

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko–fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Thuy Dung Tran

Reakce kladných iontů s atomárním a molekulárním vodíkem při nízkých teplotách

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Radek Plašil, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2015

Chtěla bych poděkovat svému vedoucím panu doc. RNDr. Radkovi Plašilovi, Ph.D. za poskytnuté cenné rady, doporučení literatury, ale i kritiku a výtky, bez nichž by práce nedala realizovat. Chtěla bych poděkovat panu RNDr. Štěpánovi Roučkovi, Ph.D. za konzultace při zpracování dat. Chtěla bych poděkovat studentům doktorského studia Serhiyi Rednykovi a Artemovi Kovalenkovi, kteří se mnou spolupracovali na experimentech. Chtěla bych poděkovat TU Chemnitz a DFG za zapůjčení aparatury a profesoru Dietrovi Gerlichovi za konzultace. Chtěla bych poděkovat svému spolubydlícímu a kamarádovi Martinovi Zimandlovi za konzultace v oblastech týkající se astrofyziky a za psychickou podporu. Chtěla bych poděkovat své dlouholeté kamarádce Haně Skoupilové, která se podílela na závěrečné korektuře práce. Dále bych chtěla poděkovat všem pedagogům, kteří mě během bakalářského a navazujícího magisterského studia provázeli. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mým rodičům a mé sestře, kteří mě během studia podporovali.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala 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 dne.....

podpis

Název práce: Reakce kladných iontů s atomárním a molekulárním vodíkem při nízkých teplotách

Autor: Thuy Dung Tran

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmat

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

Abstrakt: Práce se zabývá iont–molekulovými reakcemi při nízkých teplotách, které jsou důležité pro úplné pochopení chemické evoluce v mezihvězdném prostředí. K realizaci experimentální části práce byla k dispozici aparatura 22–pólové radiofrekvenční iontové pasti, která umožňuje měření rychlostních konstant reakcí při teplotách 10 – 100 K. Kromě zpracování reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$, která navazuje na předchozí studium reakce $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$ na totožné aparatuře, práce obsahuje popis aparatury a obecný úvod do problematiky.

Klíčová slova: Mezihvězdné prostředí, iont–molekulová reakce, rychlostní konstanta, 22–pólová radiofrekvenční iontová past.

Title: Reactions of cations with hydrogen atoms and molecules at low temperatures

Author: Thuy Dung Tran

Department: Department of Surface and Plasma Science

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

Abstract: This thesis is concerned about ion–molecular reactions at low temperatures, which are important to fully understand the chemical evolution in interstellar medium. For realization of experimental part of thesis has been used the apparatus of 22–pole radiofrequency ion trap, which allows study the rate constant of reactions at temperatures 10 – 100 K. Thesis contains measuring results of reaction $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$, which follows the previous study of reaction $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$ on the same apparatus, description of the apparatus and the general introduction.

Keywords: Interstellar medium, ion–molecular reaction, rate constant, 22–pole radiofrequency ion trap.

Obsah

Obsah	1
Úvod.....	1
1. Role iont–molekulových reakcí v mezihvězdném prostředí.....	2
1.1 Mezihvězdné prostředí.....	2
1.1.1 Difúzní mračna.....	2
1.1.2 Průhledná mračna.....	2
1.1.3 Hustá mračna	3
1.1.4 Horká molekulární jádra	3
1.1.5 Obálky okolo hvězd	4
1.1.6 Planetární mlhoviny	4
1.2 Vznik a zánik molekul v mezihvězdném prostředí.....	5
1.2.1 Vznik molekul na površích zrn	5
1.2.2 Chemické procesy v plynné fázi	5
1.3 Role vodíku v mezihvězdném prostředí	7
1.3.1 Vznik a zánik molekulárního vodíku H_2	7
1.3.2 Příklady reakcí s H_2 a reakcí jejich produktů v mezihvězdném prostředí	8
1.4 Konfigurace jaderných spinů molekulárního vodíku H_2	9
1.5 Reakce $N^+(^3P_{ja}) + H_2(j) \rightarrow NH^+ + H$	9
1.6 Reakce $O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$	12
2. Princip experimentu	15
2.1 Iontový zdroj	15
2.2 22–pólová iontová past	17
2.3 Systém hmotnostní analýzy	19
2.3.1 Funkce kvadrupólového hmotnostního spektrometru.....	19
2.3.2 Ostatní komponenty detekčního systému	21
2.4 Systém chlazení	22
2.5 Měření teploty.....	22
2.6 Vakuový systém.....	22
2.7 Měření tlaku	23
2.8 Generátor para- H_2	24
2.9 Zdroj atomárního vodíku (HAS).....	25
2.10 Zpracování dat	25
2.10.1 Chemické reakce	25
2.10.2 Síť chemických reakcí	26
3. Výsledky měření	28
3.1 Studium reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$	28
3.1.1 Kalibrace HAS	28
3.1.2 Příprava na měření	30
3.1.3 Výsledek studia reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$	31
Závěr	37
Seznam použité literatury.....	38
Seznam obrázků	43
Seznam použitých zkratk.....	45

Úvod

Pomocí rádiové, mikrovlnné nebo infračervené spektroskopie bylo detekováno mnoho atomů, molekul a iontů, které se vyskytují v mezihvězdném prostředí. Jako příklad můžeme uvést soustavu radioteleskopů ALMA (The Atacama Large Millimeter/submillimeter Array) [1]. Z infračervené spektroskopie je dobrým příkladem observatoř SOFIA (The Stratospheric Observatory For Infrared Astronomy) [2,3]. Jsou vytvářeny celé seznamy těchto detekovaných částic. Jako příklad můžeme uvést známou databázi kolínské university [4]. Řádově byly detekovány stovky částic, mezi něž patří molekula H_2 , ale i složitější sloučeniny. Pro pochopení chemické evoluce v mezihvězdném prostředí je třeba studovat procesy vedoucí ke vzniku těchto molekul v mezihvězdném prostředí. Mezi stěžejní procesy řídící vývoj mezihvězdném prostředí patří iont–molekulové reakce, které jsou typicky rychlejší než reakce mezi neutrálními atomy nebo molekulami.

Zajímavou a dosud nepřiliš probádanou oblastí iont–molekulových reakcí jsou reakce se zápornými ionty. E. Herbst ve svém článku z roku 1981 spekuloval o možnosti, že by záporné ionty mohly hrát v mezihvězdném prostředí podstatnou roli. Poukázal na vysokou elektronovou afinitu uhlíkových řetězců a dalších radikálů [5]. Identifikací aniontu C_6H^- v molekulárním obalu uhlíkové hvězdy ICR+10216 a v hustých molekulárních mracích TMC–1 v roce 2006 byla potvrzena existence aniontů v mezihvězdném prostředí [6]. Od té doby byly identifikovány další anionty [7 – 9].

Jednou z aparatur sloužících ke studiu interakcí iontů a neutrálních atomů či molekul je aparatura 22–pólové radiofrekvenční iontové pasti, která byla vyvinuta skupinou profesora Dietra Gerlicha a která je k dispozici na Katedře fyziky povrchů a plazmatu od roku 2009. Mezní tlaky, kterých je ve vakuových komorách aparatury dosahováno, jsou v oblasti ultra vysokého vakua. V pasti je možné měřit při teplotách v rozmezí 10 – 300 K. Dosahování takto nízkých teplot je užitečné pro ověřování kvantově mechanických procesů, které se uplatňují při nízkých teplotách.

V oboru chemické fyziky je zavedeno používání jednotky množství atomů a molekul v jednotce objemu jako cm^{-3} . Proto je dále používána tato jednotka pro snadné porovnání s ostatní literaturou v oboru.

1. Role iont–molekulových reakcí v mezihvězdném prostředí

1.1 Mezihvězdné prostředí

Mezihvězdným prostředím myslíme chladnou hmotu mezi hvězdami. Mezihvězdná hmota je tvořena plynem. Její typická koncentrace je 1 atom na cm^{-3} a 10^{-11} zrn na cm^{-3} . To odpovídá tlaku 10^{-16} Pa při teplotách 10 K. Mezi hlavní prvky, jež se vyskytují v mezihvězdném prostředí, patří především vodík, dále hélium, kyslík a uhlík. Mezihvězdná mračna jsou prostory v mezihvězdném prostředí o vyšší hustotě, než je průměrná hustota mezihvězdného prostředí. Můžeme je rozdělit na difúzní mračna, průhledná mračna a hustá mračna. Další útvary spadající pod mezihvězdné prostředí jsou horká molekulární jádra, obálky okolo hvězd a planetární mlhoviny [10].

1.1.1 Difúzní mračna

V difúzních mračcích se vyskytují atomy a jednoduché molekuly (H_2 , OH, CO, HCO^+). Jejich typické koncentrace jsou $10^1 - 10^2$ atomů na cm^{-3} a jejich typické teploty jsou 100 – 120 K. Díky jejich nízkým hustotám do nich snadno proniká ultrafialové záření – odtud název difúzní mračna. Fotony ultrafialového záření zde hrají zásadní roli, umožňují fotodisociaci molekul. Další zajímavost týkající se tohoto typu mračen je fakt, že dochází k ionizaci převážně u atomů a molekul s nižším ionizačním potenciálem, než je ionizační potenciál vodíku. U nich může dojít k ionizaci (přesněji fotoionizaci) popřípadě fotodisociaci. V případě fotonů o vyšších frekvencích, potažmo kratších vlnových délkách, dojde k jejich absorpci všudypřítomným vodíkem [10].

1.1.2 Průhledná mračna

Hodnoty parametrů průhledných mračen jsou mezi hodnotami difúzních mračen a hustých mračen. Pro ně typické koncentrace jsou v rozmezí $10^2 - 10^3$ atomů na cm^{-3} a typické teploty jsou v rozmezí 50 – 100 K. Opět se zde vyskytují jen atomy a jednoduché molekuly, avšak se zde objevují drobné rozdíly ve složení. Některé molekuly, například molekula CH_2 , se zde vyskytuje častěji než v difúzních

mračnech. Byla zde například detekována molekula C_3 , která v difúzních mračnech (zatím) detekována nebyla [10].

1.1.3 Hustá mračna

Pro hustá mračna nebo jinak nazývaná molekulární mračna nebo chladná mračna jsou charakteristické koncentrace v rozmezí $10^2 - 10^4$ atomů na cm^{-3} a teploty v rozmezí 10 – 15 K. Oproti mračnům o nižších hustotách, kde dochází k formování molekul pomocí fotochemie (interakce atomů či molekul s elektromagnetickým zářením), jsou zde molekuly díky vyšším hustotám částečně chráněny před UV. Z prvků výrazně převažuje molekulární vodík H_2 . Vyskytují se zde i složitější molekuly, například cyklické uhlovodíky (například $c-C_3H_2$ a $c-C_3H$) [10]. K ionizaci v centru těchto mračen dochází především pomocí kosmického záření, tak vznikají zejména vodíkové ionty. Ty poté reagují s dalšími molekulami nacházejícími se v tomto typu mračen.

1.1.4 Horká molekulární jádra

Obří molekulární mračna tvoří materiál pro vznik nové hvězdy. Teorie vzniku hvězd vyžaduje, aby se jádro mračna zhroutilo pod tíhou své vlastní gravitace. V tomto shluku plynu se tvoří zárodek nové hvězdy. Díky momentu hybnosti tento shluk nabývá tvaru disku, tzv. protostelárního disku, uvnitř kterého vzniká protohvězda. Koncentrace protostelárního disku vzroste z původních 10^4 atomů na cm^{-3} na 10^9 atomů na cm^{-3} . Nabalování hmoty z protostelárního disku protohvězdou končí v okamžiku, kdy dojde k zažehnutí termonukleární fúze. Tato fáze je doprovázena silným hvězdným větrem (tokem neutrálních i nabitých částic proudících z horních vrstev atmosfér hvězd). V okolí hvězdy se formují oblasti s ionizovaným vodíkem, tzv. HII oblasti. Oblast obklopující protohvězdu se nazývá horké molekulární jádro. Jeho typické koncentrace jsou vyšší než 10^8 atomů na cm^{-3} a jeho typické teploty jsou 100 – 300 K. Chemické složení horkých molekulárních jader je různorodé, z čehož vyplývá, že jsou zde složité sítě chemických reakcí. Dominují v nich nasycené molekuly (například CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3OCH_3 , C_2H_5CN), z dalších prvků zde byly například detekovány molekuly metanolu (CH_3OH) etylenoxidu (C_2H_4O), glykolaldehydu ($HOCH_2CHO$), atd. [10].

1.1.5 Obálky okolo hvězd

Po zažehnutí fúze dochází k pomalému spalování vodíku na hélium. Naše Slunce je typický představitel těchto hvězd – hvězd hlavní posloupnosti. Během fúze dochází k expanzi obálky hvězdy a za jistých okolností se hvězda přeměňuje v obra. Tyto typy hvězd se stávají čím dál více nestálými a přestávají spadat pod kategorii hvězd hlavní posloupnosti. Místo toho začínají spadat do posloupnosti obrů. V této fázi jsou hvězdy pro mezihvězdné prostředí zdrojem prvků těžších, než je helium, které bohatě vyvrhují [10].

Obálka okolo hvězd obsahuje molekuly v plynné fázi a prachové částice o velikostech menší než mikrometr. Obálky těchto hvězd jsou považovány za zdroje prachu. Podle poměru uhlíku a kyslíku C/O v obálkách okolo hvězd jsou hvězdy děleny na M–hvězdy ($C/O \approx 1$), S–hvězdy ($C/O < 1$), kde je většina uhlíku ve formě oxidu uhelnatého CO, a C–hvězdy ($C/O > 1$), které jsou jinak nazývány uhlíkovými hvězdami. V obálkách okolo C–hvězd je většina kyslíku ve formě CO a dominantní postavení zde hraje karbid křemíku SiC. Příkladem uhlíkové hvězdy je IRC+10216, v jejíž obálce bylo detekováno více než 60 prvků a sloučenin. Nachází se zde například C_n ($n = 2, 3, 5$), $HC_{2n}CN$ ($n = 1-4$), C_nH_2 ($n = 3, 4, 6$), atd. [10].

1.1.6 Planetární mlhoviny

Planetární mlhoviny dostaly své jméno podle svého vzhledu, připomínají totiž malé planety. Jsou to produkty hvězd asymptotické větve obrů [11], tedy červených obrů. Pro zánik hvězdy tohoto typu je typické, že po vyčerpání paliva a tedy i po zastavení jaderných reakcí dochází ke gravitačnímu smršťování. Po úplném spálení vodíku vnějších vrstev hvězdy dojde k odhození materiálu z vnějších vrstev a chladnutí jádra hvězdy a hvězda se přemění v bílého trpaslíka. Během tohoto procesu dochází k přetvoření obálky okolo hvězd způsobené rychlým větrem z centrální hvězdy. Tok fotonů v UV oblasti z centrální hvězdy způsobuje fotodisociaci a ionizaci oblasti okolo hvězd. Obálka okolo hvězd, teď už nazývaná planetární mlhovina, nabývá tvaru podobného planetě. Tehdy končí cyklus hmoty mezihvězdného prostředí [10].

Chemické složení planetární mlhoviny je unikátní. Obsahuje mnoho chemických látek vzniklých fotodisociací a fotoionizací v identifikovatelném množství. Příkladem jsou CH^+ , CO, CO^+ , HCO^+ , CH, OH, H_2 a jiné. Teploty mají hodnoty od 200 K v okrajové části po 3 000 K v místech blízkých hvězdy [10].

V této podkapitole byly stručně popsány různé typy mlhovin, které byly pozorovány v astrofyzice. Tím bylo demonstrováno bohaté a složité chemické složení v mezihvězdném prostředí. V naší práci se zaměřujeme na pochopení procesů vedoucích ke vzniku a zániku molekul a molekulárních iontů, které se v mezihvězdném prostředí pravděpodobně vyskytují. Studium bývá prováděno při teplotách odpovídajících pro dané prostředí.

