



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Miroslava Kassayová

# **Diagnostika nízkoteplotního plazmatu pomocí Cavity Ring-Down Spektroskopie**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Petr Dohnal, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2018

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....

Podpis autora

Rada by som podakovala doktorovi Petru Dohnalovi za jeho neoceniteľnú pomoc, nespočetné pripomienky a nekonečnú trpezlivosť. Ďakujem všetkým, ktorí svojou radou prispeli k vzniku tejto práce.

Název práce: Diagnostika nízkoteplotního plazmatu pomocí Cavity Ring-Down Spektroskopie

Autor: Miroslava Kassayová

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Petr Dohnal, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Nízkoteplotná plazma sa vyskytuje v medzihviezdných oblakoch plynu, ionosfére Zeme a používa sa v plazmatických technológiach. Štúdium reakcií jednoduchých iónov s molekulami a elektrónmi v nízkoteplotnom plazmate umožňuje hlbšie pochopiť chemické procesy napr. v medzihviezdných oblakoch plynu a atmosférach plynných obrov a poskytuje spätnú väzbu pre kvantovo mechanické výpočty a umožňuje dať do súvislostí najnovšie poznatky získané pomocou astronomických pozorovaní. Parametre plazmatu (kinetická a rotačná teplota iónov, ich koncentrácia atď.) sa môžu meniť v rozsahu mnoho rádov a pre ich určovanie sa používa široká škála diagnostických techník. Cieľom tejto bakalárskej práce je s využitím metódy cavity ring-down spektroskopie nájsť vhodné prechody  $N_2H^+$  v infračervenej oblasti a tie využiť pri meraní rekombinácie  $N_2H^+$  s elektrónmi.

Klíčová slova: infračervená spektroskopia, Cavity Ring Down spektroskopia, rýchlostný koeficient rekombinácie,  $N_2H^+$ , dohasínajúce plazma

Title: Low temperature plasma diagnostics by Cavity Ring-Down Spectroscopy

Author: Miroslava Kassayová

Department: Department of Surface and Plasma Science

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

Abstract: Low temperature plasma occurs in interstellar gas clouds, solar system, ionosphere of the Earth and is used in plasmatic technologies. The study of the reactions of simple atomic or molecular ions with molecules and electrons in low temperature plasma allows better understanding of chemical processes in interstellar gas clouds and atmospheres of gas giants and gives feedback for quantum mechanical calculations. It also allows to connect new facts gained via astronomical observations. The parameters of plasma (kinetic and rotational temperature of ions, their concentrations, etc.) may vary and many diagnostic technics are used to determine them. The aim of this bachelor thesis is to find suitable infrared transitions of  $N_2H^+$  and utilize them for spectroscopical study of the electron – ion recombination of  $N_2H^+$  ions with electrons.

Keywords: infrared spectroscopy, Cavity Ring Down Spectroscopy, recombination rate coefficient,  $N_2H^+$ , afterglow

# Obsah

Úvod	2
<b>1 Teória</b>	<b>3</b>
1.1 Rekombinácia iónov s elektrónmi . . . . .	3
1.1.1 Radiatívna rekombinácia . . . . .	3
1.1.2 Disociatívna rekombinácia . . . . .	3
1.2 Absorpčná spektroskopia . . . . .	4
1.3 Rozšírenie spektrálnych čiar . . . . .	5
1.4 Rotačne vibračná spektroskopia . . . . .	7
<b>2 SA-CRDS</b>	<b>8</b>
2.1 Výbojka . . . . .	8
2.2 Napúšťací systém . . . . .	9
2.3 Cavity Ring-Down spektrometer . . . . .	9
<b>3 Výsledky merania</b>	<b>11</b>
3.1 Súčasný stav poznania rekombinácie $N_2H^+$ . . . . .	11
3.2 Overtonová spektroskopia $N_2H^+$ . . . . .	12
3.3 Rekombinácia $N_2H^+$ . . . . .	16
<b>Závěr</b>	<b>19</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>20</b>
<b>Zoznam obrázkov</b>	<b>22</b>
<b>Zoznam tabuliek</b>	<b>24</b>
<b>Seznam použitých zkratok</b>	<b>25</b>

# Úvod

Cieľom bakalárskej práce je skúmanie rekombinácie iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  s elektrónmi, ktorý je dôležitým astrochemickým iónom. Nutnou podmienkou pre štúdium rekombinácie s kontrolou populácie jednotlivých kvantových stavov je nájdenie vhodných prechodov v infračervenom spektre, čo bolo predmetom predkladanej práce. V prevedenej spektroskopicknej štúdií boli rozlíšené jednotlivé kvantové stavy a bola sledovaná kinetická teplota iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Súčasťou práce je nájdenie polôh a identifikácia 16 overtonových prechodov  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Polohy týchto novo nameraných prechodov boli použité na spresnenie spektroskopických konštánt  $\text{N}_2\text{H}^+$ . V závere práce sú popísané predbežné výsledky štúdia rekombinácie iónmi  $\text{N}_2\text{H}^+$  s elektrónmi pri pokojovej teplote.

# 1. Teória

## 1.1 Rekombinácia iónov s elektrónmi

Rekombinácia kladných iónov s elektrónmi v plynnej fáze je reakcia známa od začiatku skúmania plazmatu a môže nastať viacerými spôsobmi. Pri niektorých typoch rekombinácie sú prítomné len kladný ión a elektrón (ako napríklad radiatívna rekombinácia, dielektronická rekombinácia, disociatívna rekombinácia), u niektorých je potrebná prítomnosť aj inej častice, aby rekombinácia prebehla.

### 1.1.1 Radiatívna rekombinácia

Radiatívna rekombinácia je binárna zrážka, kde sa zráža a následne rekombinuje kladný atomárny ión  $A^+$  s elektrónom  $e^-$ . Produktom tejto reakcie je neutrálny atóm a fotón:



kde  $h$  je Planckova konštanta a  $\nu$  je frekvencia emitovaného žiarenia. Energia vyžiareného fotónu  $h\nu$  je rovná rozdielu kinetickej energie voľného elektrónu a väzbovej energie elektronického stavu, do ktorého je elektrón zachytený. Radiatívna rekombinácia je priamy proces a je inverzným procesom k fotoionizácii.

Tento proces môžeme popísať kinetickou diferenciálnou rovnicou. Aby sme rovnicu (1.1) mohli popísať diferenciálnou rovnicou, zavedieme novú veličinu - rýchlostný koeficient rekombinácie  $\alpha$ . Rýchlostný koeficient rekombinácie je termálna veličina (teda predpokladáme termalizáciu reagujúcich častíc) a je v jednotkách  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ . Kinetickými diferenciálnymi rovnicami môžeme popísať časovú zmenu reaktantov a produktov v závislosti na rýchlostnom koeficiente a koncentrácii reaktantov. Pre rovnicu (1.1) platí:

$$-\frac{dn_{A^+}}{dt} = -\frac{dn_e}{dt} = \frac{dn_A}{dt} = \alpha_{\text{RR}}[A^+][e^-], \quad (1.2)$$

kde  $n_{A^+}$  je koncentrácia iónov,  $n_e$  koncentrácia elektrónov a  $\alpha_{\text{RR}}$  je rekombinačný koeficient radiatívnej rekombinácie.

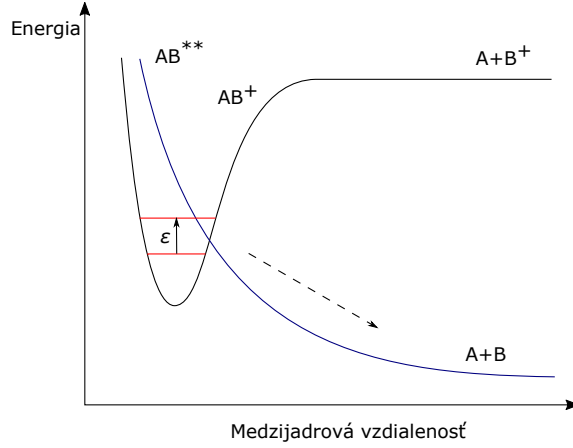
### 1.1.2 Disociatívna rekombinácia

Prebytočná energia po vytvorení neutrálneho komplexu elektrónu - pozitívneho iónu je odnesená disociáciou komplexu na neutrálne fragmenty. [1] Oproti atómom majú molekuly viac stupňov voľnosti (vibrácia a rotácia), a teda väčšiu energetickú štruktúru vnútorných kvantových stavov. Najdôležitejšími procesmi disociatívnej rekombinácie sú priama a nepriama rekombinácia, [1] ktoré môžeme vidieť na Obrázku 1.1 a Obrázku 1.2 Jej produktom sú neutrálne fragmenty:



Obecne nemusí byť rekombinácia jediným stratovým procesom nabitých častíc v plazmate. V prípade, že rozpad plazmatu je ovplyvnený ambipolárnou difúziou je možné pre časový vývoj koncentrácie elektrónov napísať rovnicu:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\alpha_{\text{eff}}n_e^2 - \frac{1}{\tau_D}n_e, \quad (1.4)$$



Obr. 1.1: Na obrázku je znázornená priama disociatívna rekombinácia, ktorú v roku 1950 prezentoval David Bates [2]. Disociatívny rezonančný stav  $AB^{**}$  prechádza iónovým stavom  $AB^+$ . Ión je stabilný, pretože nemá dostatok energie dostať sa do vyššieho stavu alebo disociovať. Na to, aby sme sa dostali do vyššieho stavu, potrebujeme energiu  $\epsilon$  elektrónu, ktorý sa s ním zráža. Elektrón je najprv chytený do rezonančného stavu a až potom nastane disociácia na potenciálovej krivke, ako je naznačené šípkou.

kde  $\alpha_{\text{eff}}$  je efektívny koeficient rekombinácie, zahrňujúci všetky procesy rekombinácie a  $\tau_D$  je časová konštanta strát vplyvom ambipolárnej difúzie. Táto rovnica má riešenie:

$$n_e(\tau) = \frac{n_0}{\alpha_{\text{eff}}\tau_D n_0 \left( \exp\left(\frac{t-t_0}{\tau_D}\right) - 1 \right) + \exp\left(\frac{t-t_0}{\tau_D}\right)}, \quad (1.5)$$

kde  $n_0$  je koncentrácia elektrónov v čase  $t = 0$ . V princípe  $\alpha_{\text{eff}}$  a  $\tau_D$  môžu byť získané z meraného časového vývoja koncentrácie elektrónov alebo iónov v dohasínajúcom plazmate, fitovaním rovnice 1.5.

## 1.2 Absorpčná spektroskopia

Absorpčná spektroskopia je založená na absorpcii žiarenia kvantovým systémom (napr. atóm, molekula), ktorá je spojená s prechodom kvantového systému medzi dvoma diskretnými energetickými hladinami. Monochromatické žiarenie s počiatočnou intenzitou  $I_0$  prechádzajúce absorbujuúcim médiom stráca svoju intenzitu podľa Lambert-Beerovho zákona: [4]

$$\frac{dI(x, \nu)}{dx} = -\mu_a(\nu)I(x, \nu), \quad (1.6)$$

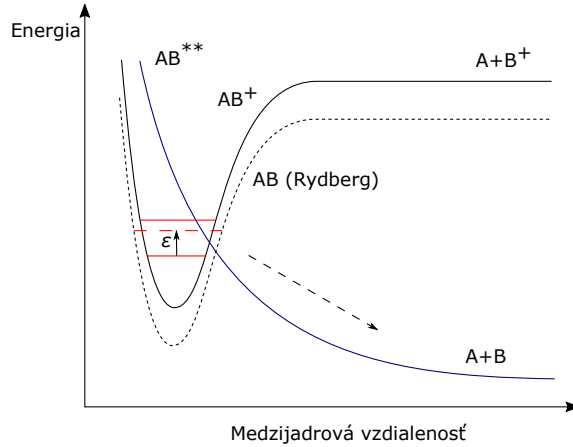
kde  $I(x, \nu)$  je intenzita svetla frekvencie  $\nu$  a  $x$  je súradnica v smere šírenia žiarenia v tomto prostredí.  $\mu_a(\nu)$  je absorpčný koeficient. Riešenie nájdeme v jednoduchom tvare:

$$I(x, \nu) = I_0 \exp(-\mu_a(\nu)L), \quad (1.7)$$

kde  $L$  je absorpčná dĺžka v absorbujucom prostredí. Spektrálna čiara je charakterizovaná účinným prierezom foto-absorpcie:

$$\mu_a(x, \nu) = N(x)\sigma_a(\nu), \quad (1.8)$$





Obr. 1.2: Schéma nepriameho procesu disociatívnej rekombinácie. Nepriamych disociatívnych reombinácií je viacero typov, my sa budeme venovať stavu, ktorý popísal Bardsley [3] v roku 1968. Podobne ako v priamej disociatívnej rekombinácii, iont  $AB^+$  je stabilný a nemá dostatok energie na vyšší stav. V čom sa líši priama a nepriama rekombinácia je, že iont nemá dostatok energie ani s energiou  $\epsilon$  elektrónu, a teda sa nemôžeme dostať na disociačnú krivku. Môžeme sa ale dostať na nejaký Rydbergovský stav, ktorý konverguje k potenciálnej energetickej krivke iontu a z nej prejsť do disociatívneho stavu.

pričom  $\sigma_a(\nu)$  je účinný prierez foto-absorpcie a  $N$  je koncentrácia absorbujúcich častíc. Absorpcia žiarenia je spojená s prechodom medzi dvoma diskretnými hladinami kvantového systému s rozdielom energií  $h\nu$ , ale kvôli konečnej dobe života stavov systému a ďalších javov, účinný prierez absorbujúceho prostredia závisí na frekvencii žiarenia, čoho dôsledkom je spektrálna čiara:

$$\sigma_a(\nu) = Sg(\nu), \quad (1.9)$$

kde  $g(\nu)$  je tvarová funkcia spektrálnej čiary a  $S$  je integrálny absorpčný koeficient udávajúca silu spektrálnej čiary. Funkcia  $g(\nu)$  je normovaná na jednotku:

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1. \quad (1.10)$$

Absorbancia je definovaná ako:

$$A_a(\nu) = -\ln \left( \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right). \quad (1.11)$$

Ak vezmeme do úvahy Lambert-Beerov zákon, môžeme rovnicu prepísať ako: [5]

$$A_a(\nu) = -\mu_a(\nu)L. \quad (1.12)$$

### 1.3 Rozšírenie spektrálnych čiar

Pri vyhodnocovaní koncentrácie z absorpčných čiar musíme vziať do úvahy funkciu tvaru čiary. V dohasínajúcom plazmate tvar absorpčnej čiary môže meniť niekoľko procesov. Tri najdôležitejšie sú: rozšírenie spôsobené konečnou dobou

života kvantových stavov, zrážkové rozšírenie a Dopplerovo rozšírenie. Rozšírenie spôsobené konečnou dobou života je úmerné prevráteným hodnotám doby života stavov.

$$\Delta\nu \sim \left( \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_n} \right), \quad (1.13)$$

kde  $\tau_n$  a  $\tau_m$  sú doby života horného a dolného stavu. Výsledný tvar spektrálnej čiary je Lorentzovská funkcia:

$$g(\nu) = \frac{\frac{\Delta\nu}{2\pi}}{(\nu - \nu_{nm})^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2}, \quad (1.14)$$

kde  $\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$  je frekvencia prechodu (rozšírenie je v tomto prípade symetrické).  $E_n$  a  $E_m$  sú energie horného a dolného stavu,  $h$  je Planckova konštanta a

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right). \quad (1.15)$$

Na rozšírenie spektrálnych čiar majú vplyv aj zrážky absorbujúcich častíc. Ak je zrážka nepružná, pozorovaná častica môže byť excitovaná alebo deexcitovaná, čím sa zmení aj jej doba života. Pružné zrážky spôsobujú náhodné zmeny fáze vlnových funkcií stavov. Výsledný tvar absorpčnej čiary je znovu Lorentzovská funkcia s pološírkou:

$$\Delta\nu = \frac{f_{col}}{2\pi}, \quad (1.16)$$

kde  $f_{col}$  zrážková frekvencia.

Pohyb pozorovaných častíc v sústave zdroja žiarenia (detektoru) ústi do posunu frekvencie v žiarení absorbovanom pohybujúcou sa časticou vďaka Dopplerovmu javu. Ak predpokládame Maxwelllovske rozdelenie rýchlosti častíc, výsledný tvar je Gaussova funkcia:

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{nm})^2}{2\sigma_D^2}\right), \quad (1.17)$$

ktorej šírka je:

$$\sigma_D = \nu_{nm} \sqrt{\frac{k_B T_{kin}}{M c^2}}, \quad (1.18)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konštanta,  $T_{kin}$  je kinetická teplota absorbujúcich častíc,  $M$  ich hmotnosť a  $c$  je rýchlosť svetla. Pre FWHM (plnú šírku v polke výšky) Gaussovej funkcie platí:

$$\Delta\nu = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma_D. \quad (1.19)$$

Môžeme teda spočítať kinetickú teplotu ako:

$$T_{kin} = \frac{\sigma_D^2 M c^2}{\nu_{nm}^2 k_B}. \quad (1.20)$$

Ak by sme pozorovali súčasný vplyv viacerých javov s rôznymi typmi funkcií, celkový profil absorpčnej čiary je konvolúciou jednotlivých tvarových funkcií. Konvolúcia Gaussovej a Lorentzovej funkcie sa nazýva Voigtov profil.

