Experimental determination of the rate constant for the associative detachment reaction $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$ at 300 K.* The Astrophysical Journal, 705, 2009, L172-L175

[12] Barckholtz, C., Snow, T. P., Bierbaum, V. M. *Reactions of C_n^- and C_nH^- with atomic and molecular hydrogen.* The Astrophysical Journal, 547, 2001, L171

[13] Tulej, M. et al. *Electronic spectra of the carbon chain anions $C_{2n-1}H^-$ ($n = 5 - 8$) in the gas phase.* J. Phys. Chem A, 103, 1999, 9712

[14] Plašil, R., Mehner, T., Dohnal, P., Kotrík, T., Glosík, J., Gerlich, D. *Reactions of cold trapped CH^+ ions with slow H atoms.* The Astrophysical Journal, 737, 2011, 60

[15] Gerlich, D., Borodi, G., Luca, A., Mogo, C., Smith, M. A. *Reactions between cold CH_n^+ and slow H and H_2*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 225, 2011, 475

[16] Watanabe, N., Kouchi, A., Hidaka, H., Oba, Y., Miyauchi, N. *Nonenergetic reactions between atomic hydrogen and molecules on interstellar grain surfaces*. Journal of Physics: Conference Series, 194, 2009, 012044

[17] Watanabe, N., Kouchi, A. *Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space*. Progress in Surface Sciences, 83, 2008, 439-489

[18] Cartier, E. et al. *Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO_2 interface by atomic hydrogen*. Applied Physics Letters, 63, 1993, 1510

[19] Zhang, C. et al. *Passivation and depassivation of $Si–SiO_2$ interfaces with atomic hydrogen*. Journal of The Electrochemical Society, 156, 2009, H836

[20] Cheng, C. C. et al. *Atomic hydrogen driven halogen extraction from Si(100) – Eley-Rideal surface kinetics*. J. Am. Chem. Soc, 114, 1991, 1249

[21] Snelson, Alan. *The reaction of atomic hydrogen with carbon*. Advances in chemistry, 131, 1974, 54

[22] Kyo, M. et al. *Carbon dust formation under heavy atomic hydrogen irradiation*. J. Plasma Fusion Res. Series, 8, 2008, 371

[23] Liu, J. et al. *Determination of the ionization and dissociation energies of the hydrogen molecule* . J. Chem. Phys, 130, 2009, 174306

[24] Langmuir, I. *The dissociation of hydrogen into atoms*. J. Am. Chem. Soc., 34, 1912, 860

[25] Trainor, D. W. et al. *Gas phase recombination of hydrogen and deuterium atoms*. J. Chem. Phys., 58, 1973, 4599

[26] Bischler, U. Bertel, E. *Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications*. J. Vac. Sci. Technol. A, 11 (2), 1993, 458

[27] Leonas, V. B. *Experiments with cold hydrogen atoms*. Sov. Phys. Usp., 24 (4), 1981, 318

[28] Geddes, J. et al. *Dissociation of hydrogen in high-frequency discharges*. Plasma Sources Sci. Technol., 2, 1993, 93

[29] Singy, D. et al. *Study of the surface recombination in the production of a dense polarized hydrogen atomic beam at low temperature*. Nuclear Instruments and Methotods in Phys. Res., B47, 1990, 167

[30] Kuhl, D. E., Tobin, R. G. *On the design of capillary and effusive gas dosers for surface science*. Rev. Sci. Instrum., 66 (4), 1995, 3016

[31] Sumitomo Heavy Industries, Ltd. *SHI CRYOCOOLER SPECIFICATION, MODEL: SRDK-101E-A11C*. K dispozici na http://www.shi.co.jp/english, verze 12/2005

[32] MKS Instruments *SRG 2 Instruction manual*. K dispozici na http://www.mksinst.com/product/mddoc.aspx

[33] Pearse, R. W. B., Gaydon, A. G. *The identification of molecular spectra*. 4. vydání. Londýn: Chapman and Hall, 1976. ISBN 0 412 14350 X