1.2 Vznik a zánik molekul v mezihvězdném prostředí

Mezi chemické procesy vedoucí ke vzniku a zániku molekul v mezihvězdném prostředí patří dvě stěžejní skupiny procesů – vznik molekul na povrchích zrn a chemické procesy v plynné fázi.

1.2.1 Vznik molekul na povrchích zrn

Vznik molekulárního vodíku H_2 na povrchích zrn byl již mnohokrát popsán a diskutován [12 – 14]. Předpokládá se, že se atom vodíku na povrch zrna naváže slabými Van der Waalsovými silami, dojde tedy k fyzikální adsorpci, a že zůstane na povrchu zrna dostatečně dlouho na to, aby došlo k srážce s jiným atomem vodíku a k následovnému vzniku stabilní molekuly H_2 . Navíc se atomy vodíku po povrchích pohybují pomocí kvantově–mechanického tunelování a mají tendenci se primárně shlukovat kolem vad v mřížce. Tyto vady tvoří místa se zesílenou vazbou. Vodík má na rozdíl od těžších prvků malou adsorpční energii, což způsobuje snadné uvolnění vzniklé molekuly H_2 od zrna.

Formování těžších molekul na povrchích zrn je znesnadněno silnou vazebnou energií mezi těžšími prvky a povrchem. Vzniklé molekuly mohou opustit povrchy zrn díky energii dodané UV zářením nebo kosmickým zářením [15].

1.2.2 Chemické procesy v plynné fázi

V rámci délky života mraků nebudeme brát v potaz srážku tří částic jako způsob vzniku molekul



Z reakcí typu srážka dvou částic uvedeme například radiativní asociaci (radiative association) jako možný způsob vzniku molekul v mezihvězdném prostředí



kde A a B představují kladný iont a neutrální atom nebo dva neutrální atomy.

Rychlost reakce při dané teplotě je popisována rychlostní konstantou k pro odpovídající teplotu. Pro bipolární srážky se může vyjádřit pomocí diferenciální rovnice

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad (1.2.2.3)$$

kde $[A]$ a $[B]$ odpovídají koncentraci daných částic. Podrobnější zavedení rychlostní konstanty je uvedeno níže v kapitole 2.

Srážková rychlostní konstanta mezi dvěma neutrálními atomy je typicky v řádu $10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Srážková rychlostní konstanta mezi neutrálním atomem a iontem je typicky v řádu $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Může představovat horní limit reakční rychlostní konstanty. Tyto odhady samozřejmě uvádíme pro teploty typické pro mezihvězdná mračna [15].

Rychlost reakcí nabitě částice a neutrálu je obecně rychlejší než reakce mezi neutrály, to z důvodu schopnosti polarizace některých neutrálních částic a následovnou coulombovskou interakcí mezi zpolarizovanou neutrální částicí a iontem. Srážková rychlostní konstanta iont–molekulových reakcí bývá často odhadována Langevinovým vzorcem. Ten mnohdy bývá počítán v jednotkách CGS, tehdy nabývá tvaru

$$k_L = 2\pi q(\alpha/\mu)^{1/2} \sim 1-2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \quad (1.2.2.4)$$

kde q náboj, α je polarizovatelnost neutrálu v jednotkách cm^3 a $\mu = m_{A^+} \cdot m_B / (m_{A^+} + m_B)$ je redukovaná (neboli efektivní) hmotnost soustavy v gramech [16]. Tabulkové hodnoty polarizovatelnosti molekul jsou běžně udávány v jednotkách Å^3 [17]. Pro případ jednou nabitých iontů a po úpravě má (1.2.2.4) tvar

$$k_L = 2,34 \cdot 10^{-9} (\alpha/\mu)^{1/2} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}, \quad (1.2.2.5)$$

kde α je v jednotkách Å^3 a μ je v atomárních jednotkách.

Navíc při typických teplotách mezihvězdného prostředí nenesou neutrální částice dostatečně vysokou energii na překonání reakční bariéry, která bývá v případě reakcí mezi neutrály vysoká, tudíž jsou typické hodnoty reakčních rychlostních konstant iont–molekulových reakcí o to vyšší než typické hodnoty reakčních rychlostních konstant reakcí, kde vystupují jen neutrální atomy a/nebo molekuly.

Další způsob, jak vznikají molekuly, asociativní odtržení elektronu (associative detachment)



kteřé následuje po vzniku záporného iontu radiativním záchytem elektronu (radiative attachment)



Rychlostní konstanta asociativního odtržení může být až řádově $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [15].

Molekulární ionty mohou vznikat výměnou náboje (charge transfer)



Srážková frekvence reakce tohoto typu je obvykle poloviční oproti Langevinově srážkové frekvenci

$$k_{\text{charge-transfer}} \sim k_L \sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (1.2.2.8)$$

[16].

Reakce podobného typu je případ, kdy dojde k prohození atomu iontu a atomu neutrálu



což může vést k následným reakcím



nebo může dojít k neutralizaci iontu $A_{n+1} B^+$ procesem asociativní rekombinace (dissociative recombination)



Z důvodu coulombovské přitažlivé síly jsou typické hodnoty rychlostní konstanty tohoto typu reakcí vysoké, řádově $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Molekuly mohou být zničeny například fotodisociací



[15].

Předchozí odhady byly uváděny bez ohledu na případnou endotermicitu. Při nízkých teplotách mohou nastávat složitější situace způsobené kvantově–mechanickými efekty, které by zabraňovaly, nebo spíše zpomalovaly, reakci.

1.3 Role vodíku v mezihvězdném prostředí

1.3.1 Vznik a zánik molekulárního vodíku H_2

Nejvýznamnější cesta vedoucí ke vzniku H_2 je přes radiativní asociaci asociativním odtržením elektronu



Vznik H_2 touto cestou může komplikovat zničení H^- jeho neutralizací nebo reakcí zvanou photodetachment (vyražení elektronu fotonem)



Další cesta je vedoucí ke vzniku H_2 je



[18].

Jako zajímavost si můžeme uvést reakci



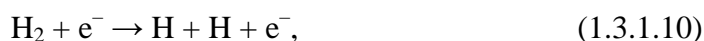
ale jak bylo ukázáno v [19], tato reakce není významná.

Další způsob, kterým může vzniknout H_2 a který je již zmíněn výše, je formování H_2 na zrnech, po čemž je H_2 desorbován a dostává se tak do mezihvězdného plynu



[20].

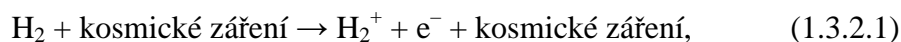
Molekula H_2 může také zanikat různými způsoby. Může se jednat o reakce



[18].

1.3.2 Příklady reakcí s H_2 a reakcí jejich produktů v mezihvězdném prostředí

Jeden z příkladů reakční cesty H_2 je případ, kdy je H_2 ionizován kosmickým zářením



natož H_2^+ může rychle reagovat s všudypřítomným H_2 za vzniku H_3^+



Iont H_3^+ může dále reagovat například s atomem kyslíku, což vede přes následovně reakce ke vzniku H_3O^+



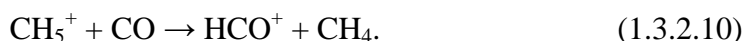
Nebo může H_3^+ reagovat s atomem uhlíku



Iont CH_3^+ může dále reagovat s H_2 ,



přičemž reakce tohoto typu se nazývá radiativní asociace. Produkt CH_5^+ může reagovat s CO za vzniku metanu CH_4



Dalším příkladem reakční cesty H_2 , při které vzniká CH_2^+ , je radioaktivní asociace s C^+



Tato reakce je však při teplotách typických pro mezihvězdné prostředí pomalá (rychlostní konstanta $k \sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [20].

1.4 Konfigurace jaderných spinů molekulárního vodíku H_2

Molekulární vodík H_2 má dvě možné konfigurace jaderných spinů. Para vodík ($p\text{-H}_2$) má antiparalelní protonové spiny, tedy celkový jaderný spin je $I = 0$. (Molekulárním vodíkem zde myslíme molekulu skládající se ze dvou atomů izotopu vodíku ^1H , jehož jádro obsahuje pouze proton.) Ortho vodík ($o\text{-H}_2$) má paralelní protonové spiny, tedy celkový jaderný spin je $I = 1$. Magnetický moment jádra může nabývat hodnot $m_I = -1, 0, 1$. Tento stav je třikrát degenerovaný oproti nedegenerovanému para stavu. Při pokojové teplotě je přirozený poměr $p\text{-H}_2$ a $o\text{-H}_2$ 1:3, což je důsledek degenerace ortho stavu. Vodík s tímto poměrem označujeme jako normální vodík ($n\text{-H}_2$). Energetický rozdíl nejnižších rotačních stavů $p\text{-H}_2$ (tedy rotačního stavu $j = 0$) a $n\text{-H}_2$ ($j = 1$) je

$$(E_{j=1} - E_{j=0})/k_B = 170 \text{ K}, \quad (1.4.1)$$

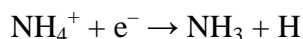
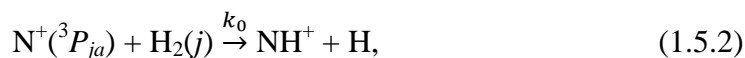
kde k_B značí Boltzmanovu konstantu [21].

Energetické rozdíly mezi nejnižšími rotačními stavy H_2 jsou vysoké v porovnání s teplotami v mezihvězdných mračcích, $p\text{-H}_2$ běžně nepřechází v $o\text{-H}_2$ a naopak.

1.5 Reakce $\text{N}^+(\text{}^3P_{ja}) + \text{H}_2(j) \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$

Dusík je po H, He, C, O a možná po Ne nejhojněji se vyskytující prvek ve slunečním okolí. Iont N^+ vzniká reakcí N_2 s He^+ . Iont N^+ následnými reakcemi s H_2

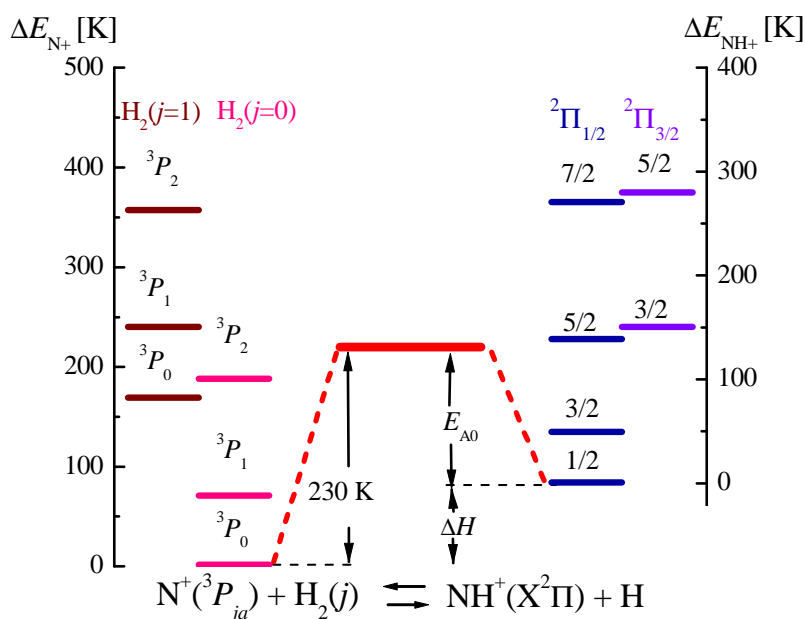
dá vzniknout iontu NH_4^+ . Nakonec může dojít ke vzniku čpavku z disociativní rekombinace NH_4^+ .



[22].

Reakce (1.5.2) závisí na stavech jemné struktury ($j_a = 0, 1$ a 2) iontu N^+ a rotačních stavech ($j = 0, 1, \dots$) molekuly H_2 .

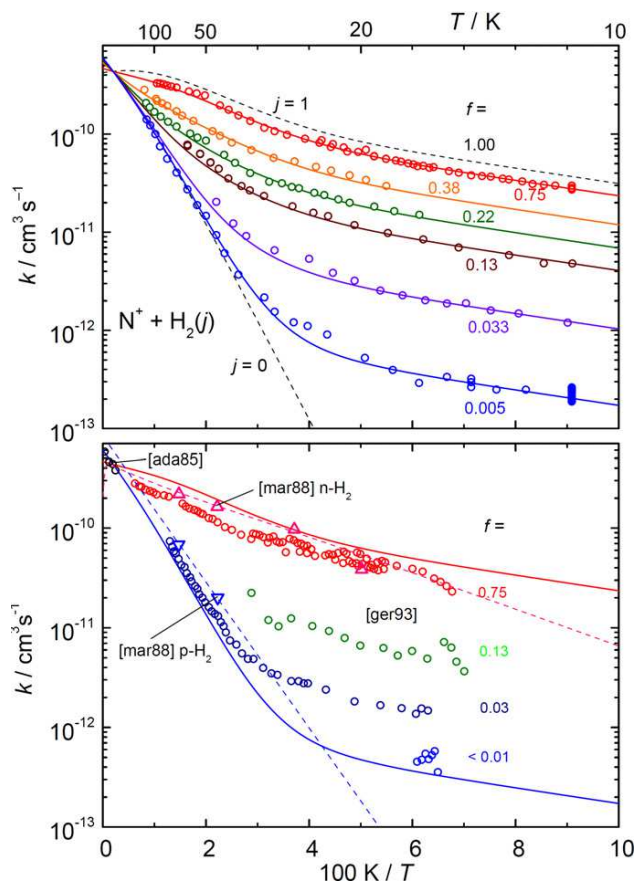
Reakce byla již několikrát zkoumána experimentálně [23 – 25] i teoreticky [26].



Obrázek 1.5.1: Nejnižší energetické stavy. Experimentálně určená levá strana bariéry je $E_{A1} = 230$ K [27]. Hodnotu pro pravou stranu bariéry E_{A0} je třeba určit.

Z výsledků experimentu bylo zjištěno, že k průběhu reakce je třeba dodání energie, ale neví se, jestli se jedná o endotermicitu nebo jestli zde hraje roli potenciálová bariéra, která by bránila reakci. Jistou odpověď na problém by mohla dát znalost vazebné energie ΔH iontu NH^+ , ta však nebyla určena s dobrou přesností

[28]. Důvodem experimentálně i teoreticky nepřesně určené vazebné energie NH^+ je fakt, že energie prvního vibračně excitovaného stavu je jen o pár stovek kelvinů vyšší než energie základního stavu, což je srovnatelné s energetickými vzdálenostmi rotačních stavů [29].



Obrázek 1.5.2: Výsledky měření pomocí aparatury 22-pólové pasti (horní obrázek), které byly proloženy Arrheniovou závislostí, v porovnání s výsledky dřívějšího měření na aparatuře 22-pólové pasti [30] a pomocí metod SIFT [23] a CRESU [24]. Převzato z [27].

V naší laboratoři na KFPP byla reakce zkoumána pro teploty $T = 10 - 100$ K a pro hodnoty ortho-fračky $f = 0,005 - 0,75$ [27]. Ortho-fračka udává poměr ortho- H_2 v celkovém množství molekulárního vodíku, tedy v případě $f = 1$ se jedná o čistý ortho- H_2 a případě $f = 0$ se jedná o čistý para- H_2 . Rozdíl mezi para- H_2 a ortho- H_2 je podrobněji rozepsán výše v podkapitole 1.4.

Po proložení výsledků experimentu Arrheniovou závislostí

$$k = k_A \exp(-T_A/T), \quad (1.5.6)$$

kde k je rychlostní konstanta pro danou teplotu T , $T_A = E_A/k_B$ je aktivační teplota, E_A je aktivační energie, k_B je Boltzmannova konstanta, k_A je tzv. pre-faktor, může být zjištěna aktivační energie. Arrheniova závislost je závislost rychlostní konstanty endotermické reakce na teplotě. Vyjadřuje, že se při zvyšující se teplotě se zvyšuje i pravděpodobnost, že reaktanty překonají potenciálovou bariéru.