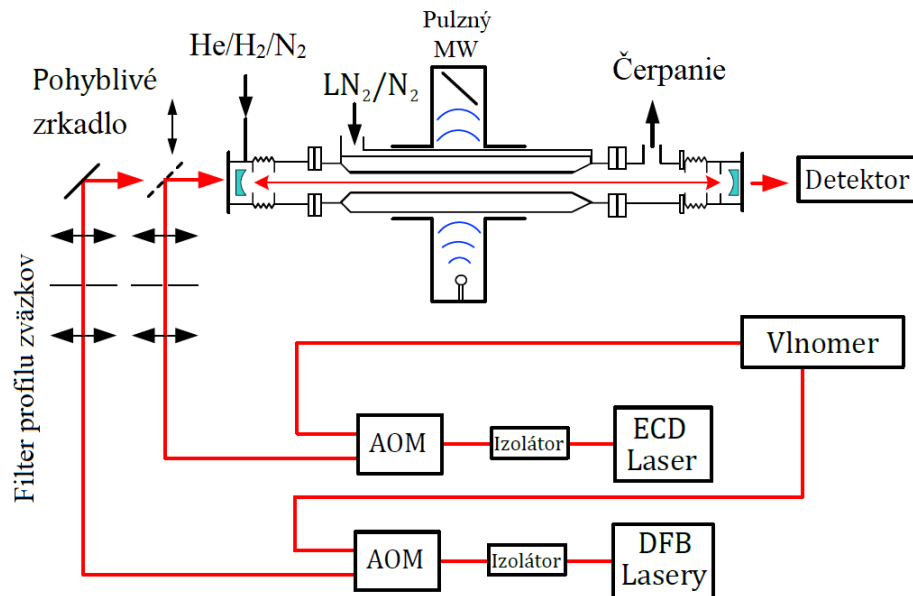
## 1.4 Rotačne vibračná spektroskopia

Rotačne vibračná spektroskopia skúma molekuly v plynnej fáze. Existujú sekvencie kvantovaných rotačných úrovní, ktoré sú spojené so základným a excitovanými stavmi vibrácií. Spektrá sú často rozdelené do pásov v dôsledku prechodov z jednej rotačnej hladiny v základnom vibračnom stave na inú rotačnú hladinu vo vibračne excitovanom stave. Čiary zodpovedajúce danému vibračnému prechodu tvoria pás. [6]

V najjednoduchších prípadoch sa časť infračerveného spektra zahŕňajúca vibračné prechody s rovnakým rotačným kvantovým číslom ( $\Delta J = 0$ ) v základnom stave a excitovaných stavoch nazýva Q vetva. Na vysokofrekvenčnej strane vetvy Q sa energia rotačných prechodov pridáva k energii vibračného prechodu. Tento prechod sa nazýva R vetva spektra pre  $\Delta J = +1$ . P vetva pre  $\Delta J = -1$  leží na strane s nižším vlnčtom Q vetvy. Vetva R je veľmi podobná vzhľadu čistého rotačného spektra a P vetva sa javí ako takmer zrkadlový obraz R vetvy. [7]

## 2. SA-CRDS

Aparatúra SA-CRDS sa skladá z niekoľkých častí: výbojka, napúšťací systém, Cavity Ring-Down spektrometer. Každú časť sa budeme venovať osobitne.



Obr. 2.1: Schéma aparatury, adaptované z [8], naznačené sú dve optické dráhy pre ECD laser a DFB laser, v oboch prípadoch prechádza žiarenie optickým izolátorom pre zamedzenie spätného odrazu a cez akustooptický modulátor (AOM) a filteru profilu zväzkov (spatial filtering) pred tým, než žiarenie vstúpi do optického rezonátoru tvoreného dvoma vysokoodrazivými zrkadlami (modrá farba v schémate). Prepínanie medzi optickými dráhami je uskutočnené pomocou zrkadla na mikrometrickom posuve.

### 2.1 Výbojka

Plazma je generované mikrovlnným výbojom vo výbojke z kremenného skla s vnútorným priemerom  $\approx 1,2$  cm. Výbojka je chladená tekutým dusíkom alebo podchladeným plynným dusíkom a teplota sa pohybuje v rozmedzí 80 – 300 K. Zdrojom mikrovln je generátor Sairem GMP 03 KE/D (2,45 GHz a maximálnym výkonom 300 W), ktorý je vybavený externým vysokonapäťovým spínačom na prerušenie napätia na magnetrone s časom  $< 30 \mu\text{s}$ . Výstup generátoru je pripojený k obdĺžnikovému vlnovodu a prechádza cez kruhový otvor. Na oboch stranách vlnovodu sú  $\lambda/2$  nástavce, aby sa zabránilo úniku žiarenia z výbojovej oblasti. Výsledkom je plazmatický stĺpec so šírkou približne 5 cm. Obdĺžnikový vlnovod je vybavený ladiacimi prvkami pre prispôbenie impedancie plazmatu v generátore. Používa sa mikrovlnný výkon v rozsahu 5 – 15 W, so striedou 50%. Opakovacia frekvencia pulzov je v rozsahu 100 – 200 Hz.

Výbojka je obklopená chladiacim rezervoárom, v ktorom sa nachádza tekutý dusík. Aby sme dosiahli teplotu nad 80 K, rezervoár je prepojený medenou tru-

bicou k Dewarovej nádobe, ktorá je naplnená tekutým dusíkom, v ktorej je aj regulovateľný ohrievací element. Odparovanie kvapalného dusíku a tým aj tok dusíkových pár je regulované elektrickým výkonom. Teplota rezervoáru je meraná termočlánkom typu T.

## 2.2 Napúšťací systém

Súčasťou aparatúry je vákuový a napúšťací systém. UHV vákuum je čerpané turbomolekulárnou vývevou a vakuový systém je zahrievaný na teplotu 60 – 80 °C. To je súčasťou čistiacej procedúry, aby sa minimalizovala koncentrácia nečistôt ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), ktoré veľmi rýchlo reagujú s iónmi (rýchlostné koeficienty rádovo  $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ), a menia tak vlastnosti dohasínajúceho plazmatu.

Po ohrievaní môžeme dosiahnuť tlak  $7 \times 10^{-6}$  Pa. Nosný plyn je prečisťovaný priechodom zeolitových kryosorpčných vývev a pumpovaný Rootsovou vývevou.

## 2.3 Cavity Ring-Down spektrometer

Spektrometria Cavity Ring-Downu je založená na odrazivosti dvoch dielektrických zrkadiel, ktorá je typicky  $R > 0,999$ . Lúč v dutine je zachytený v rezonátore a mnohokrát odrazený medzi zrkadlami. Zlomok zachyteného lúča preniká zrkadlami a je zachytený fotodetektorom, ktorý je umiestnený za jedným zo zrkadiel. Odrazivosť zrkadiel a prípadná absorpcia ovplyvňuje časovú závislosť dohasínania svetla v optickom rezonátore (ring-down, RD), meranou fotodetektorom a pohybuje sa rádovo v  $10^{-6}$  s.

Aj napriek pomerne jednoduchšej myšlienke musíme čeliť dvom problémom. Prvým problémom je, že vstupné zrkadlo odráža väčšinu vstupného lúča späť a iba malá časť lúča vstupuje do dutiny. Druhým problémom je, že zachytené žiarenie interferuje s transmisou rezonátora. Riešením týchto problémov je použitie výkonného laserového pulzu s dobou kratšou než čas potrebný na cestu lúča tam a späť medzi zrkadlami v rezonátore  $t_r = 2d/c$ , kde  $d$  je vzdialenosť zrkadiel a  $c$  je rýchlosť svetla. Táto metóda sa nazýva pulzný CRDS. Po každej ceste lúča tam a späť, intenzita žiarenia poklesne o faktor  $R^2$ , kvôli úniku svetla cez zrkadlá a v prípade absorbujúceho prostredia vo vnútri rezonátora sa pričítajú ďalšie straty. Po  $n$  cestách tam a späť sa intenzita zmení na:

$$I(\nu, n) = I(\nu, 0)R(\nu)^{2n} \exp(-2nA(\nu)), \quad (2.1)$$

kde  $I(\nu, 0)$  je počiatočná intenzita svetla v dutine a  $A(\nu)$  je absorbanca svetla o frekvencii  $\nu$  definovaná podľa (1.12). Dosadením uplynutého času  $t$  za počet odrazov  $t = t_r n = 2dn/c$ , rovnicu (2.1) môžeme prepísať do tvaru:

$$I(\nu, t) = I(\nu, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\nu)}\right), \quad (2.2)$$

kde

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[A(\nu) - \ln(R(\nu))]} \quad (2.3)$$

Časovú konštantu strát v prázdnom rezonátore môžeme vyjadriť ako:

$$\frac{1}{\tau_0(\nu)} = -\frac{c}{d} \ln R(\nu), \quad (2.4)$$

ktorá tvorí pozadie absorčných dát. Odčítaním strát prázdneho rezonátoru od nameranej absorpcie získame absolútnu absorpciu. Vďaka tejto metóde teda nepotrebujeme kalibračný koeficient.