[34] Howard, W. M. *Density field for rarefied flow through an orifice*. Phys. Fluids 4, 1961, 521

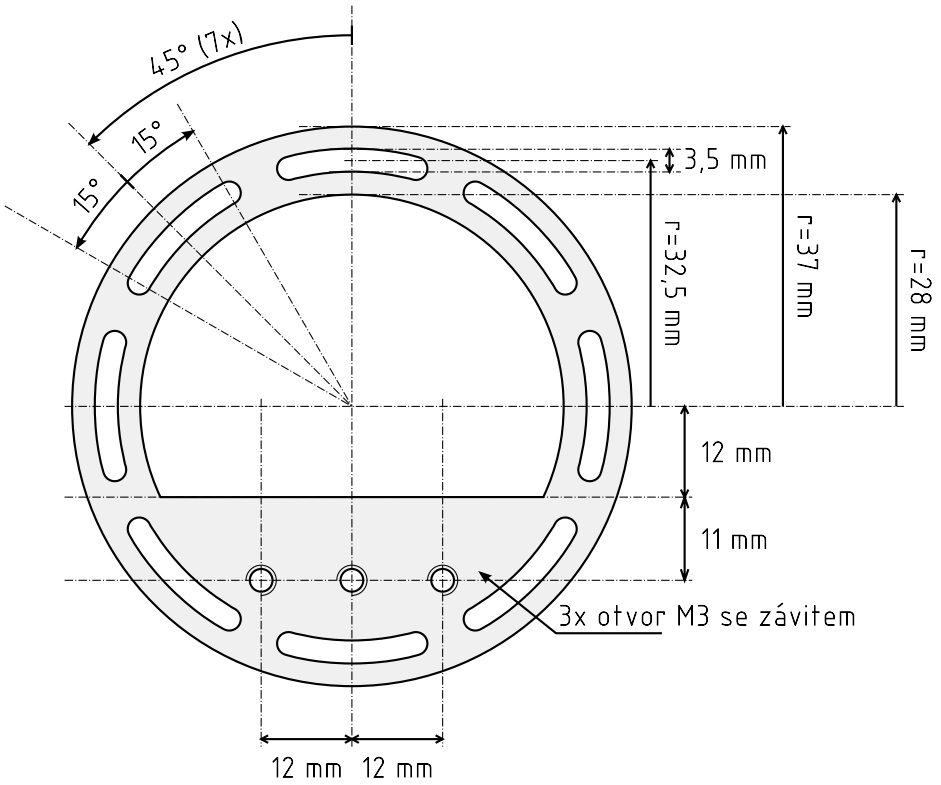
Přílohy

4.1 CD s elektronickou verzí práce a programovým vybavením

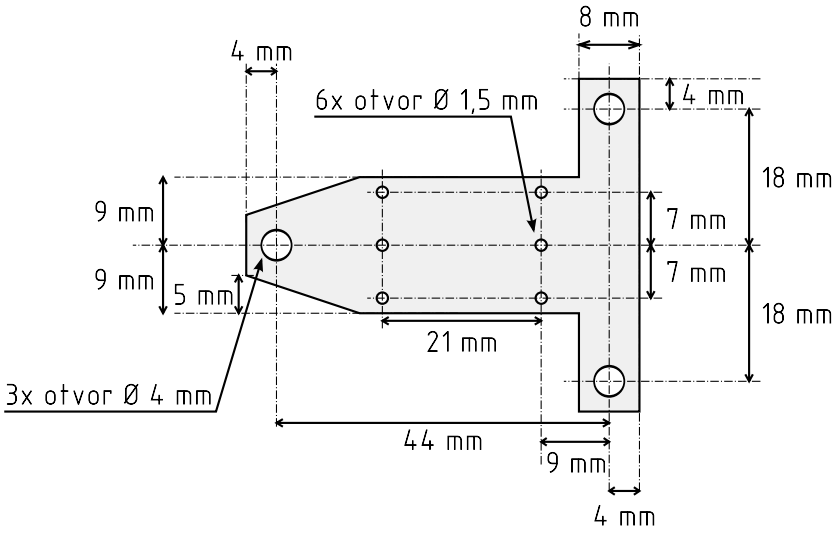
Přesný obsah CD naleznete v jeho kořenovém adresáři v souboru `readme.txt`.