Při zpracování byla k prokládání dat, získaných z experimentu, použita následující funkce vycházející z (1.5.6), která však zohledňovala rotační stavy j molekuly H_2 a stavy jemné struktury j_a iontu N^+ .

$$k = f(\xi_0 k_{1,0} + \xi_1 k_{1,1}) + (1 - f)(\xi_0 k_{0,0} + \xi_1 k_{0,1}), \quad (1.5.7)$$

ξ_{j_a} jsou partiční funkce pro dva nejnižší stavy jemné struktury $j_a = 0, 1$ molekuly N^+ , k_{j,j_a} jsou rychlostní konstanty dané Arrheniovou závislostí pro odpovídající $j = 0, 1$ molekuly a $j_a = 0, 1$. Tímto způsobem byly zjištěny hodnoty T_A a k_A pro všechny kombinace $j = 0, 1$ a $j_a = 0, 1$ [27]. Výsledky měření můžete vidět na obrázku 1.5.2.

1.6 Reakce $O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$

Reakce O^- s H_2 má při nízkých teplotách dva exotermické kanály. Jedná se o reakci asociativního odtržení, při němž vzniká voda



a zároveň probíhající reakci

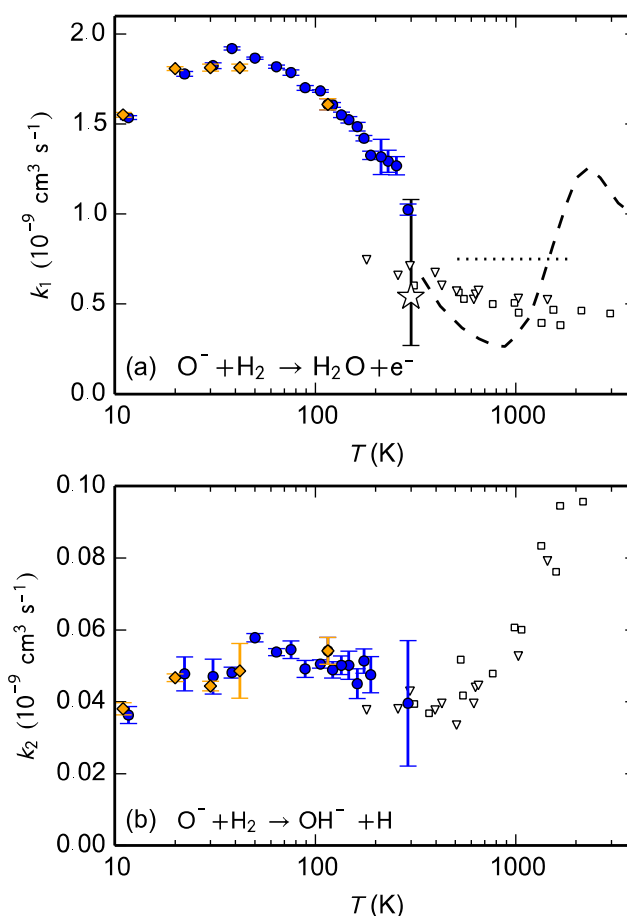


kde k_A a k_B jsou rychlostní konstanty odpovídajících reakcí [31].

Při nízkých teplotách má iont O^- dva stavy jemné struktury $O^- (^2P_{1/2})$ a $O^- (^2P_{3/2})$. Poměry koncentrací $O^- (^2P_{1/2})$ a $O^- (^2P_{3/2})$ nejsou pro experimenty na aparatuře 22-pólové iontové pasti známy, ale z experimentů s proudovou trubicí se předpokládá, že pravděpodobnost vzniku $O^- (^2P_{1/2})$ ku $O^- (^2P_{3/2})$ v iontovém zdroji je 2:1 [32]. V laboratoři KFPP byla reakce zkoumána pro normální vodík (tedy kdy poměr $p-H_2$ a $o-H_2$ je 1:3) při teplotách $T = 10 - 300$ K [31].

Jak je vidět z obrázku 1.6.1 (v němž je k_x označeno jako k_1 a k_y označeno jako k_2), měřená rychlostní konstanta reakce (1.6.2) je téměř konstantní ($k_y \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) s nepatrným poklesem při 10 K. Změřená rychlostní konstanta reakce (1.6.2) má maximum ($k_x \approx 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) při teplotách 20 – 80 K, což je překvapivé. Dalším překvapivým faktem je, že při těchto teplotách je celková

rychlostní konstanta reakce $O^- + H_2$, tedy součet k_x a k_y , dokonce větší než Langevinova rychlostní konstanta [31]. Možné vysvětlení nám mohou dát teoretické výpočty skupiny M. Čížka.

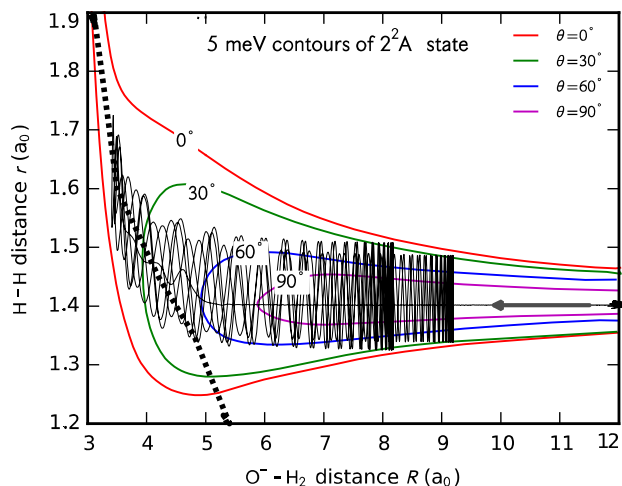


Obrázek 1.6.1: Rychlostní konstanty odpovídajících reakcí pro různé teploty. Převzato z [31].

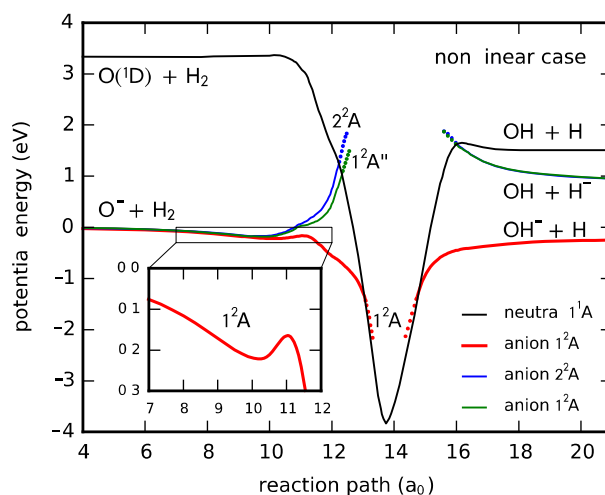
Soustava $O^- + H_2$ se dá popsat pomocí Jacobiho souřadnic, kde R je vzdálenost mezi O^- a středem těžištěm H_2 , r je vzdálenost mezi atomy vodíku, a θ je úhel, pod kterým k sobě O^- a H_2 přilétávají. Byla spočítána trajektorie soustavy (závislost r na R) pro různé θ při nízké energii 5 meV (což odpovídá 58 K). Zvláštní průběh trajektorie (obrázek 1.6.2) nám může dát vysvětlení, proč je maximum rychlostní konstanty reakce (1.6.1) při nízkých teplotách [31]. V potenciálovém minimu se O^- a H_2 k sobě neustále vrací, mají tedy více času na to, aby spolu reagovaly.

Vysvětlení, proč je reakce (1.6.1) rychlejší než (1.6.2), je vidět z obrázku 1.6.3.

Pro zjištění, jestli při průběhu reakce hrají rotační stavy H_2 nějakou roli by bylo zajímavé zkoumat reakci s rozlišením konfigurace jaderných spinů H_2 , podobně jako to bylo u studia reakce $N^+(^3P_{ja}) + H_2(j) \rightarrow NH^+ + H$.



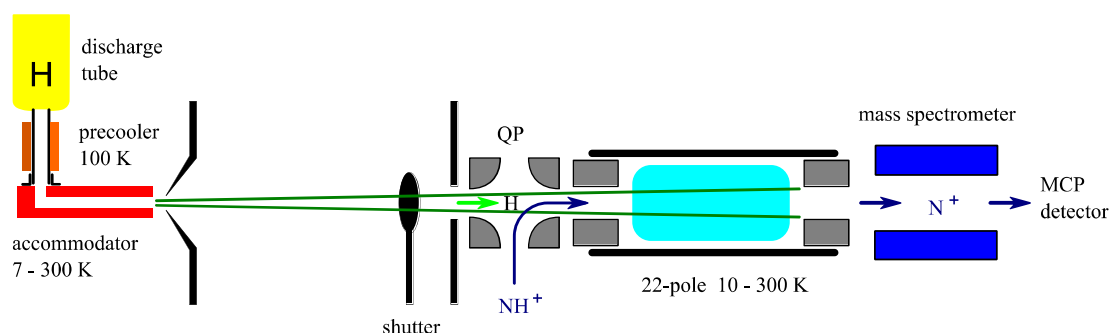
Obrázek 1.6.2: Závislost vzdálenosti mezi atomy vodíku r v molekule H_2 na vzdálenosti R mezi těžištěm H_2 a iontem O^- . Převzato z [31].



Obrázek 1.6.3: Reakční cesty systému O^- a H_2 . Jestliže O^- a H_2 spolu reagují, s největší pravděpodobností soustava skončí v oblasti nejmenší energie (tedy vznikne H_2O za odtržení elektronu, který odnese přebytečnou energii). Některé soustavy o vyšších energiích z rozdělení energií mohou interagovat za vzniku $OH^- + H$, tato energetická cesta je stále mírně exotermická. Ještě je zde možnost třetí reakční cesty, kdy vzniká OH a H , při nízkých teplotách ji však neuvažujeme. Převzato z [31].

2. Princip experimentu

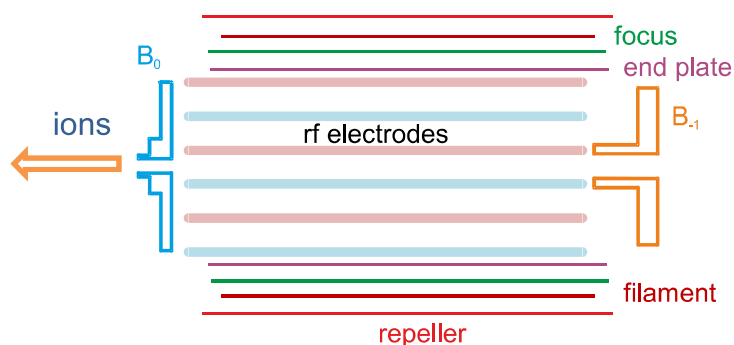
Stručný popis principu aparatury je následující: Primární ionty jsou produkovány v iontovém zdroji ionizací neutrálních atomů nebo molekul elektrony. Ty jsou poté v pulzech vstříkovány přes první kvadrupólový hmotnostní filtr do 22–pólové iontové pasti. Zde jsou zachyceny a chlazeny srážkami s chladnými neutrálními atomy nosného plynu (obvykle He). Při obvyklých pracovních podmínkách experimentu jsou přibližně do 10 ms zchlazeny na teplotu pasti. Poté se mohou nechat interagovat s neutrálními molekulami nebo laserovým svazkem, který může procházet skrz past. Po stanovené časové prodlevě jsou z pasti vypouštěny, filtrovány přes druhý hmotnostní filtr a detekovány. V současnosti se jako detektor používá mikrokanálková destička, jejíž výhodou je schopnost detekovat kladné nebo záporné ionty. Výsledkem měření je závislost počtu jednotlivých druhů iontů na čase, z níž můžeme vypočítat rychlostní konstantu reakce pro danou teplotu. Pro lepší pochopení funkce aparatury jsou níže podrobněji popsány některé její stěžejní součásti.



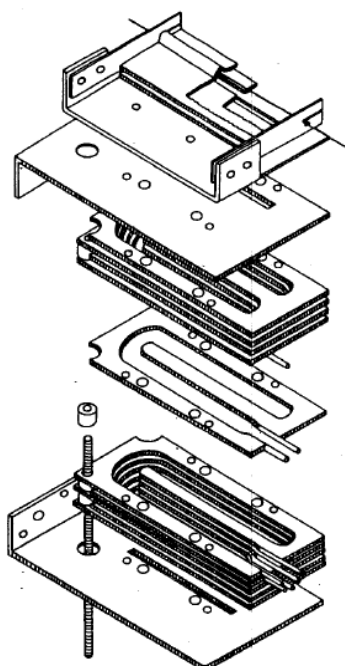
Obrázek 2.1: Schéma aparatury 22–pólové iontové pasti. Stěžejní části aparatury jsou iontová past, první hmotnostní filtr, 22–pólová past, druhý hmotnostní filtr a detektor. Pro některé potřeby je používán také zdroj atomárního vodíku (znázorněn na obrázku vlevo). Převzato a upraveno z [33].

2.1 Ionový zdroj

Jako zdroj iontů je používán akumulární iontový zdroj, jehož velkou výhodou je získávání iontů, které jsou dobře lokalizované ve fázovém prostoru a v čase tak, že je následovně možné je snadno zachytit v pasti. Navíc jsou ionty ve zdroji deexcitovány srážkami s neutrálním plynem.



Obrázek 2.1.1: Schéma iontového zdroje z bočního pohledu. Význam jednotlivých elektrod vykreslených v obrázku je popsán v textu níže. Převzato z [34].



Obrázek 2.1.2: Schéma iontového zdroje. Jsou zde dobře znázorněny deskové radiofrekvenční elektrody, jejichž otvor (na obrázku tvaru písmene U) tvoří ionizační komoru. Převzato z [35].

Ze žhavené katody (filament) vylétují elektrody, které jsou elektrodou o záporném potenciálu (repeller) odpuzovány (podle obrázku 2.1.1 vertikálním směrem) a urychlovány do komory iontového zdroje, kde ionizují neutrální atomy nebo molekuly. Elektrony jsou fokusovány do prostoru, kde dochází k ionizaci elektrodou označenou jako focus. Vlastní akumulací zdroj je tvořen sadou deskových radiofrekvenčních elektrod, v nichž je vyříznut otvor, kde jsou zachycovány ionty. Desky jsou střídavě připojeny na dvě fáze generátoru radiofrekvenčního napětí. Elektrony prošlé komorou dopadají na elektrodu (end plate), na kterou je přiváděno kladné napětí.

Vzniklé ionty jsou udržovány v komoře radiofrekvenčním napětím a jsou chlazeny neelastickými srážkami s neutrálními atomy nebo molekulami na pokojovou teplotu. Díky reakcím ve zdroji můžeme získat různé druhy iontů. Například ionizací molekulárního vodíku získáme ionty H_2^+ ($\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$), z nichž po reakci s H_2 dostaneme iont H_3^+ ($\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$) [35]. Ionty udržované ve zdroji jsou zároveň tlačeny elektrodou (B_{-1}), na níž je přiváděno stejnosměrné napětí, k výstupu (horizontálním směrem k pasti). Výstup realizuje elektroda (B_0) a přivedením pulzu napětí po dobu několika mikrosekund je ze zdroje vytažen shluk iontů, který poté zachytíme v 22–pólové pasti. Důležité je, aby ionty v krátkém shluku měly nízkou vzájemnou energii. Poté je možné většinu z nich zachytit v 50 mm dlouhé pasti.