Zjavnou nevýhodou pulzného CRDS je potreba silných pulzných laserov, ktorých šírka čiary nie je vhodná pre Dopplerovsky obmedzenú alebo sub-Dopplerovsky vysokú rozlišovaciu spektroskopiu. V roku 1997 Romanini [9] predstavili kontinuálnu CRDS (cw-CRDS), ktorá obchádza problém využitím spoločného žiarenia laserovej diódy a módu optického rezonátoru. Výkon kontinuálneho laseru je rádovo nižší než laseru pulzného, ale zároveň je šírka čiary laseru (linewidth) užšia.

Stály prenos intenzity  $I$  v stabilnom stave prostredníctvom planárneho Fabry-Perotovho rezonátoru môžeme prepísať vzťahom: [5]

$$I = I_0 \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2\left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right)}, \quad (2.5)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka žiarenia. Tento vzorec platí pre kolmý dopad žiarenia na vstupné zrkadielko. Pre vlnové dĺžky  $\lambda = 2d/n$ , kde  $n \in \mathbb{Z}$  sa transmisia rezonátoru rovná jednej. Frekvenčná vzdialenosť rezonancií je:

$$\delta\nu = \frac{c}{2d}, \quad (2.6)$$

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

$$\Delta\nu = \frac{c}{2\pi d} \frac{1 - R}{\sqrt{R}}. \quad (2.7)$$

Jemnosť  $F$  optického rezonátoru definujeme ako pomer FRS a FWHM:

$$F = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R}, \quad (2.8)$$

ktorá je nezávislá na vzdialenosti zrkadiel.

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

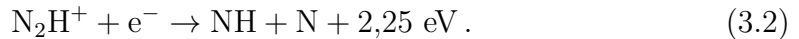
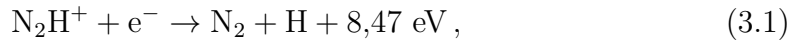
$$0 \leq \left(1 - \frac{d}{r_1}\right) \left(1 - \frac{d}{r_2}\right) \leq 1. \quad (2.9)$$

Optický rezonátor tvorený dvoma sférickými zrkadlami má zložitejšiu štruktúru módov než Farby-Perotov rezonátor.

# 3. Výsledky merania

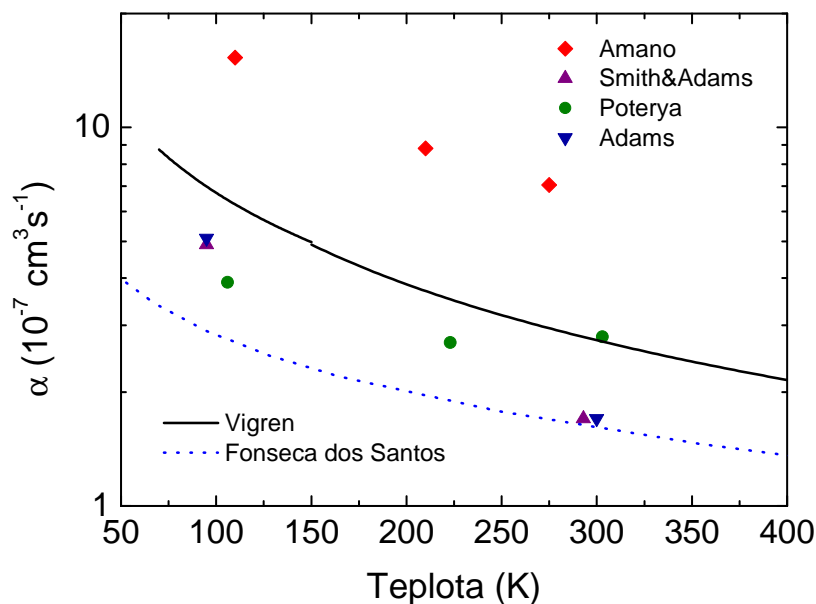
## 3.1 Súčasný stav poznania rekombinácie $N_2H^+$

Nabité častice hrajú dôležitú rolu v chemickom vývoji plynových mračien [10] v medzihviezdnom priestore, ich reakcie riadia tvorbu molekúl za nízkych teplôt (10 až 100 K). Fundamentálnym procesom v tomto prostredí je disociatívna rekombinácia iónov s elektrónmi. Vďaka veľkému množstvu vodíku v medzihviezdnom priestore, ióny tvorené z vodíku alebo obsahujúce vodík tvoria základné konstituenty reakčných schém astrochémie molekulárnych mračien. Najviac produkoványm molekulárnym iónom vo vesmíre je  $H_3^+$ , ktorý je donorm protónov pre väčšinu neutrálnych atómov a molekúl. Rekombináciou  $H_3^+$  a ďalších jednoduchých iónov obsahujúcich uhlík, dusík alebo kyslík (napr.  $N_2H^+$ ,  $HCO^+$ , ...) s elektrónmi je kľúčovým procesom. My sa budeme zaoberať najmä  $N_2H^+$ . Ión  $N_2H^+$  má dva rekombinačné kanály:



Adams, Herd a Smith [11] zaznamenali, že atómy H v prúdiacej dohasínajúcom plazmate boli detekované z rekombinácie  $N_2H^+$  na úrovni jeden atom za rekombináciu, z čoho vyplýva, že  $N_2 + H$  má vetviaci pomer zanedbateľne odlišný od jednotky. V neskoršej štúdií Adams [12] pridali do plazmy NO počas hľadania laserom navodenej fluorescencie z radikálu OH. Absencia fluorescencie bola vysvetľovaná absenciou NH, ktoré by reagovali na  $OH + N_2$ . Vetviaci pomer pre atom H, meraný Adamsom [12] je veľmi podobný odpovedajúcemu kanálu pre  $HCO^+$ . Experimenty na  $N_2H^+$  v akumuláčnom prstenci CRYRING [1] naznačovali, že to nebolo správne, avšak posledné experimenty na aparaturách s prúdiacou dohasínajúcou plasmou a na akumuláčnych prstencoch sa zhodujú, že reakcia (3.2) je menej pravdepodobná s vetviacím pomerom 0,1 a menej [1].

Prvé meranie rýchlostného koeficientu rekombinácie pre rekombináciu  $N_2H^+$  s elektrónmi bolo prevedené Mulom a McGowanom [13] technikou merged beams. Zmerali účinný prierez pre procesy s energiou do 0,006 eV a extrapoláciou došli až k energii do 0,001 eV; účinný prierez bol použitý na výpočet rýchlostného koeficientu. Medzi  $N_2H^+$  a  $N_2D^+$  nebol pozorovaný žiaden výrazný rozdiel a rýchlostný koeficient pri teplote 300 K bol stanovený na  $7,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Neskôr sa ukázalo, že táto hodnota by mala byť podelená dvojkou. Smith a Adams [14] a Adams, Smith a Alge [15] využili techniku prúdiacej dohasínajúcej plasmy a našli nižší koeficient  $1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  a tvrdili, že rýchlosť Mula a McGowana [13] bola ovplyvnená prítomnosťou vibračne excitovanými iónmi. Amano [16] využil techniku infračervenej absorpčnej spektroskopie a získal  $7,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  pri teplote 273 K, čo bolo veľmi blízke publikovanému výsledku pomocou merged beam [13]. Experimentom v CRYRINGu dostali  $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [17] s dobrou zhodou s výsledkom prúdiacej dohasínajúcej plasmy, ale očividne menšou s výsledkami Mula a McGowana [13] a Amana [16]. Smith a Španěl [18] a Poterya [19] merali koeficient rekombinácie  $N_2H^+$  s elektrónmi s ich technikou prúdiacej dohasínajúcej plasmy. Smith a Španěl [18] našli o 50 % vyšší rýchlostný koeficient rekombinácie na  $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  a Poterya [19] hodnotu len o trochu vyššiu



Obr. 3.1: Závislosť rekombinačného koeficientu na teplote, získané v predchádzajúcich experimentoch [16] [10] [19] [14] a porovnané s teoretickou závislosťou spočítanou Fonsecou dos Santos [20]