4.2 Nákresy

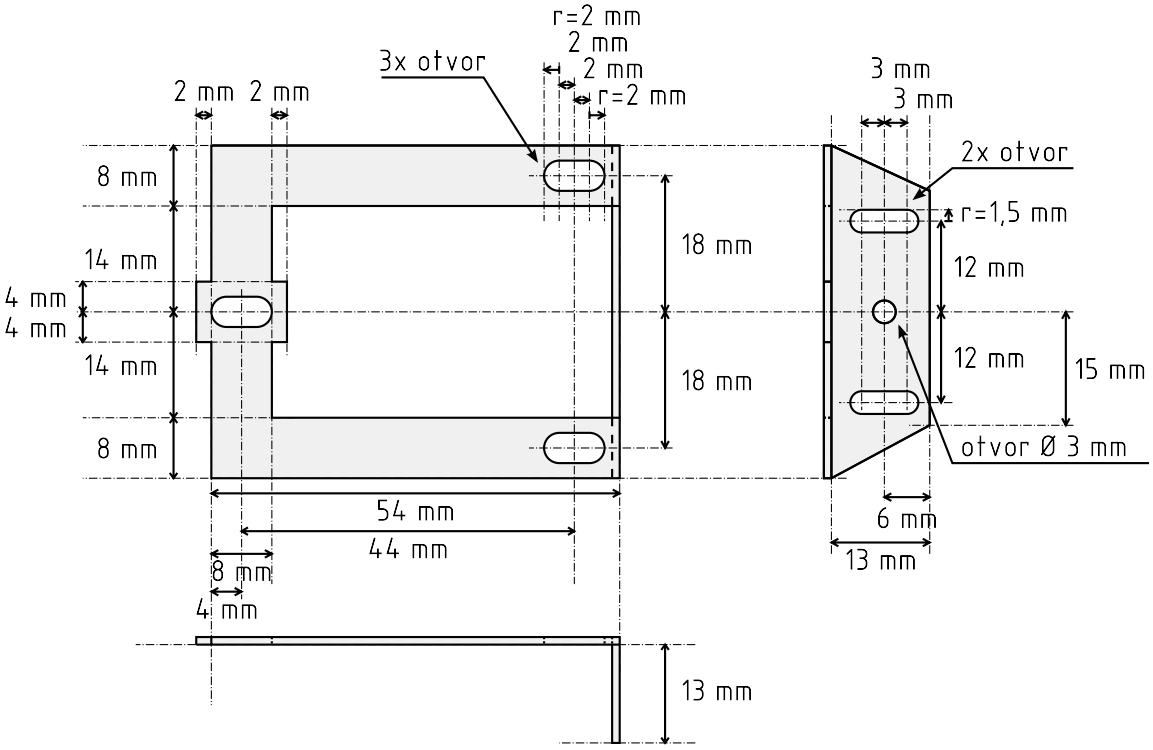
4.2.1 Držák akomodátoru



Obrázek 4.1: Přídržná deska k montáži na stěnu vakuové nádoby.