2.2 22–pólová iontová past

22–pólová iontová past je obdobně jako lineární kvadrupólový hmotnostní spektrometr (popsán níže) tvořena tyčemi, v tomto případě se jedná o 2 sady 11 válcových tyčí, na které je střídavě aplikováno radiofrekvenční napětí $\pm V_0 \cos \Omega t$. Radiofrekvenční napětí vytváří v pasti radiofrekvenční pole, které udržuje ionty v radiálním směru. V axiálním směru jsou ionty udržovány stejnosměrným napětím, které je aplikováno na vstup a výstup pasti.

Udržování iontů v lineárních multipólech, potažmo vlastnosti nehomogenního elektrického pole, můžeme popsat parametry efektivní potenciál V_{eff} a adiabatický parametr η . Efektivní potenciál popisuje vliv oscilační síly, která působí na částici zachycené radiofrekvenčním polem, a můžeme jej vyjádřit pomocí vzorce

$$V_{\text{eff}} = \frac{n^2}{4} \frac{V_0^2}{r_0^2 \Omega^2} \frac{q^2}{m} \hat{r}^{2n-2}, \quad (2.2.1)$$

kde $2n$ odpovídá počtu pólů pasti, $\Omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence, U_0 je stejnosměrná část radiofrekvenčního pole, V_0 je amplituda střídavé části radiofrekvenčního napětí, r_0 je poloměr pasti a $\hat{r} = \frac{r}{r_0}$ je relativní radiální poloha v pasti [17]. Kvalitu aproximace efektivním potenciálem je možné popsat adiabatickým parametrem η , který popisuje, jak se změní elektrické pole působící na iont v průběhu rf cyklu v poměru k velikosti samotného pole. Může být popsán pomocí vzorce

$$\eta = 2n(n-1) \frac{V_0}{r^2 \Omega^2} \frac{q}{m} \hat{r}^{n-2}. \quad (2.2.2)$$

Experimentálně bylo zjištěno, že pro dobré zachycení částice musí být hodnota parametru η nižší než 0,3. Což si můžeme představit tak, že amplituda oscilačního

pohybu iontu je dostatečně malá na to, aby se iont nedostával do oblasti pasti o vysokém efektivním potenciálu a tudíž by iont neabsorboval energii z radiofrekvenčního pole a jeho kinetická energie by tak byla zachována [17]. Tato podmínka bývá obvykle splněna dostatečně vysokými hodnotami frekvence radiofrekvenčního napětí. To však naopak snižuje hodnotu efektivního potenciálu.

Iont je charakterizován nábojem q a hmotností m . Jestliže operujeme s ionty o hmotnostech od m_{\min} do m_{\max} , které jsou jednonásobně ionizovány (tedy $q = e$, kde e je elementární náboj) tedy mají náboj a o kinetických energiích vyšších než je energie příčného pohybu iontů opouštějících multipól E_m , musí být splněny následující podmínky:

$$\eta(m_{\min}) \leq 0,3, \quad (2.2.3)$$

$$V_{\text{eff}}(m_{\max}) \geq E_m. \quad (2.2.4)$$

Dosadíme-li (2.2.1) do (2.2.4) a (2.2.2) do (2.2.3), dostaneme nerovnici

$$\frac{2\sqrt{E_m} \sqrt{m_{\max}}}{n\hat{r}^{n-1} e} r_0 \Omega \leq \frac{3}{20} \frac{r_0^2 \Omega^2}{n(n-1)\hat{r}^{n-2}} \frac{m_{\min}}{e}, \quad (2.2.5)$$

z níž po úpravě dostáváme

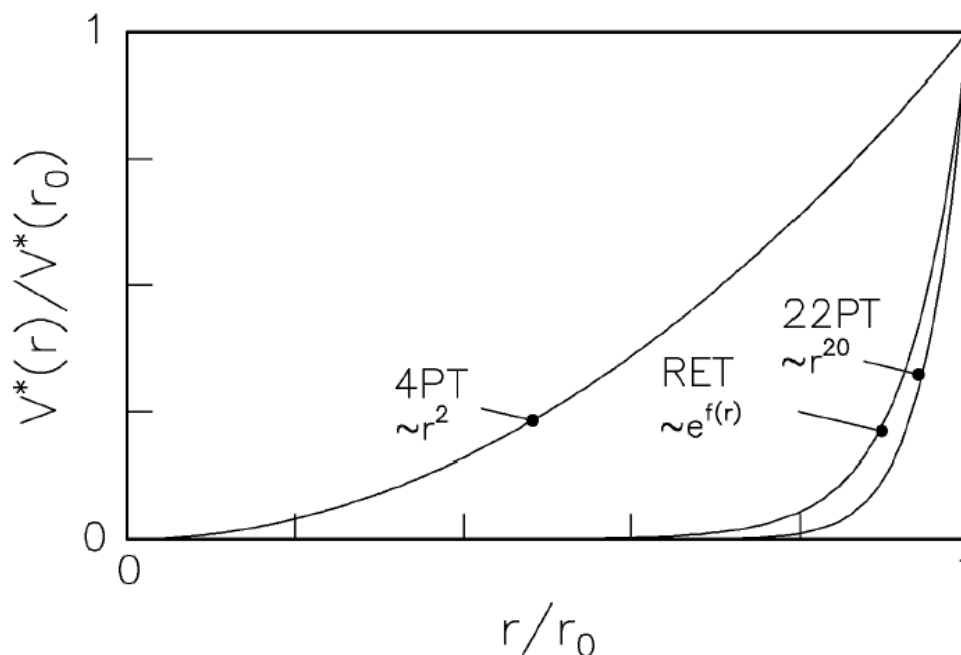
$$\Omega \geq \Omega_{\min} = \frac{40(n-1)}{3\hat{r}} \frac{\sqrt{E_m} \sqrt{m_{\max}}}{r_0 \sqrt{m_{\min}}}. \quad (2.2.6)$$

Pokud je frekvence dodávaného napětí nastavena na $\Omega = \Omega_{\min}$ a do vzorce (2.2.6) za V_{eff} dosadíme E_m , za m dosadíme m_{\max} , za Ω dosadíme Ω_{\min} , pak po odvození dostaneme vzorec

$$V_0 = \frac{80(n-1)}{3n\hat{r}^n} \frac{E_m m_{\max}}{e m_{\min}}, \quad (2.2.7)$$

pomocí něž může být určena vhodná amplituda radiofrekvenční části napájecího napětí [17,36].

Jak můžeme vidět na obrázku 2.2.1, výhoda 22-pólové pasti spočívá v tom, že oproti pastem s nižším počtem pólů, má v oblasti tyčí strmý efektivní potenciál, což znamená, že je efektivní potenciál lokalizován blízko tyčí. Ionty tedy nejsou většinu času pobytu v pasti ovlivňovány radiofrekvenčním polem pasti. Vyšší počet pólů již nepřináší výrazné zlepšení, avšak past o více pólech je hůře konstrukčně proveditelná [17].



Obrázek 2.2.1: Porovnání závislosti relativního efektivního potenciálu na relativní poloze iontu v pasti kvadrupólové pasti, prstencové elektrodové pasti a 22-pólové pasti. Převzato z [17].

2.3 Systém hmotnostní analýzy

Systém hmotnostní analýzy se skládá z hmotnostního spektrometru, detektoru, diskriminátoru signálu a digitálního čítače pulzů.

2.3.1 Funkce kvadrupólového hmotnostního spektrometru

V oblasti mezi iontovým zdrojem a 22-pólovou iontovou pastí a v oblasti mezi 22-pólovou iontovou pastí a detektorem jsou ionty selektovány pomocí hmotnostního spektrometru. Jako hmotnostní spektrometry se používají kvadrupólové hmotnostní spektrometry. Ty jsou tvořeny čtyřmi tyčemi hyperbolického průřezu. Na dvě protější tyče je přiváděno napětí $(U_0 - V_0 \cos \Omega t)$, tedy kladná složka stejnosměrného napětí, na zbývající dvě je přiváděno napětí $-(U_0 - V_0 \cos \Omega t)$. Při vstupu iontů do prostoru mezi tyčemi začnou ionty oscilovat. Při vhodném nastavení kvadrupólu je průchod stabilní jen pro ionty o daném m/z , kde m je hmotnost iontu a z je náboj iontu. Ostatní ionty dopadnou na tyče a jsou jimi zachyceny. Změnou U_0 a V_0 při zachování jejich poměru U_0/V_0 můžeme nastavit průchod pro ionty o jiném poměru m/z .

Elektrický potenciál iontu v elektrickém poli, které tvoří kvadrupól, můžeme vyjádřit pomocí vzorce

$$\Phi = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2}, \quad (2.3.1)$$

kde r_0 je vzdálenost mezi dvěma protějšími elektrodami a $\Phi_0 = (U_0 - V_0 \cos \Omega t)$ je potenciál mezi nimi. Předpokládejme jednou nabitý iont, tedy $q = e$. Pohybové rovnice iontu $m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E}(\vec{r})$ mají po dosazení tvar

$$\ddot{x} + \frac{e}{mr_0^2} (U_0 - V_0 \cos \Omega t) x = 0, \quad (2.3.2)$$

$$\ddot{y} - \frac{e}{mr_0^2} (U_0 - V_0 \cos \Omega t) y = 0. \quad (2.3.3)$$

Po zavedení parametrů

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{4 \cdot e \cdot U_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2}, \quad (2.3.4)$$

který reprezentuje stejnosměrnou složku,

$$q_u = q_x = -q_y = \frac{2 \cdot e \cdot V_0}{m \cdot \Omega^2 \cdot r_0^2}, \quad (2.3.4)$$

který reprezentuje střídavou složku, a

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}, \quad (2.3.5)$$

který reprezentuje čas, pohybové rovnice, nabývají tvar Mathieuovy rovnice

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0, \quad (2.3.4)$$

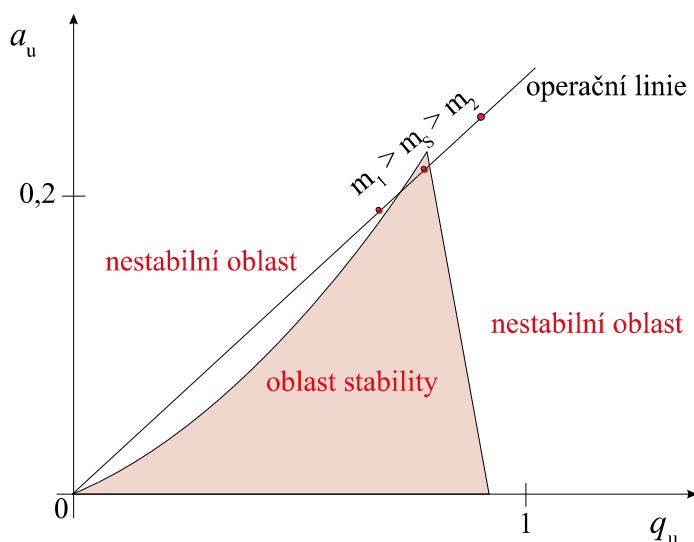
po jejím vyřešení můžeme dostat trajektorii pohybu iontů. Podrobnější odvození můžeme vidět v [37].

Na obrázku 2.3.1.1 je vykreslena závislost a_u na q_u . Můžeme zde vidět oblasti stability tvaru trojúhelníku pro jednotlivé m , jestliže se a_u a q_u nacházejí v oblasti stability pro daný iont, iont projde spektrometrem. Pro průchod iontů o pouze jedné hmotě m musíme nastavit a_u a q_u (potažmo U_0 a V_0), abychom byli na vrcholku oblasti nestability. Změnou U_0 a V_0 při zachování jejich poměru U_0/V_0 se pohybujeme po linii. Takto pracuje druhý hmotnostní filtr, který je součástí detekčního systému. Snížením poměru U_0/V_0 se zvýší počet prošlých iontů o různých m . V tomto módu může pracovat první hmotnostní filtr, který filtruje ionty vstupující z iontového zdroje do 22-pólové pasti.

Druhý, analyzační, kvadrupólový hmotnostní spektrometr používaný na aparatuře je schopný pracovat s ionty od hmotnosti 1 – 200 atomárních jednotek.

Další z parametrů spektrometrů je přesnost udávána jako $\Delta m/m$ (kde m je hmotnost částice a Δm bývá šířka v půlce maxima), která říká, jakou má spektrometr schopnost rozlišit dva druhy částic (v našem případě atomárních nebo molekulárních iontů) o blízkých hmotnostech. Horní hranice přesnosti druhého kvadrupólového

spektrometru byla odhadnuta jako $1/200$, což je plně dostačující pro potřeby experimentů na pasti.



Obrázek 2.3.1.1: Závislost parametru a_u na parametru q_u . Převzato a upraveno z [38].

2.3.2 Ostatní komponenty detekčního systému

Jak bylo uvedeno výše, ionty vypouštěné z pasti jsou po selekci hmotnostního spektrometru detekovány. Jelikož iontový proud nabývá malých hodnot, je třeba signál před detekcí násobit. K těmto účelům se používá mikrokanálková destička MCP assembly F4655–12 firmy Hamamatsu. Jedná se o destičku obsahující kanálky většinou kruhového průřezu, jejichž povrch je pokrytý materiálem schopným sekundární emise elektronů. Po dopadu iontu, elektronu nebo fotonu na stěnu kanálku jsou vyraženy sekundární elektrony, tyto elektrony lavinovým jevem emitují další elektrony. Elektrony jsou urychlovány elektrickým polem k výstupu destičky, kde je následovně měřen elektronový proud [39]. Velkou výhodou oproti předchozímu Dalyho detektoru [40], který byl používán při experimentech na aparatuře iontové pasti, je schopnost mikrokanálkového detektoru detekovat i záporné ionty po změně přiložených napětí.

Další části detekčního systému jsou diskriminátor, který slouží k eliminaci šumu, a digitální čítač pulzů. Díky přítomnosti čítače je možné počítat jednotlivé ionty.

2.4 Systém chlazení

Měděná komůrka, ve které je 22-pólová iontová past uložena, je připojena k heliovému chladicímu systému, jehož stěžejní částí je chladicí hlava Leybold RGD 210 s kompresorem Leybold RW2. Kompresor stlačuje plynné helium do chladicí hlavy, kde se plyn rozpíná, čímž dochází ke zchlazení uzavřeným cyklem. Chladicí hlava je dvoustupňová. Při prvním stupni chladicí hlava chladí komůrku obklopující past, při druhém stupni je chladicí hlava tepelně připojena přímo k pasti. Poté se plyn vrací do kompresoru.

V místě upevnění pasti je obsazen topný element, kterým je možné kontrolovat teplotu pasti v rozsahu 10 – 100 K.

2.5 Měření teploty

Za teplotu neutrálního nosného plynu považujeme teplotu stěn krytu kolem pasti změřenou pomocí silikonové diody Lakeshore DT-471-C4. Pro ověření teploty iontů je možné použít známou reakci s významnou závislostí na teplotě v měřeném oboru.

Jednou z takových reakcí je tvorba He_2^+ , která byla již několikrát měřena [41,42].



Pro naši aparaturu bylo zjištěno dobré prochlazení zachycených iontů, jak je uvedeno v [33].

2.6 Vakuový systém

Součástí aparatury je třístupňový systém pro vytvoření a udržování vakua. Iontový zdroj, 22-pólová past a detektor jsou každý zvlášť ve své vakuové komoře, které jsou navzájem propojené. Každá z těchto komor je čerpána svojí vlastní turbomolekulární vývěvou. Turbomolekulární vývěva od komory s 22-pólovou pastí a turbomolekulární vývěva od komory s detektorem jsou připojeny ke společné malé drag vývěvě. Turbomolekulární vývěva od komory obsahující iontový zdroj je připojena na další malou drag vývěvu. Obě drag pumpy jsou připojeny ke scroll vývěvě. Tímto způsobem zapojení vývěv je omezeno zpětné protékání vodíku a helia z iontového zdroje do iontové pasti. Mezní tlak ve vakuové komoře obsahující iontovou past je v řádech 10^{-8} Pa.