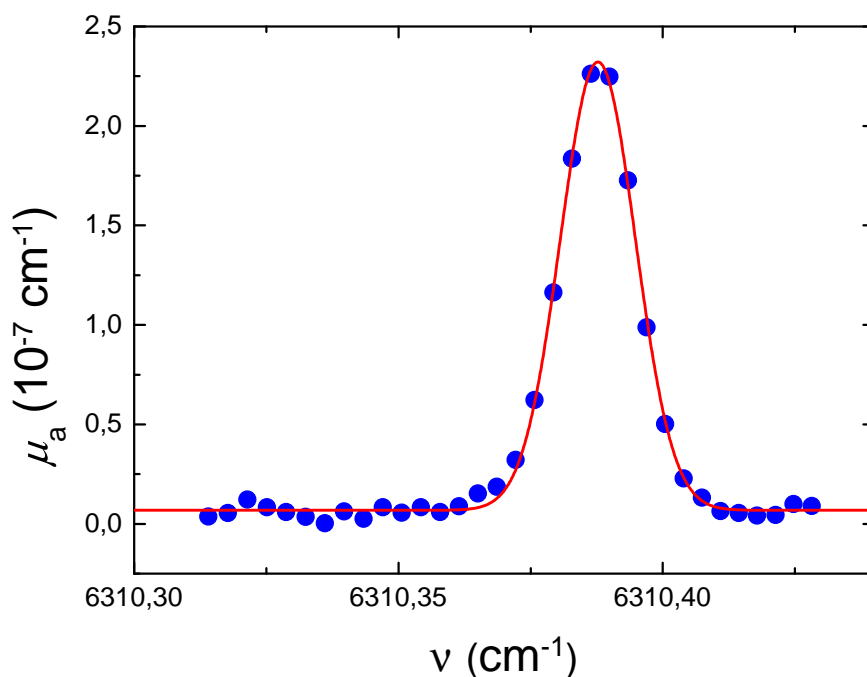
( $2,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Poterya [19] taktiež zistili, že rýchlostný koeficient takmer nezávisí na teplote v rozmedzí  $T = 300 - 500 \text{ K}$ , a je podobné správaniu  $\text{HCO}^+$  medzi  $100 \text{ K}$  a  $300 \text{ K}$ . Avšak pod  $300 \text{ K}$  bolo pozorované očakávané teplotné správanie pre  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Rekombináciou iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  s elektrónmi sa zaoberala teoretická štúdia Fonseca dos Santos et al [20], ktorá je v dobrej zhode s poslednými výsledkami z akumuláčnych prstencov [10]. Výsledky týchto meraní sme zhrnuli v obrázku 3.1.

### 3.2 Overtonová spektroskopia $\text{N}_2\text{H}^+$

Štúdium overtonových prechodov  $\text{N}_2\text{H}^+$   $(200) \leftarrow (100)$  pre prípravu merania rekombinácie iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  s kontrolou kvantových stavov rekombinujúcich iónov bolo nutné nájsť prechody vhodné pre absorpčnú spektroskopiu. Meranie s využitím CRDS spektrometru bola prevedená vo frekvenčnom rozsahu  $6296 - 6321 \text{ cm}^{-1}$  a  $6388 - 6402 \text{ cm}^{-1}$ .

Na Obrázkoch 3.2, 3.3 a 3.4 môžeme vidieť ukážky nameraného spektra  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Namerané absorpčné čiary sme fitovali Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17 a získali tak stredy absorpčných čiar a kinetické teploty iónov  $T_{\text{kin}}$ . Namerané hodnoty  $T_{\text{kin}}$  sú uvedené v Tabuľkách 3.1 a 3.2. Merania boli prevedené v zmesi vodíku a dusíku ( $[\text{H}_2] = 6 - 7,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a  $[\text{N}_2] = 1,5 - 3,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) a v zmesi hélia, dusíku a vodíku ( $[\text{He}] = 2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{N}_2] = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a  $[\text{H}_2] = 1 - 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) pri teplote  $230 \text{ K}$  meraná termočlánkom usadenom na výbojovej trubici mimo mikrovlnný rezonátor. Celkom bolo zmeraných osem absorpčných čiar v P vetve a osem v R vetve (rovibračné prechody medzi  $(200)$  a  $(000)$ ). Niektoré z týchto čiar sa čiastočne prekrývali s absorpčnými čiarami





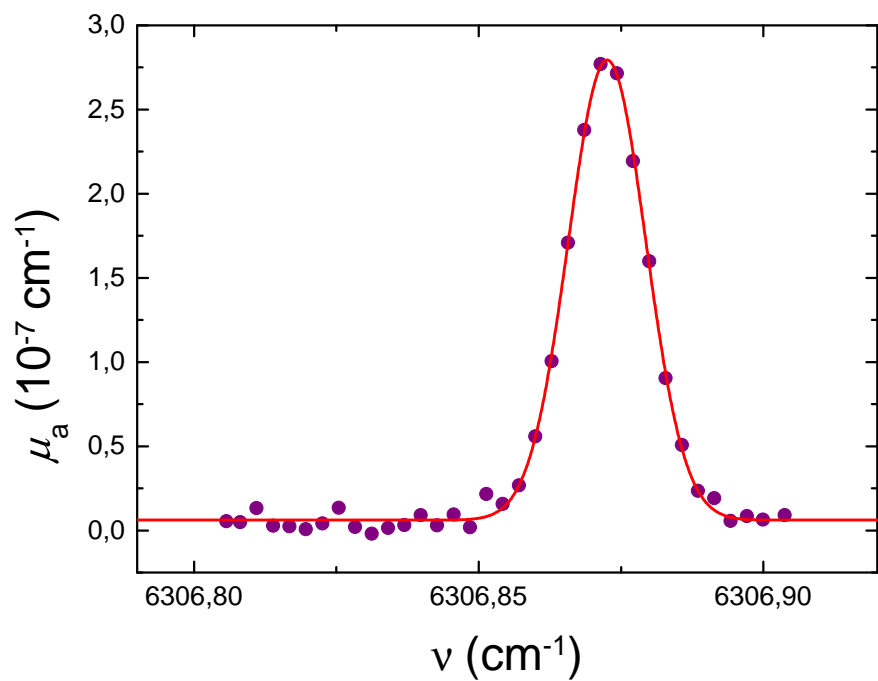
Obr. 3.2: Závislosť absorpčného koeficientu  $\mu_a$  na frekvencii  $\nu$  pre  $\text{N}_2\text{H}^+$ , fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17

prislúchajúcimi excitovaným stavom molekulárneho dusíku a héliového diméru. Kinetická teplota v Tabuľkách 3.1 a 3.2 bolo vyhodnocovaná iba pre prípady, kedy k prekryvu absorpčných čiar  $\text{N}_2\text{H}^+$  s iným absorpčnými čiarami nedochádzalo. Ako je vidieť z Tabuliek 3.1 a 3.2, pokiaľ je použité hélium ako pozadový plyn, kinetická teplota iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  je blízko teplote výbojovej trubice, kdežto kinetické teploty iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  nameranej v zmesi s vodíkom ako pozadovým plynom sú výrazne väčšie, než je teplota steny výbojovej trubice.

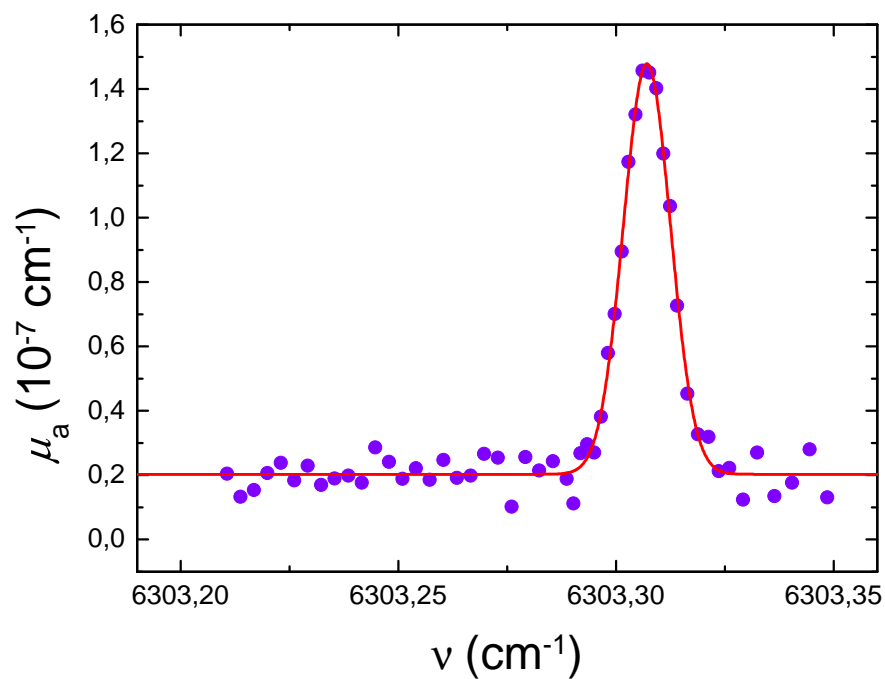
$\nu_{\text{exp}}[\text{cm}^{-1}]$	$T$ termočlánku [K]	$T_{\text{kin}}$ [K]	Prechod
6320,6285(6)	231	371(9)	P(5)
6310,3872(6)	232	396(10)	P(8)
6306,8725(6)	231	366(9)	P(9)
6303,3073(6)	232	394(13)	P(10)
6299,6913(6)	231	408(16)	P(11)

Tabuľka 3.1: Spočítané kinetické teploty a prechody nameraných hodnôt pre  $\text{N}_2\text{H}^+$  s  $\text{H}_2$  ako pozadovým plynom.

