

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko – fyzikální fakulta

## Diplomová práce



Petr Dohnal

**Rekombinace iontů s elektrony v plazmatu při velmi nízkých teplotách**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Fyzika, Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

2009

Chtěl bych zde poděkovat vedoucímu své diplomové práce RNDr. Radku Plašilovi, Ph.D. za doporučení časopisecké i jiné literatury, uvedení do problematiky a další pomoc při vypracovávání této práce. Děkuji svému konzultantovi prof. RNDr. J. Glosíkovi, DrSc. za konzultace a přednášky o fyzice plazmatu. Jsem velmi rád, že jsem mohl spolupracovat s Mgr. Igorem Korolovem Ph.D. Děkuji Mgr. Tomáši Kotříkovi a Mgr. Jozefovi Varju za ochotnou pomoc a nekonečnou trpělivost. Rád bych poděkoval dalším členům laboratoře Michalu Hejdukovi, Pavolu Juskovi, Štěpánu Roučkovi a Iljovi Zymakovi za všeobecnou podporu.

A v neposlední řadě děkuji svým rodičům.

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

V Praze dne 16.4.2009

Petr Dohnal

# Obsah

Obsah .....	2
Seznam symbolů a zkratk.....	4
1 Úvod.....	6
2 Cíle práce .....	8
3 Elementární procesy a reakce v plazmatu a diagnostické metody.....	9
3.1 Plazma.....	9
3.2 Rychlostní konstanty reakcí.....	9
3.3 Rekombinace.....	10
3.4 Disociativní rekombinace .....	12
3.5 Difúze.....	14
3.6 Reakce iontů s molekulami.....	16
3.7 Reakce za účasti tří částic .....	17
3.8 Diagnostika plazmatu.....	19
4 Experiment.....	21
4.1 Určování parametrů plazmatu.....	21
4.2 Popis experimentu.....	27
4.3 Čistota použitých plynů a vakuový systém.....	29
4.4 Přestavba aparatury FALP .....	31
4.5 Měření rychlosti nosného plynu ve středu proudové trubice.....	33
5 Výsledky měření .....	37
5.1 Studium rekombinace iontů $\text{HCO}^+$ a $\text{DCO}^+$ s elektrony.....	37
5.2 Rekombinace $\text{H}_3^+$ .....	40
5.3 Teoretický popis rekombinace $\text{H}_3^+$ .....	47
5.4 Rekombinace $\text{D}_3^+$ .....	54
5.5 Rekombinace $\text{Ar}^+$ .....	57
6 Závěr .....	63
7 Literatura.....	65

Název práce: Rekombinace iontů s elektrony v plazmatu při velmi nízkých teplotách

Autor: Bc. Petr Dohnal

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

e-mail vedoucího: Radek.Plasil@mff.cuni.cz

Abstrakt: Tato práce se zaměřuje na studium rekombinace jednoduchých iontů s elektrony na aparatuře s proudícím dohasínajícím plazmatem. Je zde popsána přestavba aparatury pro měření při velmi nízkých teplotách (77 K). Uvedeny jsou výsledky měření disociativní rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{DCO}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  a  $\text{D}_3^+$  a jejich závislost na tlaku a teplotě. Obsáhleji jsou diskutovány některé aspekty rekombinace iontů  $\text{H}_3^+$  a  $\text{D}_3^+$ . V této práci jsou také uvedeny výsledky pozorování srážkově radiativní rekombinace (CRR) iontu  $\text{Ar}^+$  s elektrony při teplotě 77 K.

Klíčová slova: plazma, rekombinace, sondová diagnostika,  $\text{H}_3^+$ , CRR

Title: Ion-electron recombination in low-temperature plasma

Author: Bc. Petr Dohnal

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Radek Plašil, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: Radek.Plasil@mff.cuni.cz

Abstract: Main aim of this work is the study of electron – ion recombination using flowing afterglow apparatus. The modifications of used apparatus to achieve low temperatures (77 kelvin) are described. There are reported results of measurements of dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{DCO}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  and  $\text{D}_3^+$  ions and a dependence of their rate constants on pressure and temperature. This work includes discussion of some aspects of recombination of  $\text{H}_3^+$  and  $\text{D}_3^+$  with electrons. Results of measurement of collisional radiative recombination (CRR) of argon ions at 77 K are also reported.