Iontový zdroj je napouštěn neutrálním plynem z lahve připojené trubičkou k iontovému zdroji. Do iontové pasti vedou trubičky, kterými může být past nezávisle napouštěna neutrálními plyny. Množství napuštěných plynů regulujeme přesnými vysokovakuovými ventily.

2.7 Měření tlaku

Tlak ve vakuové komoře 22-pólové iontové pasti je měřen ionizačním vakuometrem se žhavenou katodou.

Tlak ve 22-pólové iontové pasti, která je ve vakuové komoře uložena v měděné komoře, je měřen viskózním vakuometrem s rotující kuličkou (SRG2 firmy MKS instruments), který je připojen k pasti. Princip vakuometru je následující: Malá ocelová kulička levitující mezi dvěma magnety se roztočí střídavým magnetickým polem na určitý počet otáček. Poté se změří čas, po němž poklesne počet otáček na danou hodnotu. Z rychlosti poklesu počtu otáček, znalosti parametrů kuličky a znalosti parametrů plynu je vypočten tlak [43]. Postup se provádí vícekrát.

Jelikož viskózní vakuometr není praktický pro měření tlaku při běžném provozu aparatury, neboť je pomalý a vyžaduje aktivní obsluhu, je tlak měřený pomocí ionizačního vakuometru. K tomu je třeba kalibrace tlaku v pasti pomocí ionizačního vakuometru umístěného ve vnější vakuové komoře. Kalibrace je závislá na druhu plynu a provádí se napouštěním daného plynu do vakuové komory za současného zaznamenávání tlaku změřeného oběma vakuometry. Vztah mezi tlakem ve vakuové komoře p_{vc} změřeného ionizačním vakuometrem a tlakem v pasti p_{22PT} změřeného viskózním vakuometrem je dán vztahem

$$p_{22PT} = C \cdot p_{vc} + p_{off}, \quad (2.7.1)$$

kde C je kalibrační konstanta pro daný plyn a p_{off} je mezní tlak viskózního vakuometru. Tento vzorec platí, pokud jsou teploty v pasti a ve vakuové komoře stejné.

22-pólová iontová past se ve vakuové komoře navíc nachází v měděné komoře, která je chlazená pomocí heliového chladiče. Teplota v pasti nabývá hodnot od 10 K po 300 K, oproti teplotě zbytku vakuové komory, kde je teplota 300 K. Pro plyn v rovnováze při molekulárních podmínkách platí vzorec pro tepelnou transpiraci

$$\frac{p_{22PT}}{p_{vc}} = \frac{\sqrt{T_{22PT}}}{\sqrt{T_{vc}}}, \quad (2.7.2)$$

kde p_{22PT} a T_{22PT} odpovídají tlaku a teplotě v pasti a p_{vc} a T_{vc} zase odpovídají tlaku a teplotě ve vakuové komoře.

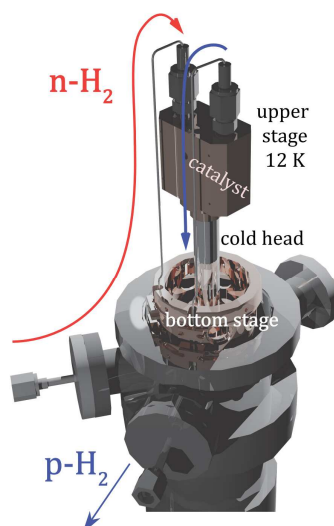
Vezmeme-li v úvahu závislosti (2.7.1) a (2.7.2), dostaneme vztah vyjadřující koncentraci v pasti

$$n_{22PT} = \frac{p_{22PT}}{k_B T_{22PT}} = C \frac{p_{vc}}{k_B \sqrt{T_{22PT} T_{vc}}}. \quad (2.7.3)$$

Koncentraci neutrálního plynu potřebujeme k dalšímu zpracování dat, jak je vysvětleno níže v podkapitole 2.10.

2.8 Generátor para-H₂

V případě potřeby studia reakce v závislosti na jaderné spinové konfiguraci se k aparatuře dá připojit generátor para-H₂, který je v naší laboratoři v KFPP k dispozici. Rozdíl mezi para-H₂ a o-H₂ je rozepsán v podkapitole 1.4.



Obrázek 2.8.1: Nákres generátoru para-H₂. Na obrázku je znázorněna cesta molekulárního vodíku H₂. Můžeme zde také vidět katalyzační kontejner a chladič, ke kterému je katalyzační kontejner připevněn. Převzato z [44].

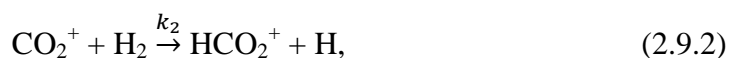
Generátor para-H₂ slouží ke konverzi o-H₂ na p-H₂ a byla pomocí něj na aparatuře 22-pólové pasti studována reakce $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ [27]. Ke konverzi dochází pomocí paramagnetického materiálu, který je zchlazen na teplotu 11 – 18 K. Jako paramagnetický materiál může být použit například oxid železitý (Fe₂O₃). Součástí generátoru je chladicí hlava, která slouží ke chlazení katalyzačního kontejneru, kde dochází ke konverzi. Vakuum zajišťují turbomolekulární a rotační pumpa. Tlak ve vakuové komoře dosahuje hodnot nižších než 10⁻³ Pa, což je

dostatečné pro tepelnou izolaci kontejneru. Normální H₂ je přiváděn z lahve do kontejneru trubičkou, přičemž vodní páry a některé další nečistoty obsažené ve vodíku jsou vymrazeny ještě před vstupem do kontejneru [44]. Z kontejneru vystupuje trubičkou obohacený vodík, který se skládá téměř z čistého p-H₂ (99,5 %) [27].

2.9 Zdroj atomárního vodíku (HAS)

V případě potřeby měření reakce iontu s atomárním vodíkem H je k dispozici zdroj atomárního vodíku (HAS). Molekulární vodík je nejprve rozložen radiofrekvenčním výbojem ve skleněné trubici. Téměř čistý atomární vodík poté proudí skrze chlazenou trubičku, kterou nazýváme akomodátor. V akomodátoru je udržován takový tlak, aby byl svazek vystupujících atomů tvořen v molekulárním režimu. Tedy aby téměř nedocházelo ke srážkám mezi atomy po posledním odrazu od stěny chlazené trubičky. Tak je formován svazek atomárního vodíku s Maxwellovým rozdělením rychlostí s nastavitelnou teplotou v oboru od 7 K do 300 K.

Rozdělení rychlostí H dobře odpovídá Maxwellovu rozdělení, což bylo ukázáno pomocí metody time-of-flight [33,45]. U výstupu (HAS) je mechanická závěrka, která může zastavit proud atomárního vodíku. Spolu s atomárním vodíkem H vytéká z (HAS) jako pozadí také molekulární vodík H₂. Pro zjištění koncentrace atomárního vodíku [H] i koncentrace molekulárního vodíku [H₂] je třeba (HAS) kalibrovat. Kalibrace se může provádět například pomocí měření reakcí



u kterých byla již dříve dobře změřena rychlostní konstanta. Koncentrace [H] a [H₂] tedy mohou být zjištěny z poklesu a nárůstu příslušných iontů a znalosti příslušných rychlostních konstant.

2.10 Zpracování dat

2.10.1 Chemické reakce

Reakční rychlost je změna látkového množství reagující látky v jednotce objemu za jednotku času. Její význam si vysvětlíme na binární reakci. Mějme tedy reakci typu A + B → C + D. Reakční rychlost můžeme určit jako

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}, \quad (2.10.1.1)$$

kde hranaté závorky označují koncentrace, tedy počet částic v jednotce objemu.

Rychlost binární reakce se také dá určit jako

$$r = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (2.10.1.2)$$

kde k je rychlostní konstanta reakce. Jednotky rychlostní konstanty pro případ binární reakce jsou cm^3s^{-1} . Rychlostní konstanta je vždy kladná.

Uvážíme-li rovnici (2.10.1.1) a (2.10.1.2), tak je zřejmé, že rychlostní konstanta se dá určit z diferenciální rovnice

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] \quad (2.10.1.3)$$

[46].

V podmínkách 22-pólové pasti při měření iont molekulových reakcí (například reakce typu $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$) navíc platí $[A^+] \ll [B]$ (tedy $[B]$ můžeme brát jako konstantu nezávislou na čase). Tudíž se dá řešení diferenciální rovnice (2.10.1.3) zapsat jako

$$[A^+] = [A^+]_0 \cdot e^{-k \cdot [B] \cdot t}, \quad (2.10.1.4)$$

kde $[A^+]_0$ počáteční koncentrace iontu A^+ (v čase $t = 0$). Tedy rychlostní konstantu můžeme určit ze znalosti koncentrace neutrálního reaktantu $[B]$ a z poklesu počtu A^+ . Jelikož ve vzorci vystupuje poměr $[A^+]/[A^+]_0$, tak můžeme koncentraci zaměnit za počet, počet iontů budeme od teď značit jen jako A^+ a A^+_0 .

Známé hodnoty rychlostních konstant reakcí jsou shromažďovány v databázích. Jako příklad si můžeme uvést databázi KIDA (KInetic DATabase for Astrochemistry) [47].

2.10.2 Sít' chemických reakcí

Jak bylo řečeno, je zvykem dívat se na sít' chemických reakcí jako na sadu kontinuálních diferenciálních rovnic. Uvedme si příklad, jak můžeme sadu chemických reakcí převést na odpovídající diferenciální rovnice

Mějme dvě iont-molekulové reakce, které jsou rovnováže



kde k_0, k_1 jsou rychlostní koeficienty reakcí popisující rychlosti reakcí.

Tyto reakce popíšeme diferenciálními rovnicemi

$$\begin{aligned}\frac{dA^+}{dt} &= -k_I \cdot [B] \cdot A^+ - k_{II} \cdot [E] \cdot A^+ = (-k_I \cdot [B] - k_{II} \cdot [E]) \cdot A^+ \\ \frac{dC^+}{dt} &= k_I \cdot [B] \cdot A^+ \\ \frac{dF^+}{dt} &= k_{II} \cdot [E] \cdot A^+\end{aligned}\tag{2.10.2.2}$$

kde členy v hranaté závorce označují koncentrace odpovídajících prvků.

Označme $k_I \cdot [B] = p_0$, $k_{II} \cdot [E] = p_1$, $A^+ = y_0$, $C^+ = y_1$, $F^+ = y_2$. Soustavu rovnic můžeme pak zapsat jako

$$\frac{d\begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}}{dt} = \begin{pmatrix} -p_0 - p_1 & 0 & 0 \\ p_0 & 0 & 0 \\ p_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}\tag{2.10.2.3}$$

[48].

V případě složitější sítě chemických rovnic vypadá soustava diferenciálních rovnic i jejich řešení podstatně složitěji.

3. Výsledky měření

3.1 Studium reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$

3.1.1 Kalibrace HAS

Při zpracování výsledků měření reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$ byly použity hodnoty koncentrace atomárního vodíku $[\text{H}]$ ve svazku, které byly spočítány z měření kalibračních reakcí $\text{CO}_2^+ + \text{H} \xrightarrow{k_1} \text{HCO}^+ + \text{O}$ a $\text{CO}_2^+ + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCO}_2^+ + \text{H}$.

Z poklesu počtu iontů CO_2^+ , nárůstu počtu iontů HCO^+ a HCO_2^+ ze znalosti rychlostních konstant jednotlivých reakcí

$$k_1 = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (3.1.1.1)$$

$$k_2 = 9,5 \cdot (T_{\text{coll}}/300\text{K})^{-0,15} \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (3.1.1.2)$$

kde T_{coll} je srážková teplota, [7] byla určena koncentrace atomárního vodíku $[\text{H}]$ jako

$$[\text{H}] = (30 \pm 3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (3.1.1.3)$$

pro $T_{\text{H}} > 40 \text{ K}$, $10 \text{ K} < T_{22\text{PT}} < 21 \text{ K}$ a

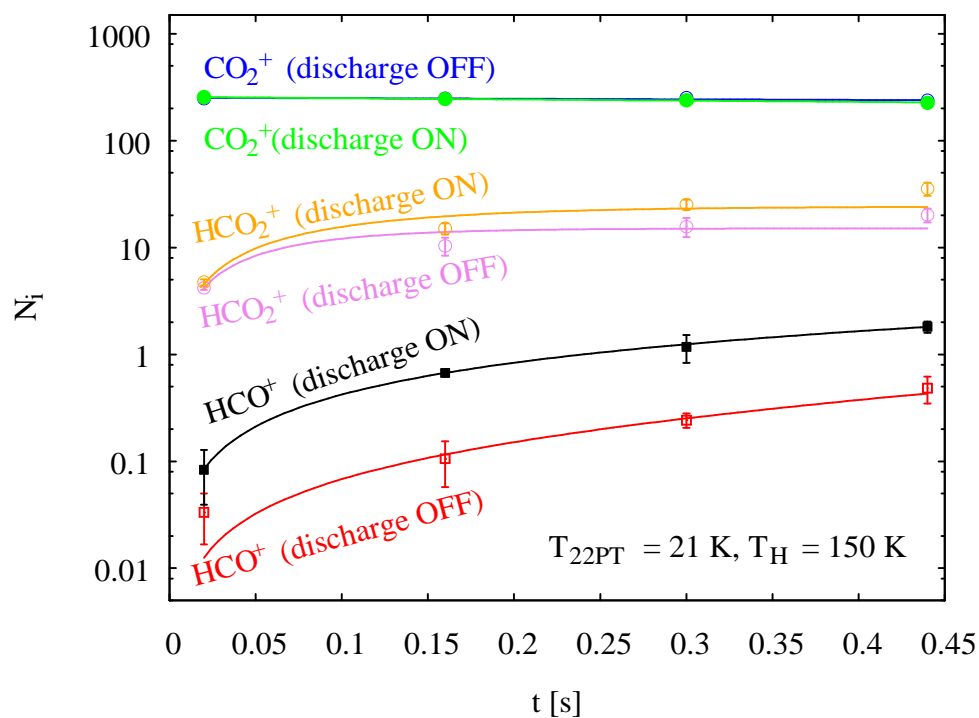
$$[\text{H}] = (7 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (3.1.1.4)$$

pro $T_{\text{H}} < 10 \text{ K}$, $T_{22\text{PT}} = 11 \text{ K}$, kde T_{H} je teplota atomárního vodíku ve svazku a $T_{22\text{PT}}$ je teplota pasti.