Sledovali sme frekvencie rovibračných prechodov pásu  $(200) \leftarrow (000)$  iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$ , kde čísla v zátvorke ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  označujú vibračné kvantové čísla pre tri normálne módy  $\text{N}_2\text{H}^+$ .  $\nu_1$ : N-H stretch,  $\nu_2$ : bending mode,  $\nu_3$ : N-N stretch. Namerané hodnoty stredov absorpčných čiar ( $\nu_{\text{exp}}$ , viď Tabuľka 3.2) som porovnala s frekvenciami, ktoré získal Sasada [21] ( $\nu_{\text{Sasada}}$ ) a s hodnotami, ktoré som spočítala ( $\nu_{\text{spoč}}$ ) použitím efektívneho Hamiltoniánu [22] pre výpočet energií horného



Obr. 3.3: Závislost absorpčního koeficientu  $\mu_a$  na frekvenci  $\nu$  pre  $\text{N}_2\text{H}^+$ , fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17



Obr. 3.4: Závislost absorpčního koeficientu  $\mu_a$  na frekvenci  $\nu$  pre  $\text{N}_2\text{H}^+$  fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17

$\nu_{\text{exp}}[\text{cm}^{-1}]$	$T$ termočlánku [K]	$T_{\text{kin}}$ [K]	Prechod
6303,3070(6)	231	232(11)	P(10)
6299,6913(7)	231	200(21)	P(11)
6299,6912(7)	232	248(21)	P(11)

Tabuľka 3.2: Spočítané kinetické teploty a prechody nameraných hodnôt pre  $\text{N}_2\text{H}^+$ s He ako pozadovým plynom.

a dolného stavu:

$$E(v, J) = T_v + B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2. \quad (3.3)$$

kde  $v$  je príslušné vibračné kvantové číslo,  $J$  je rotačné kvantové číslo a  $T_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  sú spektroskopické konštanty. Pre spektroskopické konštanty dolného stavu, sme použili hodnoty podľa Kabbadj ([22]) a pre horný stav sme konštanty získali fitom námi nameraných frekvencií absorpčných čiar. Výsledné spektroskopické konštanty pre stav (200) sú uvedené spoločne s ostatnými použitým spektroskopickými konštantami v Tabuľke 3.2, kde sú zároveň porovnané s hodnotami uvedenými v referenciách [21] a [22]. Novozískané spektroskopické konštanty stavu (200) iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  sú zatažené výrazne menšou chybou, než je tomu u predchádzajúcich dostupných konštant.

Pre ďalšie podrobnosti o  $\text{N}_2\text{H}^+$ , vrátane vibračne excitovaných stavov a ich konštant, viď [22], [23]

Prechod	$\nu_{\text{exp}}[\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{Sasada}}[\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{spoč}}[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta[\text{cm}^{-1}]$
P(5)	6320,6312(6)	-	6320,6311	0,0001
P(6)	6317,2683(6)	-	6317,2682	0,0001
P(7)	6313,8546(5)	-	6313,8546	0,0000
P(8)	6310,3904(6)	-	6310,3903	0,0001
P(9)	6306,8752(8)	-	6306,8755	-0,0003
P(10)	6303,3101(6)	-	6303,3100	0,0001
P(11)	6299,6940(6)	-	6299,6941	-0,0001
P(12)	6296,0276(8)	-	6296,0279	-0,0003
R(19)	6388,0009(6)	6388,000(5)	6388,0008	0,0001
R(20)	6390,0208(12)	6390,007(5)	6390,0200	0,0008
R(21)	6391,9877(15)	6391,980(5)	6391,9867	0,0010
R(22)	6393,9018(15)	6393,898(5)	6393,9008	0,0010
R(23)	6395,7634(15)	6395,759(5)	6395,7624	0,0010
R(24)	6397,5723(16)	6397,568(5)	6397,5712	0,0011
R(25)	6399,3290(22)	6399,327(5)	6399,3273	0,0017
R(26)	6401,0330(28)	6401,029(5)	6401,0307	0,0027

Tabuľka 3.3: Tabuľka nameraných prechodov.  $\nu_{\text{exp}}$  sú novo namerané hodnoty a  $\nu_{\text{Sasada}}$  sú hodnoty publikované v [21] a  $\nu_{\text{spoč}}$  sú predpovedané hodnoty, získané použitím efektívneho Hamiltoniánu a spektroskopických konštant, ako je uvedené v texte.  $\Delta$  je rozdiel medzi  $\nu_{\text{exp}}$  a  $\nu_{\text{spoč}}$ .

Parameter	Naše hodnoty [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Sasada [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Kabbadj [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$D_0$	–	$2,928(25) \times 10^{-6}$	$2,893(22) \times 10^{-6}$
$D_2$	$2,898(12) \times 10^{-6}$	$2,875 \times 10^{-6}$	$2,880(20) \times 10^{-6}$
$B_0$	–	1,553971(31)	1,553922(27)
$B_2$	1,5283739(85)	1,528358(71)	1,528368(18)
T	6336,68123(97)	6336,6775(39)	6336,679

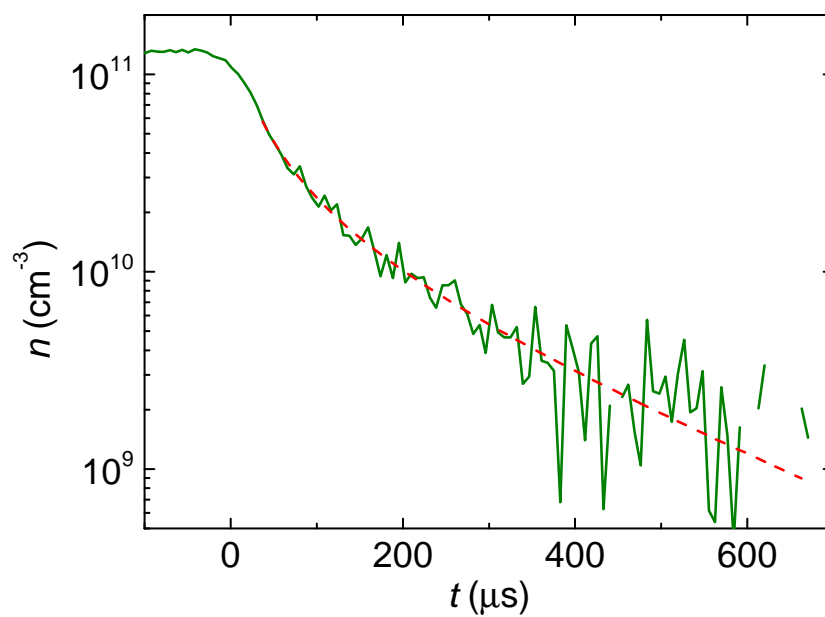
Tabuľka 3.4: Spektroskopické konštanty pre vibračné stavy (200) a (000) iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Mnou spočítané hodnoty spektroskopických konštánt sú porovnané s hodnotami uvedenými v referenciách [21] a [22]. Čísla v zátvorkách označujú chybu v jednotkách posledného platného miesta, pokiaľ bola v príslušnej referencii uvedená.