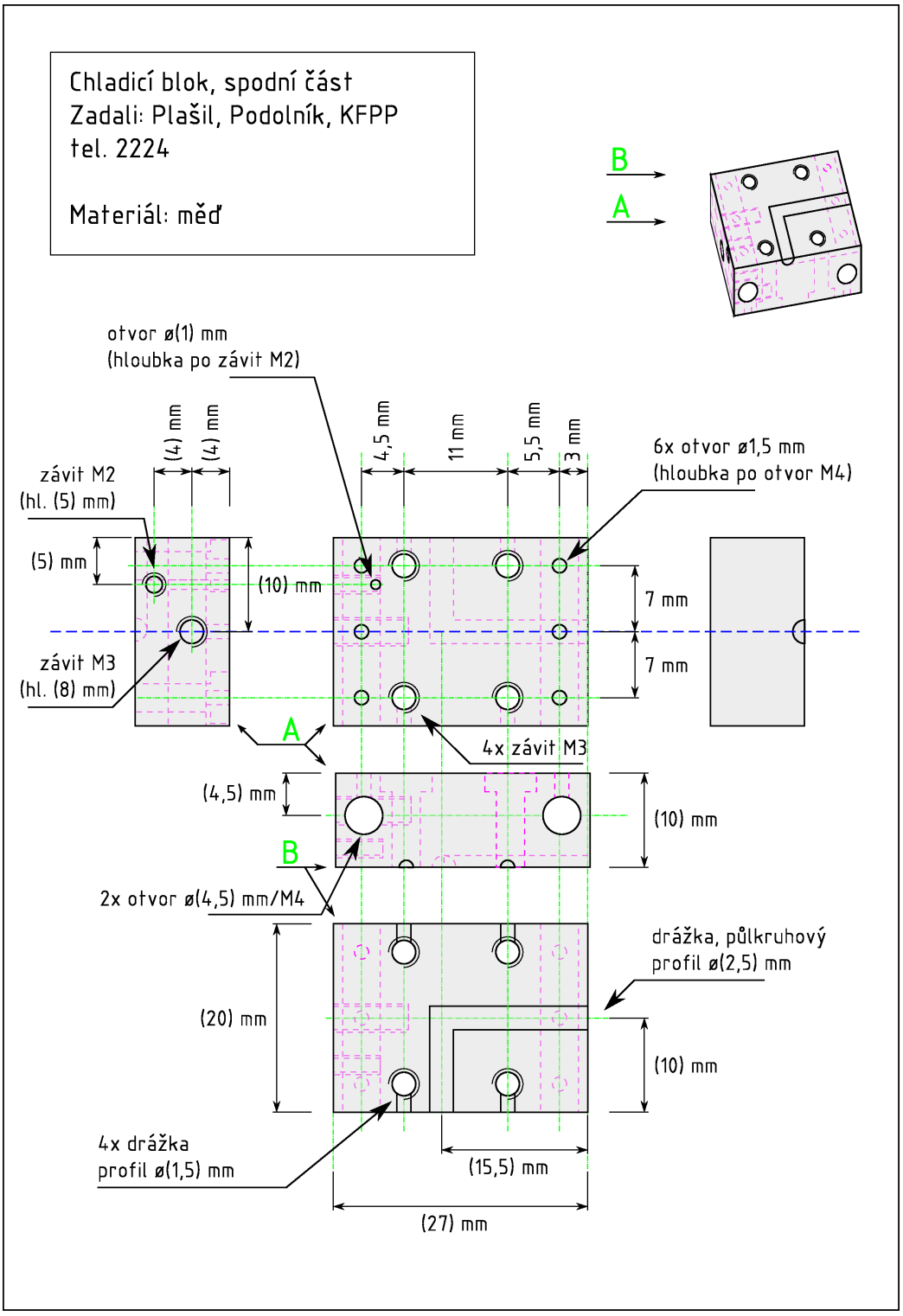


Obrázek 4.2: Spodní a horní úchyt akomodátoru. Do malých otvorů budou vloženy safírové kuličky, velkými otvory provlečeny přídržné šrouby.