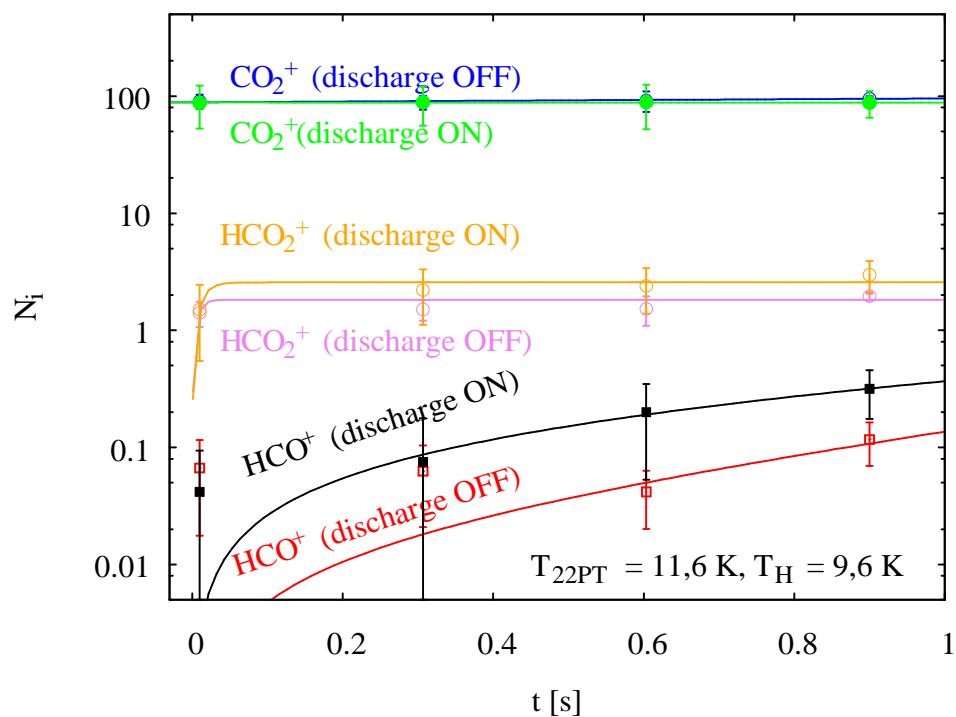
Srážková teplota, která se používá při výpočtu nárůstu iontů HCO^+ a HCO_2^+ se určí pomocí vzorce

$$T_{\text{coll}} = \frac{T_{\text{H}} \cdot m_{\text{NH}^+} + T_{22\text{PT}} \cdot m_{\text{H}}}{m_{\text{NH}^+} + m_{\text{H}}}, \quad (3.1.1.5)$$

kde m_{NH^+} a m_{H} jsou molekulové hmotnosti odpovídajících iontů. Příklad měření můžeme vidět na obrázku 3.1.1.1. a obrázku 3.1.1.2.



Obrázek 3.1.1.1: Změna počtu iontů CO_2^+ , HCO^+ a HCO_2^+ v závislosti na čase při teplotě svazku atomárního vodíku $T_{22\text{PT}} = 21 \text{ K}$ a teplotě pasti $T_{\text{H}} = 150 \text{ K}$.



Obrázek 3.1.1.2: Změna počtu iontů CO_2^+ , HCO^+ a HCO_2^+ v závislosti na čase při teplotě svazku atomárního vodíku $T_{22\text{PT}} = 11,6 \text{ K}$ a teplotě pasti $T_{\text{H}} = 9,6 \text{ K}$.

3.1.2 Příprava na měření

Ionty NH^+ jsou produkovány ze čpavku NH_3 ionizací elektrony v iontové zdroji. Atomární vodík H je produkován v HAS. Musíme však uvážit, že kromě H z HAS do pasti také dostává H_2 a že kromě NH^+ dostávají z iontového zdroje do pasti také NH_3 a ionty NH^{2+} , NH^{3+} . Iont NH^+ reaguje i s H_2 a těžší ionty také reagují s H a H_2 . V pasti tedy kromě reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$ současně probíhají další reakce, například $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2^+$, $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}, \dots$

V případě jedné reakce se běžně rychlostní konstanta určuje z poklesu počtu primárních iontů. V tomto případě se počet iontů NH^+ téměř nemění (reakce je pomalá). Rychlostní konstanta k_3 bylo tedy třeba spočítat ze změny počtu iontů N^+ .

Při zpracování výsledků jsme kromě reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \xrightarrow{k_3} \text{N}^+ + \text{H}_2$ uvažovali také ztrátu iontů N^+ s NH_3 , která je reprezentována rychlostní konstantou k_{loss} , tedy



Při ztrátě N^+ neuvažujeme reakce N^+ s atomárním nebo molekulárním vodíkem, protože jsou pomalé.

Reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \xrightarrow{k_3} \text{N}^+ + \text{H}_2$ a $\text{N}^+ + \text{NH}_3 \xrightarrow{k_{\text{loss}}} \dots$ mohou být popsány systémem diferenciálních rovnic

$$\frac{d\text{N}^+}{dt} = k_3 \cdot \text{NH}^+ \cdot [\text{H}] - k_{\text{loss}} \cdot \text{N}^+ \cdot [\text{NH}_3] \quad (3.1.2.2)$$

$$\frac{d\text{NH}^+}{dt} = -k_3 \cdot \text{NH}^+ \cdot [\text{H}]. \quad (3.1.2.3)$$

Vyřešením soustavy dostaneme

$$\begin{aligned} \text{N}^+ = & e^{-k_{\text{loss}} \cdot [\text{NH}_3] \cdot t} \cdot \left(\text{N}^+_0 - \text{NH}^+_0 \frac{k_3 \cdot [\text{H}]}{k_{\text{loss}} \cdot [\text{NH}_3] - k_3 \cdot [\text{H}]} \right) + \\ & + e^{-k_3 \cdot [\text{H}] \cdot t} \frac{k_3 \cdot [\text{H}]}{k_{\text{loss}} \cdot [\text{NH}_3] - k_3 \cdot [\text{H}]} \end{aligned} \quad (3.1.2.4)$$

$$\text{NH}^+ = \text{NH}^+_0 e^{-k_3 \cdot [\text{H}] \cdot t}. \quad (3.1.2.5)$$

Ve funkci (3.1.2.5) vezmeme jako volný parametr počáteční počet iontů NH^+_0 a $k_3[\text{H}]$. Funkcí (3.1.2.5) proložíme závislost počtu iontů NH^+ na čase, z čehož dostáváme NH^+_0 , které následovně dosadíme do funkce (3.1.2.4). Do funkce (3.1.2.4) také dosadíme ztrátový člen $k_{\text{loss}}[\text{NH}_3]$, který jsme dostali z (již dříve měřeného) nezávislého měření ztráty N^+ v závislosti na koncentraci směsi $[\text{He}, \text{NH}_3]$, která se dostává z iontového zdroje do pasti. $k_{\text{loss}}[\text{NH}_3]$ se spočítá jako

$$k_{\text{loss}}[\text{NH}_3] = (1,1 \cdot 10^{-11} [\text{He}, \text{NH}_3] + 0,25) \text{ s}^{-1}. \quad (3.1.2.6)$$

Funkcí (3.1.2.4) proložíme závislost počtu iontů N^+ na čase, přičemž jako volný parametr vezmeme N^+_0 a $k_3[H]$. Z výsledku proložení dostaneme $k_3[H]$ a ze znalosti $[H]$, kterou jsme získali z kalibrace HAS, dostaneme rychlostní konstantu k_3 .

Výslednou konstantu pro danou teplotu však dostaneme až po odečtení rychlostní konstanty k_{3off} , kterou jsme získali z naměřených výsledků při vypnutém výboji v HAS, od rychlostní konstanty k_{3on} , kterou jsme spočítali z výsledků naměřených při zapnutém výboji

$$k_3 = k_{3on} - k_{3off}. \quad (3.1.2.7)$$

3.1.3 Výsledek studia reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$

Reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$ byla studována pro různé hodnoty teplot T_{22PT} a T_H . Průběh jednotlivých měření při různých teplotách je vykreslen v obrázcích 3.1.3.1 – 3.1.3.7. Z těchto měření byly pomocí programu Gnuplot určeny rychlostní konstanty pro dané teploty. Ty jsou vykresleny v obrázku 3.1.3.8. Jak je vidět, rychlostní konstanty reakce při různých teplotách byly určeny s velkou chybou. Po vyhodnocení některých měření rychlostní konstanty dokonce vykazují záporné hodnoty. Z důvodu pomalé rychlosti reakce a zároveň malé koncentrace $[H]$ byla reakce měřena na hranici měřitelnosti aparatury. Přestože z naměřených dat zjišťujeme hodnoty rychlostních konstant pro dané teploty pouze s malou přesností, je možné diskutovat hodnotu aktivační energie potřebné pro průběh reakce E_{A0} , popřípadě vazebnou energii ΔH_0 . Můžeme alespoň získat její horní odhad a to následující úvahou.

Jelikož je reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$ pomalá, můžeme předpokládat, že je pro její průběh potřeba aktivační energie E_{A0} , tedy pro její rychlostní konstantu platí Arrheniova závislost (1.5.6.), navíc z obrázku 1.5.1 vidíme, že

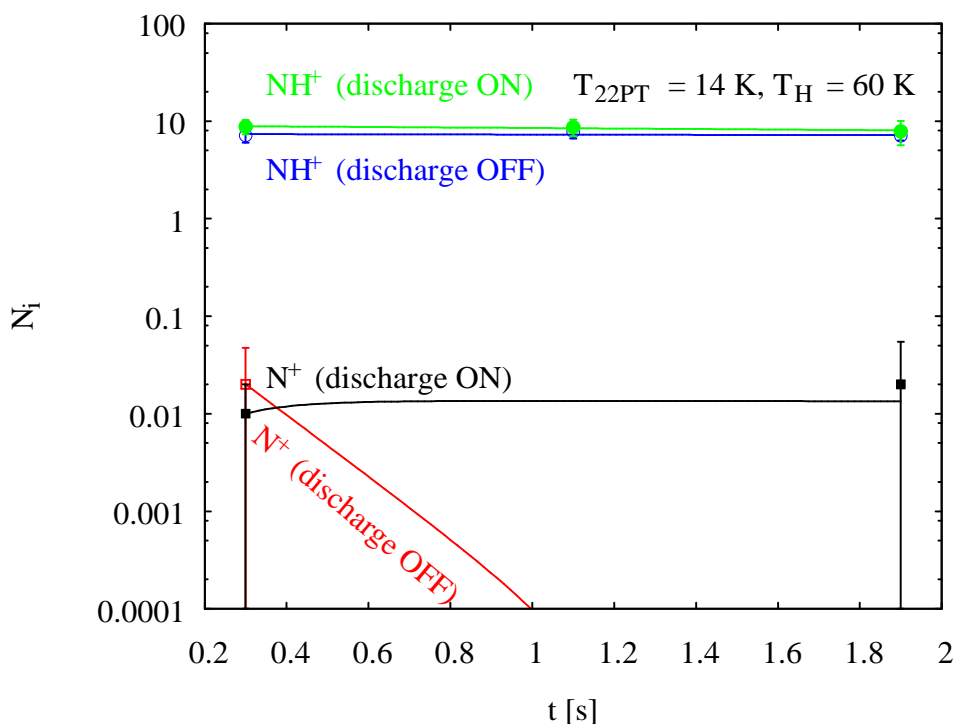
$$E_{A0} = E_{A1} - \Delta H, \quad (3.1.3.1)$$

kde, jak již bylo řečeno E_{A0} , je aktivační energie reakce $NH^+ + H \rightarrow N^+ + H_2$, které odpovídá rychlostní konstanta označená jako k_3 , E_{A1} je aktivační energie reakce $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$, které odpovídá rychlostní konstanta k_1 a ΔH je vazebná energie iontu NH^+ . Pro odhad můžeme psát

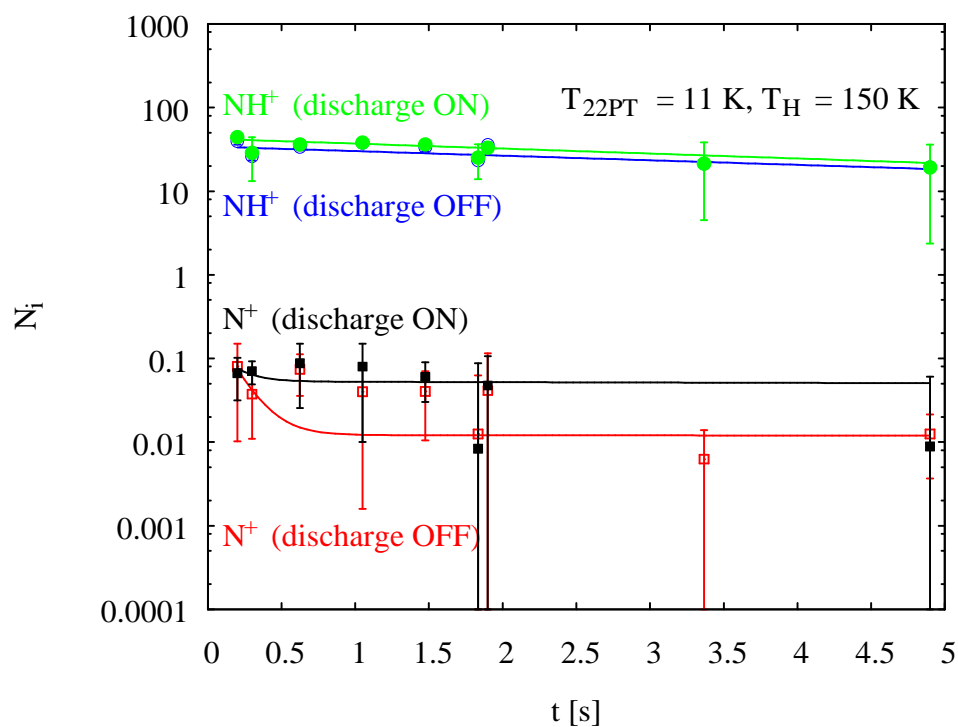
$$k_3 = k_{A1} \cdot \exp(-E_{A1}/k_B T) \cdot \exp(\Delta H/k_B T), \quad (3.1.3.2)$$

kde jsou energie v jednotkách eV.

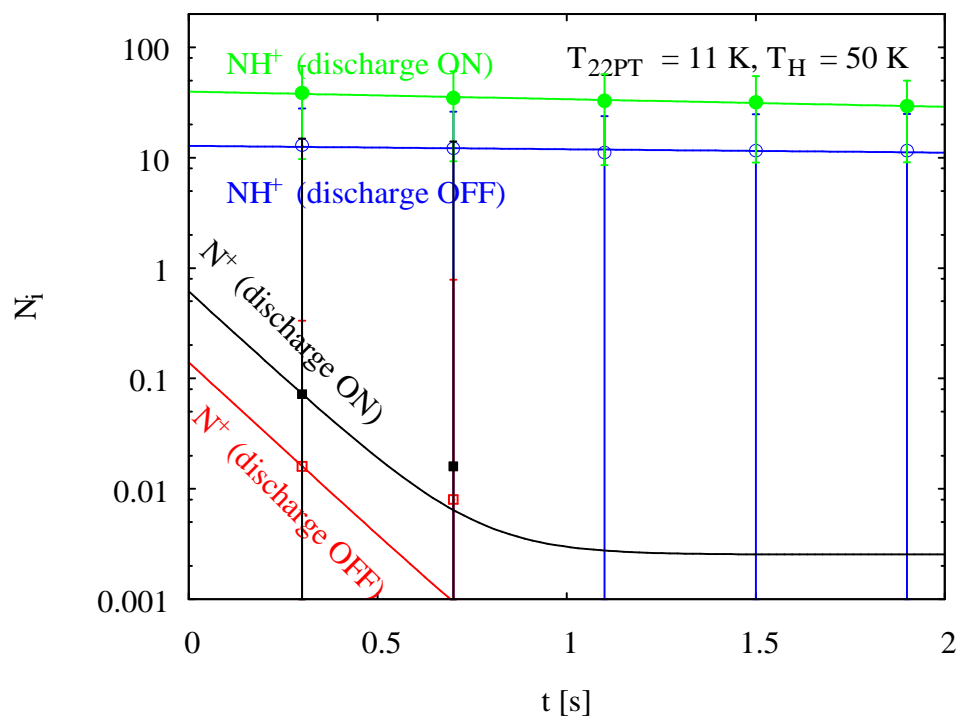
Prefaktor k_{A1} reakce $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ jsem v rovnici (3.1.3.2) dosadila Langevinův vzorec ve tvaru (1.2.2.5), kam jsem za polarizaci H_2 dosadila hodnotu $0,8 \text{ \AA}^3$ [49]. Pro lepší porovnání s obrázkem 1.5.1 a jsem do (3.1.3.2) dosadila energie v K, přičemž $E_{A1} = 230 \text{ K}$ dle [23]. Zkusmo jsem dosadila několik hodnot ΔH . Výsledky můžete vidět na obrázku 3.1.3.8, přičemž můžeme vidět, že její horní odhad bude kolem 50 K, tedy odhadnutý dolní odhad E_{A0} je v hodnotách kolem 180 K.