### 3.3 Rekombinácia $\text{N}_2\text{H}^+$

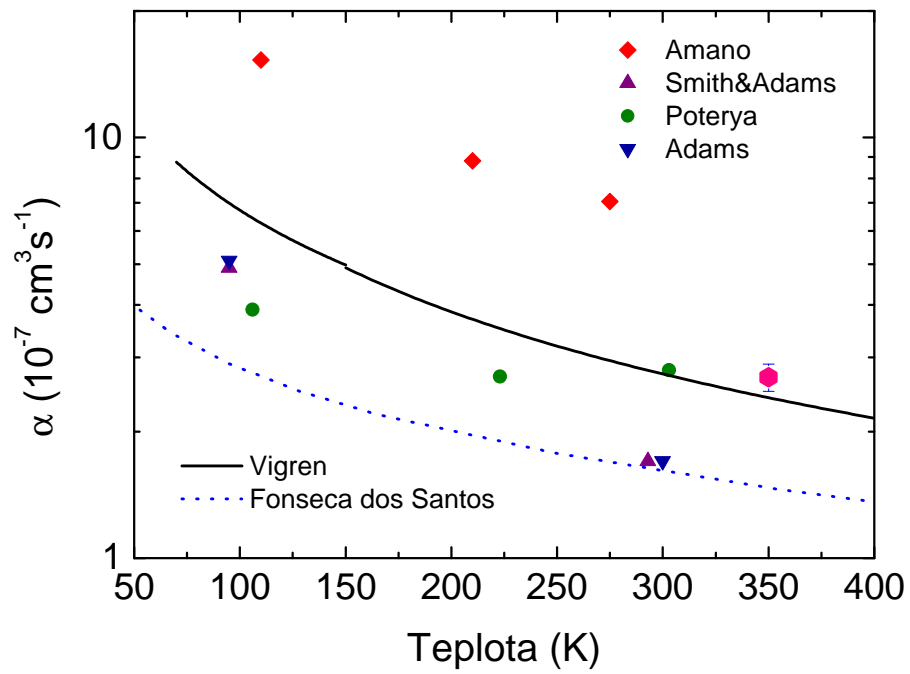
Bola prevedená prvé predbežné merania koeficientu rekombinácie iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  pri pokojovej teplote. Koeficient rekombinácie bol vyhodnocovaný z časového vývoja z celkovej koncentrácie iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  v dohasínajúcom plazmate po vypnutí výboja. Koncentrácia iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  bola spočítaná za predpokladu rovnovážnej populácie stavov zo zmeranej koncentrácie jedného rotačného stavu  $\text{N}_2\text{H}^+$ . Ukážka nameraného časového vývoja iónu  $\text{N}_2\text{H}^+$  nameraná vo zmesi  $\text{He}/\text{N}_2/\text{H}_2$  je zobrazená na Obrázku 3.5. Efektívny koeficient rekombinácie bol získaný fitovaním nameraného časového vývoja v dohasínajúcom plazmate pomocou rovnice 1.5

Takto získaný rekombinačný koeficient má  $\alpha_{\text{eff}} = (2,7 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Táto hodnota je v grafe 3.1 porovnaná s meraniami ďalších skupín a teoretickou závislosťou spočítanou Fonsecou dos Santos [20]. Nami nameraná hodnota rekombinačného koeficientu  $\text{N}_2\text{H}^+$  (ružový bod) je v dobrej zhode s výsledkami experimentu v dohasínajúcom plazmate prevedený Poteryou et al [19] a s výsledkami z akumuláčného prstenca CRYRING [10]. Táto hodnota je približne dvakrát väčší než sú hodnoty získané Adamsom [12] a Smith & Adams [14], aj než teoretická predpoveď Fonsecy dos Santos [20]. Oproti tomu hodnoty rekombinačného koeficientu získané v spektroskopickom experimente Amana [16] s vodíkom ako pozadovým plynom sú približne dvakrát väčšie než nami nameraná hodnota.

Je nutné mať na pamäti, že toto sú len predbežné výsledky a bude nutné previesť komplexné meranie závislosti koeficientu rekombinácie  $\text{N}_2\text{H}^+$  na koncentrácii pozadového plynu ( $\text{He}$  a  $\text{H}_2$ ), aby bolo možné vysvetliť rozpor medzi hodnotami koeficientu rekombinácie získanými v predchádzajúcich experimentoch (viď Obrázok 3.6). To bude predmetom ďalšej štúdie.



Obr. 3.5: Časový vývoj koncentrácie iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  vo výboji a dohasínajúcom plazmate. Celková koncentrácia iónov  $\text{N}_2\text{H}^+$  bola získaná za predpokladu rovnovážnej populácie stavov z meranej koncentrácie stavu s rotačným kvantovým číslom  $J = 6$  v základnom vibračnom stave. Podmienky boli: kinetická teplota  $T_{\text{kin}} = 350$  K, tlak  $p = 1500$  Pa a koncentrácie  $[\text{He}] = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2] = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{N}_2] = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$



Obr. 3.6: To samé ako na Obrázku 3.1. Nami nameraná hodnota rekombinačného koeficientu  $\text{N}_2\text{H}^+$  je zobrazená ako ružový šesťuholník.

# Závěr

Súčasťou bakalárskej práce bola rešerš predchádzajúcich meraní koeficientu rekombinácie iónu  $N_2H^+$  s elektrónmi a výsledky rešerše sú uvedené v Kapitole 3. Boli nájdené polohy overtonových prechodov v P a R vetve  $(200) \leftarrow (000)$   $N_2H^+$ . Hodnoty R vetve som porovnávala s výsledkami Sasady [21] a spočítala som spektroskopické konštanty pre horný vibračný stav  $N_2H^+$  (200). Vďaka vyššej kvalite novozískaných dát sú takto získané spektroskopické konštanty výrazne presnejšie než tie, uvedené v predchádzajúcich prácach [21] [22].

Nájdené overtonové prechody  $N_2H^+$  v infračervenej oblasti boli využité pre prvé meranie koeficientu rekombinácie iónu  $N_2H^+$  s elektrónmi, diskutované merania boli prevedené pri pokojovej teplote v hélíom ako požadovým plynom.

Koeficient rekombinácie bol vyhodnocovaný z časového vývoja z celkovej koncentrácie iónu  $N_2H^+$  v dohasínajúcom plazmate po vypnutí výboja. Predpokladám, že nasledujúce merania koeficientu rekombinácie na koncentrácii požadového plynu pri rôznych teplotách pomôže vysvetliť výrazný nesúlad medzi hodnotami koeficientu rekombinácie získaných v predchádzajúcich meraniach. To bude ale predmetom ďalších štúdií.

# Seznam použité literatury

- [1] M. Larsson and A. E. Orel. *Dissociative Recombination of Molecular Ions*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [2] D. R. Bates. Dissociative recombination. *Phys. Rev.*, 78:492–493, 1950.
- [3] J N Bardsley. The theory of dissociative recombination. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1(3):365, 1968.
- [4] A. Beer. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, 162(5):78–88, 1852.
- [5] P. Dohnal. Electron ion recombination in low temperature plasma. Dizertacní práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha, 2013.
- [6] J. Hollas. *Modern spectroscopy*. J. Wiley, Chichester New York, 1996.
- [7] P. F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [8] Á. Kálosi. Studium rekombinace molekulárních iontu s elektrony za nízkých teplot. Diplomová práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha, 2014.
- [9] D. Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. Cw cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 264(3):316 – 322, 1997.
- [10] E. Vigren, V. Zhaunerchyk, M. Hamberg, M. Kaminska, J. Semaniak, M. af Ugglas, M. Larsson, R. D. Thomas, and W. D. Geppert. Reassessment of the dissociative recombination of  $\text{N}_2\text{H}^+$  at cryring. *The Astrophysical Journal*, 757(1):34, 2012.
- [11] N. G. Adams, C. R. Herd, and D. Smith. Determinations of the products of dissociative recombination reactions. *AIP Conference Proceedings*, 205(1):90–95, 1990.
- [12] N. G. Adams, C. R. Herd, M. Geoghegan, D. Smith, A. Canosa, J. C. Gomet, B. R. Rowe, J. L. Queffelec, and M. Morlais. Laser induced fluorescence and vacuum ultraviolet spectroscopic studies of H-atom production in the dissociative recombination of some protonated ions. *The Journal of Chemical Physics*, 94(7):4852–4857, 1991.
- [13] P. M. Mul and J. W. McGowan. Merged electron-ion beam experiments. iii. temperature dependence of dissociative recombination for atmospheric ions  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  and  $\text{N}_2^+$ . *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 12(9):1591, 1979.
- [14] D. Smith and N. G. Adams. Dissociative recombination coefficients for  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ , and  $\text{CH}_5^+$  at low temperature: interstellar implications. *Astrophysical Journal*, 284:L13–L16, 1984.