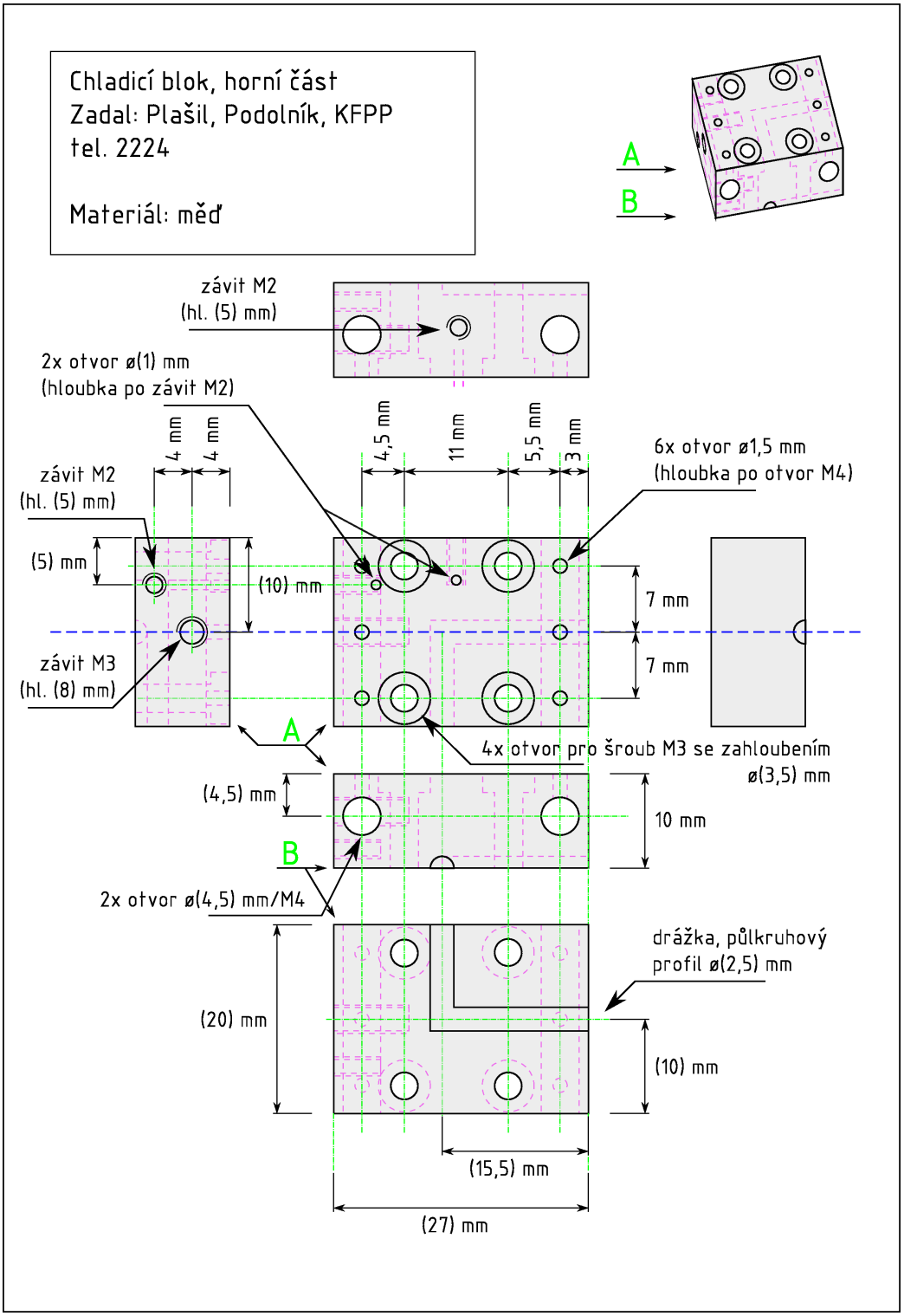


Obrázek 4.3: Spodní část úchytu akomodátoru

4.2.2 Nový akomodátor

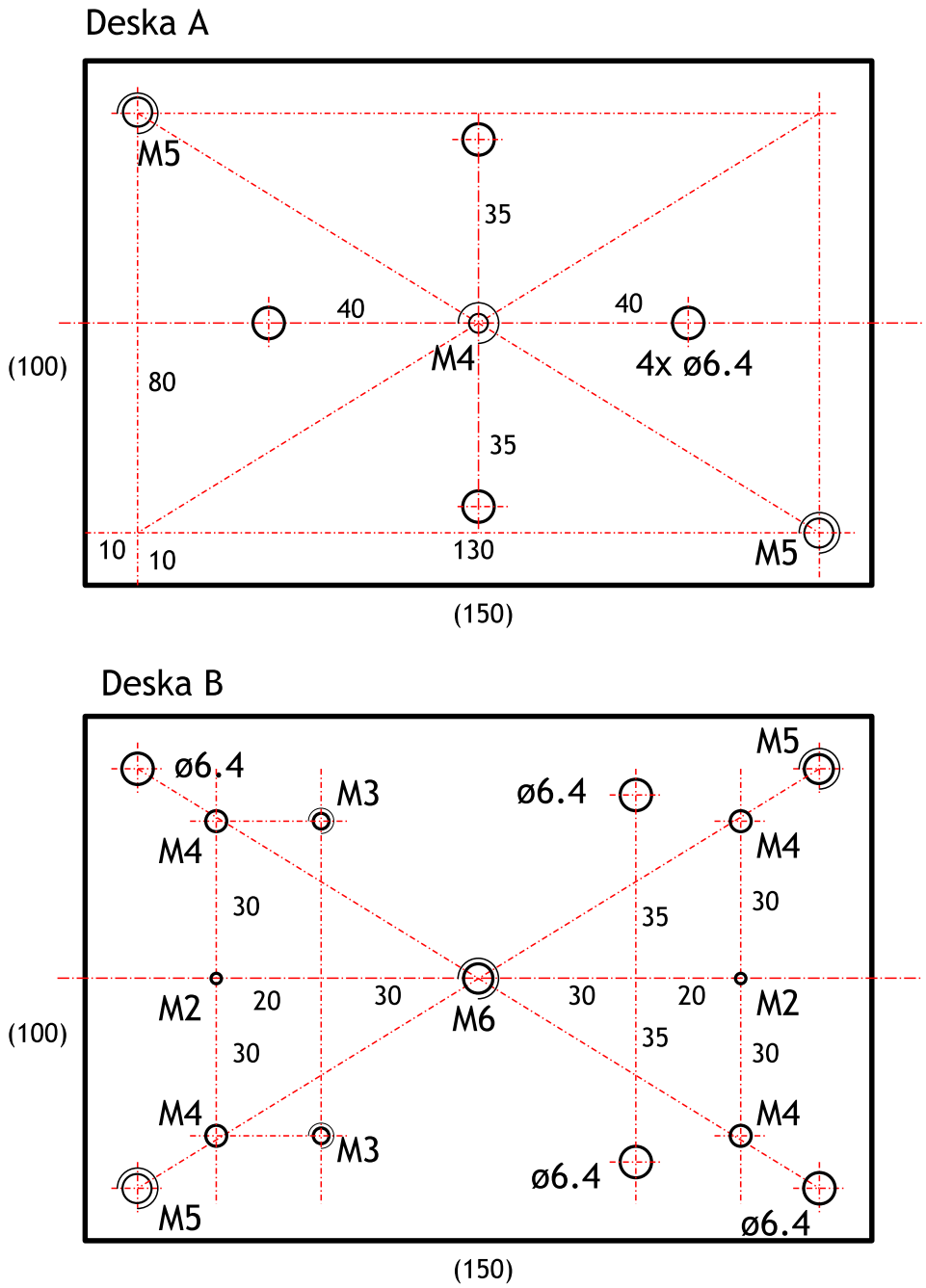


Obrázek 4.4: Spodní část akomodátoru



Obrázek 4.5: Horní část akomodátoru

4.2.3 Přídržné desky pro vakuometr s rotující kuličkou



Obrázek 4.6: Přídržné desky pro vakuometr s rotující kuličkou.