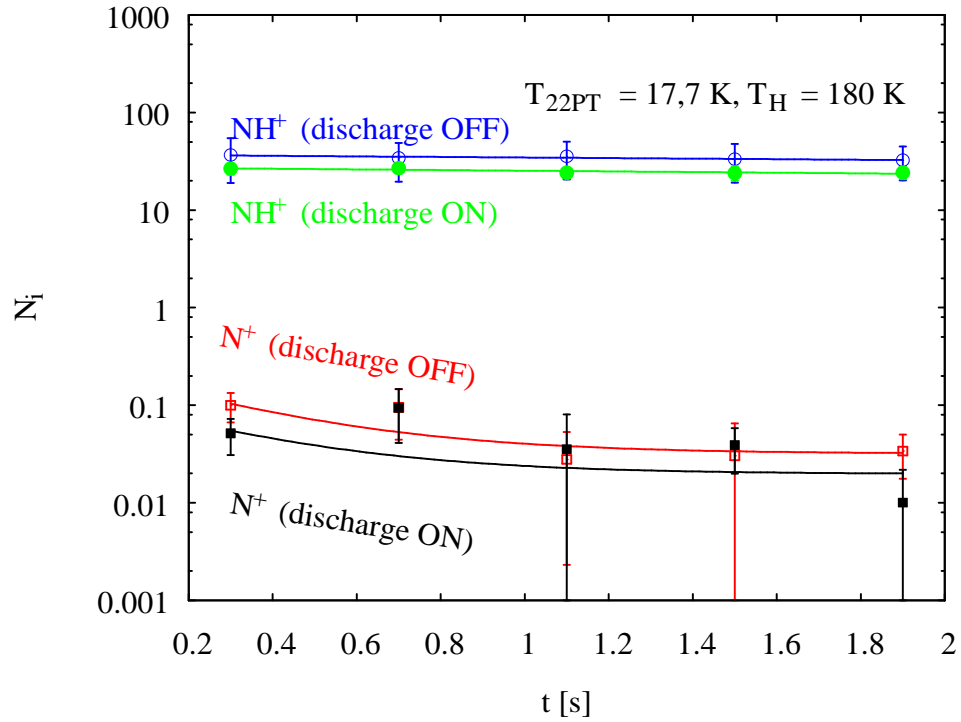
Obrázek 3.1.3.1: Změna počtu iontů N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotě svazku atomárního vodíku $T_{22PT} = 14 \text{ K}$ a teplotě pasti $T_H = 60 \text{ K}$. Rychlostní konstanta při vypnutém výboji byla určena jako $k_{3off} = (-0,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, rychlostní konstanta při zapnutém výboji byla určena jako $k_{3on} = (36,50 \pm 25,99) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Jejich rozdíl je $k_3 = (36,60 \pm 18,38) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



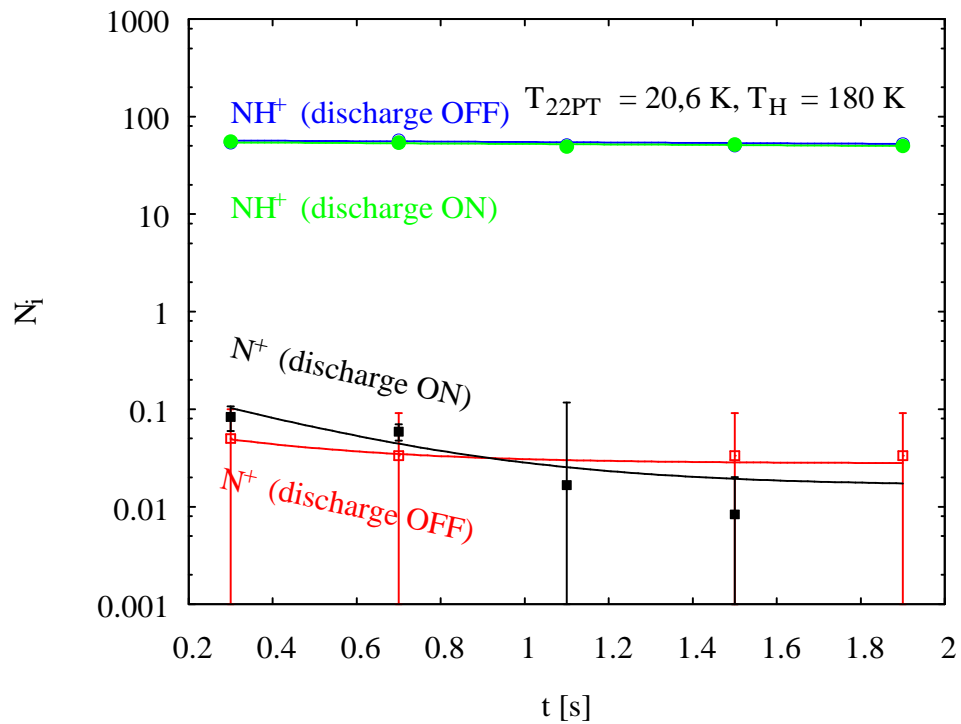
Obrázek 3.1.3.2: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 11$ K a $T_H = 150$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (8,52 \pm 3,18) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (29,99 \pm 5,93) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (21,46 \pm 4,76) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



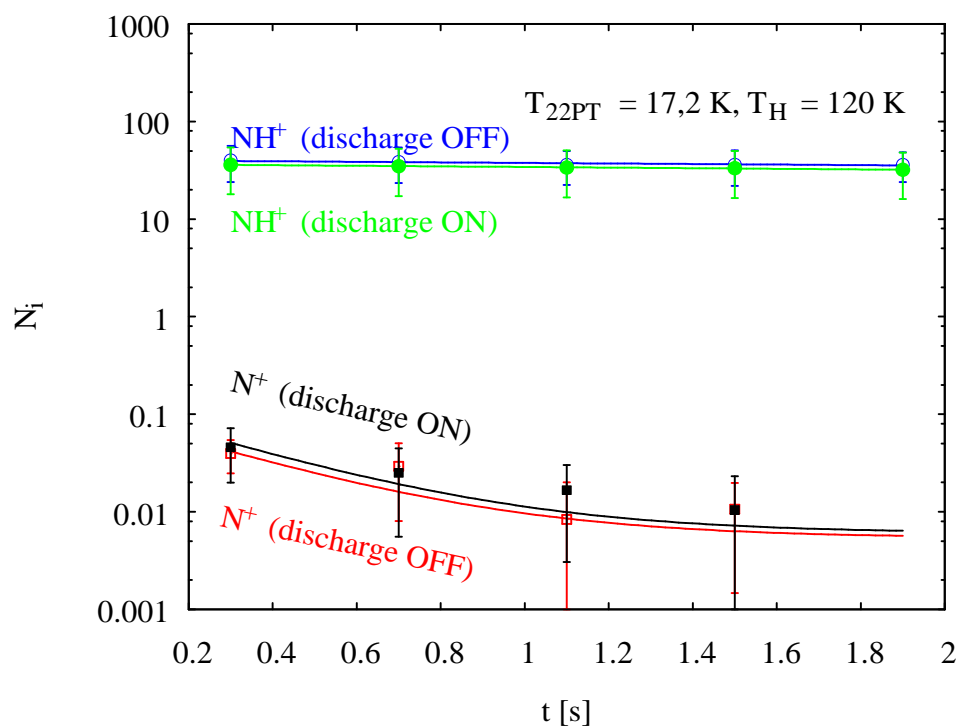
Obrázek 3.1.3.3: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 11$ K a $T_H = 50$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (0,12 \pm 0,99) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (1,54 \pm 1,81) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (1,43 \pm 1,46) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



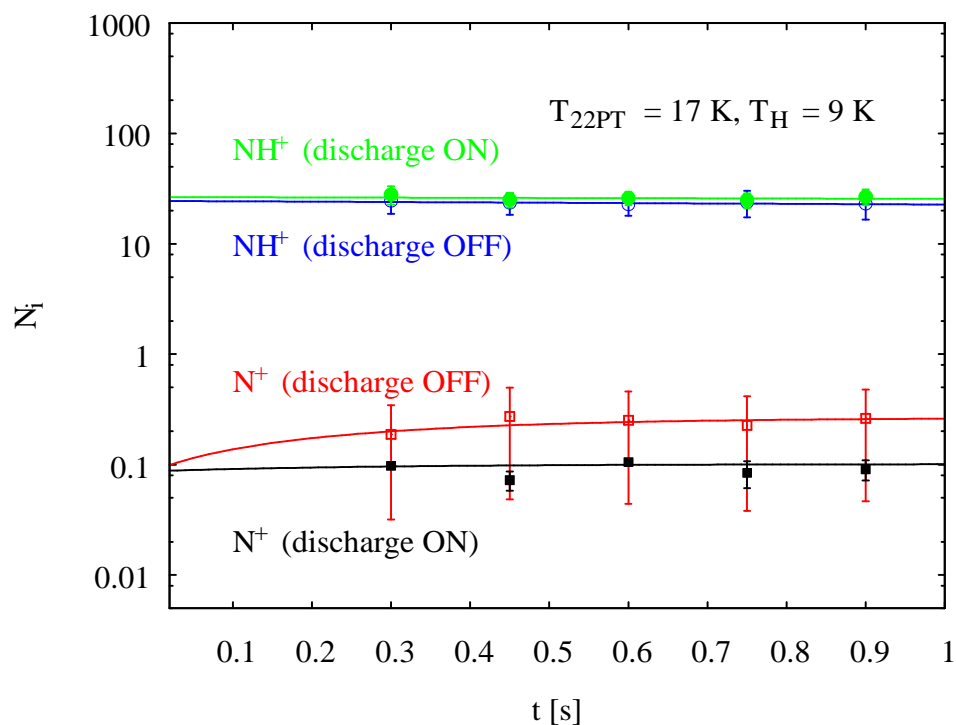
Obrázek 3.1.3.4: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17,7 \text{ K}$ a $T_H = 180 \text{ K}$. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (8,84 \pm 1,96) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (7,39 \pm 3,83) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-1,45 \pm 3,04) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



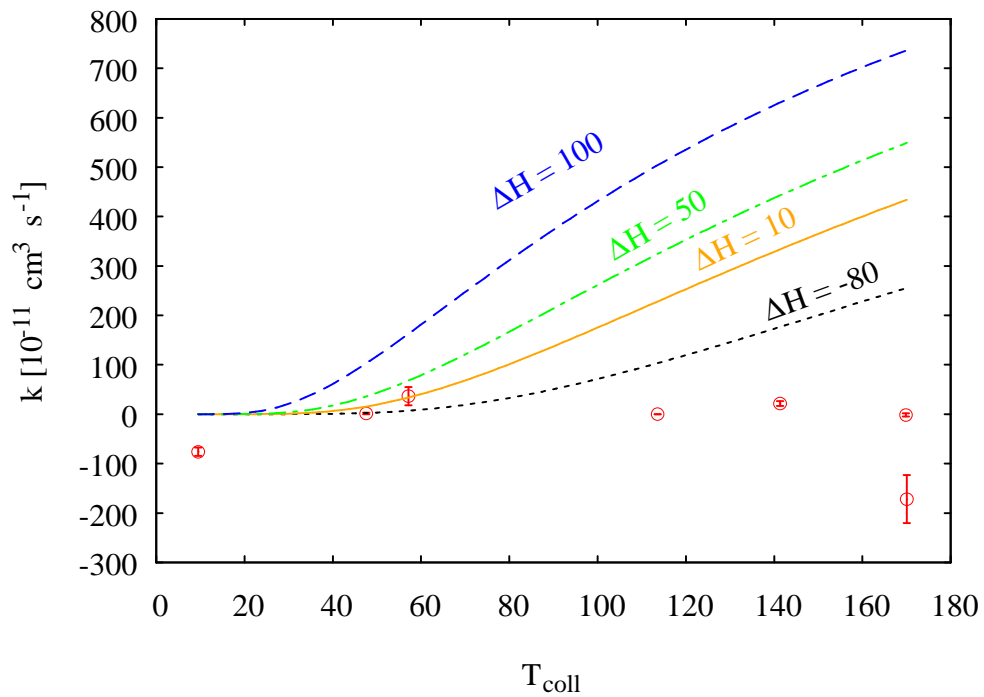
Obrázek 3.1.3.5: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 20,6 \text{ K}$ a $T_H = 180 \text{ K}$. Bylo určeno $k_{3off} = (174,75 \pm 68,93) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (2,80 \pm 1,87) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-171,95 \pm 48,76) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 3.1.3.6: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17,2 \text{ K}$ a $T_H = 120 \text{ K}$. Bylo určeno $k_{3off} = (0,052 \pm 0,012) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (0,043 \pm 0,023) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-0,0085 \pm 0,018) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 3.1.3.7: Změna počtu N^+ a NH^+ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17 \text{ K}$ a $T_H = 9 \text{ K}$. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (115,66 \pm 11,08) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (39,57 \pm 4,80) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-76,09 \pm 8,54) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 3.1.3.8: Změřené hodnoty k_3 v závislosti na srážkové teplotě T_{coll} . Kromě změřených hodnot můžeme na obrázku také vidět spočítané hodnoty k_3 pro různé hodnoty ΔH .

Závěr

Byly změřeny kalibrační rovnice $\text{CO}_2^+ + \text{H} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{O}$ a $\text{CO}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCO}_2^+ + \text{H}$, z nichž byla určena koncentrace atomárního vodíku $[\text{H}]$ ze zdroje atomárního vodíku jako $[\text{H}] = (30 \pm 3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ pro $T_{\text{H}} > 40 \text{ K}$, $10 \text{ K} < T_{22\text{PT}} < 21 \text{ K}$ a $[\text{H}] = (7 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ pro $T_{\text{H}} < 10 \text{ K}$, $T_{22\text{PT}} = 11 \text{ K}$. Tyto hodnoty byly použity pro zpracování výsledků další studované reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$. Ta byla studována srážkové T_{coll} teploty v rozmezí 9,5 – 170 K. Z výsledků měření byly určeny rychlostní konstanty reakce v rozmezí od $k_3 = (-0,0085 \pm 0,018) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ do $k_3 = (36,60 \pm 18,38) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Z důvodů malých hodnot rychlostních konstant, které jsou o řád a více menší než Langevinova rychlostní konstanta, je jasné, že je přítomna reakční bariéra bránící reakci. To je samo o sobě důležitým výsledkem. Vzhledem k pomalé rychlosti reakce a nízkých koncentrací atomárního vodíku $[\text{H}]$ jsou rychlostní konstanty určeny velice nepřesně. Avšak byl z nich určen horní odhad aktivační energie E_{A0} jako 180 K. V současnosti byla navázána spolupráce s teoretickými fyziky a po hlubší analýze budou výsledky studia reakce publikovány v časopise.

Při studiu uvedené reakce se ukázalo, že je aparatura 22-pólové pasti flexibilní a že je možné ji použít pro výzkum reakcí relevantních pro chemii iontů a molekul v mezihvězdném prostoru. Další reakcí, kterou se chystáme měřit, je reakce $\text{O}^- + \text{H}_2$ s rozlišením konfigurace jaderných spinů H_2 . Pro toto studium bude třeba k aparatuře připojit parahydrogen generátor, který byl na aparatuře již použit při studiu reakce $\text{N}^+(\text{}^3P_{ja}) + \text{H}_2(j) \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$.