- [15] N. G. Adams, D. Smith, and E. Alge. Measurements of dissociative recombination coefficients of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ , and  $\text{CH}_5^+$  at 95 and 300 K using the falp apparatus. *The Journal of Chemical Physics*, 81(4):1778–1784, 1984.
- [16] T. Amano. The dissociative recombination rate coefficients of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ , and  $\text{HCO}^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, 92(11):6492–6501, 1990.
- [17] W. D. Geppert, R. Thomas, J. Semaniak, A. Ehlerding, T. J. Millar, F. Österdahl, M. af Ugglas, N. Djurić, A. Paál, and M. Larsson. Dissociative recombination of  $\text{N}_2^+$ : Evidence for fracture of the N-N bond. *The Astrophysical Journal*, 609(1):459, 2004.
- [18] D. Smith and P. Španel. Dissociative recombination of  $\text{H}_3^+$ . experiment and theory reconciled. *Chemical Physics Letters*, 211(4):454 – 460, 1993.
- [19] V. Poterya, J. L. McLain, N. G. Adams, and L. M. Babcock. Mechanisms of electron-ion recombination of  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{N}_2\text{D}^+$  and  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{DCO}^+$  ions: Temperature dependence and isotopic effect. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(32):7181–7186, 2005. PMID: 16834082.
- [20] S. Fonseca dos Santos, N. Douguet, V. Kokoouline, and A. E. Orel. Scattering matrix approach to the dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$  and  $\text{N}_2\text{H}^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, 140(16):164308, 2014.
- [21] H. Sasada and T. Amano. Observation of the  $2\nu_1$  band of  $\text{N}_2\text{H}^+$  with a  $1.57\ \mu\text{m}$  distributed feedback semiconductor laser. *The Journal of Chemical Physics*, 92(4):2248–2250, 1990.
- [22] Y. Kabbadj, T.R. Huet, B.D. Rehfuss, C.M. Gabrys, and T. Oka. Infrared spectroscopy of highly excited vibrational levels of protonated nitrogen,  $\text{N}_2\text{H}^+$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 163(1):180 – 205, 1994.
- [23] A. Kálosi, P. Dohnal, D. Shapko, Š. Roučka, R. Plašil, R. Johnsen, and J. Glosík. Overtone spectroscopy of  $\text{N}_2\text{H}^+$  molecular ions—application of cavity ring-down spectroscopy. *J. Instrum.*, 12(Oct):C10010, 2017.

# Zoznam obrázkov

1.1	Na obrázku je znázornená priama disociatívna rekombinácia, ktorú v roku 1950 prezentoval David Bates [2]. Disociatívny rezonančný stav $AB^{**}$ prechádza iónovým stavom $AB^+$ . Ión je stabilný, pretože nemá dostatok energie dostať sa do vyššieho stavu alebo disociovať. Na to, aby sme sa dostali do vyššieho stavu, potrebujeme energiu $\epsilon$ elektrónu, ktorý sa s ním zráža. Elektrón je najprv chytený do rezonančného stavu a až potom nastane disociácia na potenciálovej krivke, ako je naznačené šípkou. . . . .	4
1.2	Schéma nepriameho procesu disociatívnej rekombinácie. Nepriamych disociatívnych reombinácií je viacero typov, my sa budeme venovať stavu, ktorý popísal Bardsley [3] v roku 1968. Podobne ako v priamej disociatívnej rekombinácii, ión $AB^+$ je stabilný a nemá dostatok energie na vyšší stav. V čom sa líši priama a nepriama rekombinácia je, že ión nemá dostatok energie ani s energiou $\epsilon$ elektrónu, a teda sa nemôžeme dostať na disociačnú krivku. Môžeme sa ale dostať na nejaký Rydbergovský stav, ktorý konverguje k potenciálnej energetickej krivke iontu a z nej prejsť do disociatívneho stavu. . . . .	5
2.1	Schéma aparatury, adaptované z [8], naznačené sú dve optické dráhy pre ECD laser a DFB laser, v oboch prípadoch prechádza žiarenie optickým izolátorom pre zamedzenie spätného odrazu a cez akustooptický modulátor (AOM) a filtru profilou zväzkov (spatial filtering) pred tým, než žiarenie vstúpi do optického rezonátoru tvoreného dvoma vysokoodrazivými zrkadlami (modrá farba v schémate). Prepínanie medzi optickými dráhami je uskutočnené pomocou zrkadla na mikrometrickom posuve. . . . .	8
3.1	Závislosť rekombinačného koeficientu na teplote, získané v predchádzajúcich experimentoch [16] [10] [19] [14] a porovnané s teoretickou závislosťou spočítanou Fonsecou dos Santos [20] . . . . .	12
3.2	Závislosť absorpčného koeficientu $\mu_a$ na frekvencii $\nu$ pre $N_2H^+$ , fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17 . . . . .	13
3.3	Závislosť absorpčného koeficientu $\mu_a$ na frekvencii $\nu$ pre $N_2H^+$ , fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17 . . . . .	14
3.4	Závislosť absorpčného koeficientu $\mu_a$ na frekvencii $\nu$ pre $N_2H^+$ fitovaná Gaussovou krivkou podľa rovnice 1.17 . . . . .	14
3.5	Časový vývoj koncentrácie iónov $N_2H^+$ vo výboji a dohasínajúcom plazmate. Celková koncentrácia iónov $N_2H^+$ bola získaná za predpokladu rovnovážnej populácie stavov z meranej koncentrácie stavu s rotačným kvantovým číslom $J = 6$ v základnom vibračnom stave. Podmienky boli: kinetická teplota $T_{kin} = 350$ K, tlak $p = 1500$ Pa a koncentrácie $[He] = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $[H_2] = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , $[N_2] = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . . . . .	17

3.6 To samé ako na Obrázku 3.1. Nami nameraná hodnota rekombinačného koeficientu  $N_2H^+$  je zobrazená ako ružový šesťuholník. . . 18

# Zoznam tabuliek

3.1	Spočítané kinetické teploty a prechody nameraných hodnôt pre $\text{N}_2\text{H}^+$ s $\text{H}_2$ ako pozadovým plynom. . . . .	13
3.2	Spočítané kinetické teploty a prechody nameraných hodnôt pre $\text{N}_2\text{H}^+$ s He ako pozadovým plynom. . . . .	15
3.3	Tabuľka nameraných prechodov. $\nu_{\text{exp}}$ sú novo namerané hodnoty a $\nu_{\text{Sasada}}$ sú hodnoty publikované v [21] a $\nu_{\text{spoč}}$ sú predpovedané hodnoty, získané použitím efektívneho Hamiltoniánu a spektroskopických konštánt, ako je uvedené v texte. $\Delta$ je rozdiel medzi $\nu_{\text{exp}}$ a $\nu_{\text{spoč}}$ . . . . .	15
3.4	Spektroskopické konštanty pre vibračné stavy (200) a (000) iónu $\text{N}_2\text{H}^+$ . Mnou spočítané hodnoty spektroskopických konštánt sú porovnané s hodnotami uvedenými v referenciách [21] a [22]. Čísla v zátvorkách označujú chybu v jednotkách posledného platného miesta, pokiaľ bola v príslušnej referencii uvedená. . . . .	16

# Seznam použitých zkratek

- $A_a$  - absorbanca
- $\alpha$  - rychlostný koeficient rekombinácie
- $\alpha_{\text{eff}}$  - efektívny koeficient rekombinácie
- $\alpha_{\text{RR}}$  - rekombinačný koeficient adiatívnej rekombinácie
- $c$  - rychlost svetla
- $d$  - vzdialenosť zrkadiel
- $E_n$  - energia horného stavu
- $E_m$  - energia dolného stavu
- $F$  - jemnosť optického rezonátoru
- $f_{\text{col}}$  - zrážková frekvencia
- $g(\nu)$  - tvarová funkcia spektrálnej čiary
- $I$  - intenzita svetla
- $I_0$  - počiatočná intenzita svetla
- $k_B$  - Boltzmannova konštanta
- $L$  - absorpčná dĺžka
- $\lambda$  - vlnová dĺžka žiarenia
- $M$  - hmotnosť absorbujúcich častíc
- $\mu_a(\nu)$  - absorpčný koeficient
- $N$  - koncentrácia absorbujúcich častíc
- $n$  - Planckova konštanta
- $n_{A^+}$  - koncentrácia iónov
- $n_e$  - koncentrácia elektrónov
- $n_0$  - koncentrácia elektrónov na počiatku
- $\nu$  - frekvencia emitovaného žiarenia
- $R$  - odrazivosť zrkadiel
- $r_1, r_2$  - polomer krivosti
- $S$  - integrálny absorpčný koeficient
- $\sigma_a(\nu)$  - účinný prierez fotoabsorpcie
- $t$  - čas
- $t_r$  - čas potrebný na cestu lúča tam a späť medzi zrkadlami
- $T_{\text{kin}}$  - kinetická teplota absorbujúcich častíc
- $\tau_D$  - časová konštanta strát
- $\tau_n$  - doba života horného stavu
- $\tau_m$  - doba života dolného stavu
- $x$  - súradnica v smere šírenia