Keywords: plasma, recombination, probe diagnostics,  $\text{H}_3^+$ , CRR

## Seznam symbolů a zkratek

$n$	koncentrace částic – number density (počet částic v jednotkovém objemu)
$\alpha$	rychlostní koeficient rekombinace
$\vec{J}$	tok částic
$D$	difúzní koeficient
$\mu$	pohyblivost
$\lambda_D$	Debyeova délka
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$T_e$	teplota elektronů
$q$	elementární náboj
$D_a$	koeficient ambipolární difúze
$\nu$	charakteristická difúzní frekvence
$k$	rychlostní koeficient reakce
$\sigma$	účinný průřez reakce
$[A]$	koncentrace látky A
$U_{fl}$	plovoucí (floating) potenciál
$U_{pl}$	potenciál plazmatu
$I$	sondový proud
$U$	potenciál na sondě
$U_S$	rozdíl mezi potenciálem na sondě a potenciálem plazmatu
$\pi$	Ludolfovo číslo
$A$	plocha sondy
$m_+$	hmotnost kladných iontů
$m_e$	hmotnost elektronů
$f$	rozdělovací funkce elektronů
$f_P$	elektronová pravděpodobnostní funkce
$j_e$	hustota elektronového proudu

FALP aparatura s proudícím dohasínajícím plazmatem s Langmuirovou sondou (Flowing Afterglow with Langmuir Probe)

EEDF distribuční funkce elektronů (Electron Energy Distribution Function)

CRR srážkově radiativní rekombinace (Collisional – Radiative Recombination)

# 1 Úvod

Studium rychlostních konstant rekombinace iontů s elektrony při nízkých teplotách je důležité pro pochopení chemických reakcí v atmosféře Země i v mezihvězdném prostoru. V plynových mračnecích i v atmosféře velkých planet se nachází jednoduché atomární a molekulární ionty. Studium jejich rekombinace v laboratorních podmínkách bylo jedním z hlavních cílů této práce.

Předkládaný text je rozdělen do 7 částí. Po úvodu následuje výčet cílů této práce. Třetí kapitola pojednává o elementárních procesech v plazmatu a shrnuje vlastnosti různých procesů rekombinace. Je zde také krátce pojednáno o metodách studia dohasínajícího plazmatu.

Ve čtvrté kapitole popisují jakým způsobem jsou ze sondové charakteristiky vyhodnocovány jednotlivé parametry dohasínajícího plazmatu. Je zde uvedeno vlastní uspořádání experimentu a opatření k zajištění čistoty použitých reaktantů. V této kapitole se také věnují popisu přestavby stávající aparatury s proudícím dohasínajícím plazmatem (FALP) pro měření při teplotě kapalného dusíku a diskutují výhody a nevýhody nového uspořádání (aparatura Cryo-FALP). Je zde také popsán způsob, jakým je určována rychlost nosného plynu v proudové trubici.

Pátá kapitola, která tvoří největší část této práce se věnuje výsledkům měření provedených na aparatuře FALP (měření rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$  a  $\text{DCO}^+$ ) a nové aparatuře Cryo-FALP. V části věnované studiu rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  s elektrony jsou nejprve popsány problémy spojené s měřením rekombinace tohoto iontu a ukázány výsledky předchozích experimentů. Jsou zde popsány výsledky měření efektivního koeficientu rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  s elektrony v závislosti na koncentraci vodíku a tlaku nosného plynu. Ternární charakter rekombinace  $\text{H}_3^+$  je pak ukázán i na měření teplotní závislosti koeficientu ternární rekombinace  $K_{\text{He}}$ .

Obsáhle se věnují vysvětlení komplexního charakteru rekombinace  $\text{H}_3^+$  v souvislosti s obsáhlým souborem naměřených dat získaných v různých experimentech v širokém oboru experimentálních podmínek a ve vztahu ke kvantově – mechanickým výpočtům. Předložen je i návrh vysvětlení chování efektivního koeficientu rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  při nízkých koncentracích vodíku.

Rekombinaci iontu  $D_3^+$  je oproti  $H_3^+$  věnováno menší místo. Díky podobnosti obou iontů je řada z vysvětlení použitých pro  $H_3^+$  platná i pro iont  $D_3^+$ . Stejně jako v případě  $H_3^+$  je zde ale ukázána závislost efektivního koeficientu rekombinace  $D_3^+$  na koncentraci reaktantu (deuteria) a tlaku nosného plynu při teplotě 77 K. Jsou zde také ukázány výsledky měření teplotní závislosti koeficientu ternární rekombinace  $K_{He}$ .