Seznam použité literatury

- [1] SOFIA SCIENCE CENTER. [online]. [cit. 2015–07–12]. Dostupné z: <http://www.sofia.usra.edu/>.
- [2] YOUNG, E. T., E. E. BECKLIN, P. M. MARCUM, T. L. ROELLIG, J. M. De BUIZER, T. L. HERTER, R. GÜSTEN, E. W. DUNHAM, P. TEMI, et al. EARLY SCIENCE WITH SOFIA, THE STRATOSPHERIC OBSERVATORY FOR INFRARED ASTRONOMY. *The Astrophysical Journal*. 2012, **749**(2). DOI: 10.1088/2041–8205/749/2/117.
- [3] THE ATACAMA LARGE MILLIMETER/SUBMILLIMETER ARRAY. [online]. [cit. 2015–07–12]. Dostupné z: <http://www.almaobservatory.org/>.
- [4] UNIVERSITÄT ZU KÖLN, MATHEMATISCH–NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT, FACHGRUPPE PHYSIK. *Molecules in Space* [online]. [cit. 2015–07–12]. Dostupné z: <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.
- [5] HERBST, Eric. Can negative molecular ions be detected in dense interstellar clouds? *Nature*. 1981, **289**: 656 – 657. DOI:10.1038/289656a0
- [6] MCCARTHY, M. C., C. A. GOTTLIEB, H. GUPTA a P. THADDEUS. Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C₆ H⁻. *The Astrophysical Journal*. 2006, **652**(2): L141–L144. DOI: 10.1086/510238.
- [7] SAKAI, Nami, Tatsuya SHIINO, Tomoya HIROTA, Takeshi SAKAI a Satoshi YAMAMOTO. LONG CARBON–CHAIN MOLECULES AND THEIR ANIONS IN THE STARLESS CORE, LUPUS–1A. *The Astrophysical Journal*. 2010, **718**(2): L49–L52. DOI: 10.1088/2041–8205/718/2/149.
- [8] AGÚNDEZ, Marcelino, et al. Astronomical identification of CN⁻, the smallest observed molecular anion. *Astronomy & Astrophysics*, 2010, **517**: L2
- [9] CORDINER, M. A., S. B. CHARNLEY, J. V. BUCKLE, C. WALSH a T. J. MILLAR. DISCOVERY OF INTERSTELLAR ANIONS IN CEPHEUS AND AURIGA. *The Astrophysical Journal*. 2011, **730**(2). DOI: 10.1088/2041–8205/730/2/118.

- [10] KAISER, Ralf I. Experimental Investigation on the Formation of Carbon-Bearing Molecules in the Interstellar Medium via Neutral-Neutral Reactions. *Chemical Reviews*. 2002, **102**: 1309–1358.
- [11] WING, Robert F. *The carbon star phenomenon: proceedings of the 177th Symposium of the International Astronomical Union, held in Antalya, Turkey, May 27–31, 1996*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2000, xxxviii, 613 p. ISBN 0792363469.
- [12] MCCREA, W. H., D. MCNALLY. The Formation of Population I Stars, Part II. The Formation of Molecular Hydrogen in Interstellar Matter. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 1960, **121**(2): 238–251.
- [13] BARLOW, M. J., J. SILK. H₂ recombination on interstellar grains. *The Astrophysical Journal*. 1976, **207**: 131–140.
- [14] ALLEN, M., G. W. ROBINSON. Formation of molecules on small interstellar grains. *The Astrophysical Journal*. 1975, **195**: 81–90.
- [15] DALGARNO, A. a J. H. BLACK. Molecule formation in the interstellar gas. *Reports on Progress in Physics*. 1976, **39**: 573–612. DOI: 10.1088/0034-4885/39/6/002.
- [16] HERBST, E. a W. KLEMPRER. The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical journal*. 1973, **185**: 505–533.
- [17] SMITH, Ian W. *Low temperatures and cold molecules*. London: Imperial College Press, c2008, x, 567 p. ISBN 184816209x.
- [18] GLOVER, S. C., D. W. SAVIN a A.-K. JAPPSSEN. Cosmological Implications of the Uncertainty in H⁺ Destruction Rate Coefficients. *The Astrophysical Journal*. 2006, **640**(2): 553–568. DOI: 10.1086/500166.
- [19] ABEL, T., G. L. BRYAN, M. L. NORMAN. The formation of the first star in the universe. *Science*. 2002, **295**: 93–98. DOI: 10.1126/science.1063991.
- [20] HERBST, E. The chemistry of interstellar space. *Chemical Society Reviews*. 2001, **30**: 168–176. DOI: 10.1039/a909040a.
- [21] Huber, K.P., G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979, 716 IBMS 978-1-4757-0963-6.
- [22] DISLAIRE, V., et al. Nitrogen hydrides and the H₂ ortho-to-para ratio in dark clouds. *Astronomy & Astrophysics*. 2012, **537**: A20.

- [23] ADAMS, N.G. a D. SMITH. A study of the nearly thermoneutral reactions of N^+ with H_2 , HD and D_2 . *Chemical Physics Letters*. 1985, **117**(1): 67–70. DOI: 10.1016/0009–2614(85)80407–3.
- [24] MARQUETTE, J. B., C. REBRION, B. R. ROWE. Reactions of N^+ (3P) ions with normal, para, and deuterated hydrogens at low temperatures. *The Journal of chemical physics*. 1988, **89**(4). DOI: 10.1063/1.455101.
- [25] BARLOW, S. E., J. A. LUINE, G. H. DUNN. Measurement of ion/molecule reactions between 10 and 20 K. *International journal of mass spectrometry and ion processes*. 1986, **74**(1): 97–128.
- [26] GERLICH, D. Reactive scattering of $N^+ + H_2$ and deuterated analogs: statistical calculation of cross sections and rate coefficients. *The Journal of Chemical Physics*. 1989.
- [27] ZYMAK, I., M. HEJDUK, D. MULIN, R. PLAŠIL, J. GLOSÍK a D. GERLICH. LOW-TEMPERATURE ION TRAP STUDIES OF N^+ ($^3P_{j_a}$) + $H_2(j) \rightarrow NH^+ + H$. *The Astrophysical Journal*. 2013, **768**(1). DOI: 10.1088/0004–637x/768/1/86.
- [28] TARRONI, R., et al. Dissociation Energies and Heats of Formation of NH and NH^+ . *The Journal of chemical physics*. 1997, **106**(24). DOI: 10.1063/1.474102.
- [29] BELOY, K., et al. Rotational spectrum of the molecular ion NH^+ as a probe for α and m_e/m_p variation. *Physical Review A*. 2011, **83**(6): 062514.
- [30] GERLICH, Dieter. Experimental investigations of ion–molecule reactions relevant to interstellar chemistry. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1993, **89**(13). DOI: 10.1039/ft9938902199.
- [31] JUSKO, P., et al. Interaction of O^- and H_2 at low temperatures. *The Journal of chemical physics*. 2015, **142**(1): 014304.
- [32] VIEHLAND, Larry A., et al. Accurate potential energy curves for HeO^- , NeO^- , and ArO^- : Spectroscopy and transport coefficients. *The Journal of chemical physics*. 2005, **122**(11): 114302.
- [33] PLASIL, R., T. MEHNER, P. DOHNAL, T. KOTRIK, J. GLOSIK a D. GERLICH. REACTIONS OF COLD TRAPPED CH^+ IONS WITH SLOW H ATOMS. *The Astrophysical Journal*. 2011, **737**(2). DOI: 10.1088/0004–637x/737/2/60.

- [34] ZYMAK, I. *Study of state selected interactions of ions with molecular hydrogen at temperatures relevant to astrochemistry*. Doctoral thesis. Charles University in Prague, Faculty of mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, Prague, 2013.
- [35] GERLICH D., *State-selected and state-to-state ion-molecule reaction dynamics*. Editor Cheuk-Yiu. New York u.a, Wiley, 1992. ISBN 0471532584.
- [36] CERMAK, I. Compact radio-frequency power supply for ion and particle guides and traps. *Review of scientific instruments*. 2005, **76**(6): 063302.
- [37] DAWSON, P.H. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. New York: distributor for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, 1976, 349 p. ISBN 0444413456.
- [38] ASVANY O. *Experiments with Ions and clusters in a variable temperature 22-pole ion trap*. Doctoral thesis. Technischen Universität Chemnitz, 2003.
- [39] MCP & MCP assembly selection guide Hamamatsu, [online], [cit. 2015-7-5], www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCPassay_TMCP0001E10.pdf
- [40] DALY, N. R. Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector. *Review of Scientific Instruments*. 1960, **31**(3). DOI: 10.1063/1.1716953.
- [41] BOHRINGER, H., W. GLEBE a F. ARNOLD. Temperature dependence of the mobility and association rate coefficient of He^+ ions in He from 30–350K. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. 1983, **16**(14): 2619–2626 . DOI: 10.1088/0022-3700/16/14/022.
- [42] GERLICH, D., S. HORNING. Experimental investigation of radiative association processes as related to interstellar chemistry. *Chemical Reviews*. 1992, **92**(7): 1509–1539. DOI: 10.1021/cr00015a003.
- [43] Instruction manual SRG 2 firmy MKS, dodáno na požádání, 2 Tech Drive, Suite 201, Andover, MA 01810.
- [44] HEJDUK, M. *Reactions of Hydrogen Molecules with Ions and Recombination of H_3^+ Ions with Electrons at Cryogenic Temperatures*. Doctoral thesis. Charles University in Prague, Faculty of mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, Prague, 2013.

- [45] BORODI, G., A. LUCA, D. GERLICH. Reactions of CO_2^+ with H, H_2 and deuterated analogues. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2009, **280**(1): 218–225.
- [46] ATKINS, P a J. DE PAULA. The rates of reactions, kapitola 22.2 v knize *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. Oxford University Press, New York, 2006, ISBN 0198700725–.
- [47] WAKELAM, V., E. HERBST, J.–C. LOISON, I. W. M. SMITH, V. CHANDRASEKARAN, B. PAVONE, N. G. ADAMS, M.–C. BACCHUS–MONTABONEL, A. BERGEAT, et al. A KINETIC DATABASE FOR ASTROCHEMISTRY (KIDA). *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 2012, **199**(1). DOI: 10.1088/0067–0049/199/1/21.
- [48] PRESS, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Stochastic Simulation of Chemical Reaction Networks, podkapitola 17.7 v knize *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007, ISBN: 978–0–521–8806–8.
- [49] MILENKO, Yu.Ya., L.V. KARNATSEVICH a V.S. KOGAN. On temperature dependence of the polarizability of H_2 and D_2 molecules. *Physica*. 1972, **60**(1): 90-96. DOI: 10.1016/0031-8914(72)90223-6.

Seznam obrázků

Obrázek 1.5.1: Nejnižší energetické stavy. Experimentálně určená levá strana bariéry je $E_{A1} = 230$ K [27]. Hodnotu pro pravou stranu bariéry E_{A0} je třeba určit.....	10
Obrázek 1.5.2: Výsledky měření pomocí aparatury 22–pólové pasti (horní obrázek), které byly proloženy Arrheniovou závislostí, v porovnání s výsledky dřívějšího měření na aparatuře 22–pólové pasti [30] a pomocí metod SIFT [23] a CRESU [24]. Převzato z [27].....	11
Obrázek 1.6.1: Rychlostní konstanty odpovídajících reakcí pro různé teploty. Převzato z [31].	13
Obrázek 1.6.2: Závislost vzdálenosti mezi atomy vodíku r v molekule H_2 na vzdálenosti R mezi středem těžiště H_2 a iontem O^- . Převzato z [31].....	14
Obrázek 1.6.3: Reakční cesty systému O^- a H_2 . Jestliže O^- a H_2 spolu reagují, s největší pravděpodobností soustava skončí v oblasti nejmenší energie (tedy vznikne H_2O za odtržení elektronu, který odnese přebytečnou energii). Některé soustavy o vyšších energiích z rozdělení energií mohou interagovat za vzniku $OH^- + H$, tato energetická cesta je stále mírně exotermická. Ještě je zde možnost třetí reakční cesty, kdy vzniká OH a H , při nízkých teplotách ji však neuvažujeme. Převzato z [31].	14
Obrázek 2.1: Schéma aparatury 22–pólové iontové pasti. Stěžejní části aparatury jsou iontová past, první hmotnostní filtr, 22–pólová past, druhý hmotnostní filtr a detektor. Pro některé potřeby je používán také zdroj atomárního vodíku (znázorněn na obrázku vlevo). Převzato a upraveno z [33].	15
Obrázek 2.1.1: Schéma iontového zdroje z bočního pohledu. Význam jednotlivých elektrod vykreslených v obrázku je popsán v textu níže. Převzato z [34].	16
Obrázek 2.1.2: Schéma iontového zdroje. Jsou zde dobře znázorněny deskové radiofrekvenční elektrody, jejichž otvor (na obrázku tvaru písmene U) tvoří ionizační komoru. Převzato z [35].	16
Obrázek 2.2.1: Porovnání závislosti relativního efektivního potenciálu na relativní poloze iontu v pasti kvadrupólové pasti, prstencové elektrodové pasti a 22–pólové pasti. Převzato z [17].	19
Obrázek 2.3.1.1: Závislost parametru a_u na parametru q_u . Převzato a upraveno z [38].	21

- Obrázek 2.8.1: Nákres generátoru para-H₂. Na obrázku je znázorněna cesta molekulárního vodíku H₂. Můžeme zde také vidět katalyzační kontejner a chladič, ke kterému je katalyzační kontejner připevněn. Převzato z [44]..... 24
- Obrázek 3.1.1.1: Změna počtu iontů CO₂⁺, HCO⁺ a HCO₂⁺ v závislosti na čase při teplotě svazku atomárního vodíku $T_{22PT} = 21$ K a teplotě pasti $T_H = 150$ K..... 29
- Obrázek 3.1.3.1: Změna počtu iontů N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotě svazku atomárního vodíku $T_{22PT} = 14$ K a teplotě pasti $T_H = 60$ K. Rychlostní konstanta při vypnutém výboji byla určena jako $k_{3off} = (-0,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, rychlostní konstanta při zapnutém výboji byla určena jako $k_{3on} = (36,50 \pm 25,99) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Jejich rozdíl je $k_3 = (36,60 \pm 18,38) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 32
- Obrázek 3.1.3.2: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 11$ K a $T_H = 150$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (8,52 \pm 3,18) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (29,99 \pm 5,93) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (21,46 \pm 4,76) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$... 33
- Obrázek 3.1.3.3: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 11$ K a $T_H = 50$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (0,12 \pm 0,99) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (1,54 \pm 1,81) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (1,43 \pm 1,46) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 33
- Obrázek 3.1.3.4: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17,7$ K a $T_H = 180$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (8,84 \pm 1,96) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (7,39 \pm 3,83) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-1,45 \pm 3,04) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 34
- Obrázek 3.1.3.5: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 20,6$ K a $T_H = 180$ K. Bylo určeno $k_{3off} = (174,75 \pm 68,93) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (2,80 \pm 1,87) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-171,95 \pm 48,76) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 34
- Obrázek 3.1.3.6: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17,2$ K a $T_H = 120$ K. Bylo určeno $k_{3off} = (0,052 \pm 0,012) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (0,043 \pm 0,023) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-0,0085 \pm 0,018) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 35
- Obrázek 3.1.3.7: Změna počtu N⁺ a NH⁺ v závislosti na čase při teplotách $T_{22PT} = 17$ K a $T_H = 9$ K. Z měření bylo určeno $k_{3off} = (115,66 \pm 11,08) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{3on} = (39,57 \pm 4,80) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = (-76,09 \pm 8,54) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. 35
- Obrázek 3.1.3.8: Změřené hodnoty k_3 v závislosti na srážkové teplotě T_{coll} . Kromě změřených hodnot můžeme na obrázku také vidět spočítané hodnoty k_3 pro různé hodnoty ΔH 36

Seznam použitých zkratk

- KIDA – KInetic DAtabase for Astrochemistry
- ALMA – The Atacama Large Milimeter/submillimeter Array
- SOFIA – The Stratospheric Observatory For Infrared Astronomy
- KIDA – KInetic DAtabase for Astrochemistry
- HAS – H Atom Source – Zdroj atomárního vodíku
- vc – viskózní vakuometr
- 22PT – 22-pólová radiofrekvenční iontová past
- off – offset