Poslední část páté kapitoly se zabývá studiem rekombinace iontu  $Ar^+$  v dohasínajícím plazmatu při 77 K. Jsou zde ukázány výsledky měření srážkově radiativní rekombinace iontu  $Ar^+$  s elektrony. V této části také popisují metodu získání koeficientu ternární rekombinace  $K_{CRR}$ .

Závěr shrnuje naměřené výsledky a poslední částí práce je seznam literatury.



## 2 Cíle práce

Cíle této práce byly následující:

- 1) Studium literatury a seznámení se s experimentální metodou FALP používanou pro studium reakcí v plazmatu.
- 2) Návrh úpravy měřicího systému pro chlazení proudové trubice kapalným dusíkem
- 3) Měření rekombinace jednoduchých molekulárních iontů s elektrony.
- 4) Studium závislosti procesu rekombinace na tlaku a teplotě.
- 5) Zpracování a vyhodnocení získaných dat s přihlédnutím k vlivu třetí částice na proces rekombinace.

### 3 Elementární procesy a reakce v plazmatu a diagnostické metody

#### 3.1 Plazma

Jedním z prvních vědců, kteří se zabývali výzkumem silně ionizovaných plynů za nízkých tlaků byl Irving Langmuir. Právě on jako první použil termín plazma [1] pro tu část výboje, kde je vyrovnaný počet iontů a elektronů. Dnešní obvykle užívaná definice plazmatu uvedená např. v [2] je následující: „plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování“.

Důležitou vlastností plazmatu je schopnost odstínit náboj vložený do plazmatu (případně objekt - sondu na určitém potenciálu). Po vložení náboje do plazmatu k němu začnou být přitahovány náboje s opačnou polaritou a naopak odpuzovány stejně nabitě částice. Dojde k odstínění vloženého náboje a důsledkem tohoto jevu je exponenciální pokles poruchy oproti potenciálu plazmatu v závislosti na vzdálenosti od náboje. Míru tohoto stínění charakterizuje Debyeova stínící délka [2]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{q^2 n}}, \quad (3.1)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T_e$  je teplota elektronů,  $q$  je elementární náboj a  $n$  je koncentrace nabitých částic.

#### 3.2 Rychlostní konstanty reakcí

Mějme reakci následujícího typu:



kde A a B mohou být například iont a molekula (iont – molekulová reakce) nebo dvě opačně nabitě částice (rekombinace). Tato reakce se popíše diferenciální rovnicí:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad (3.3)$$

Nechť účinný průřez reakce (3.2) je  $\sigma$ , pak rychlostní konstanta dané reakce  $k$  je definována jako [3]:

$$k = \langle \sigma v \rangle = \int_0^{\infty} f(v_r) \sigma(v_r) v_r dv_r, \quad (3.4)$$

kde  $f$  je příslušná rozdělovací funkce a  $v_r$  je relativní rychlost srážejících se částic.

### 3.3 Rekombinace

Nabitě částice mohou v objemu plazmatu ubývat rekombinací. Rekombinace může být elektron – iontová nebo iont – iontová, kdy rekombinují dva opačně nabitě ionty. Ze zákonů zachování energie a hybnosti vyplývá, že se vzniklý neutrální atom (molekula) musí nějakým způsobem zbavit nadbytečné energie (vnitřní excitace, vyzáření fotonu, srážka s třetí částicí). V případě rekombinace atomárních iontů s elektrony se tato energie může vyzářit v podobě fotonu (mluvíme o radiativní rekombinaci):



kde  $A^+$  je atomární iont,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $\omega$  je úhlová frekvence vyzářeného fotonu.

Při rekombinaci molekulárních iontů je nejčastějším mechanismem disociace na neutrální fragmenty [4]. Mluvíme o disociativní rekombinaci:



Přebytečná energie může být také odnesena při srážce s třetí částicí (atomem/molekulou neutrálního plynu nebo elektronem):



Příkladem takového procesu je srážkově radiativní rekombinace (Collisional-Radiative Recombination CRR), kdy třetí částicí je elektron [5].

Pro kvazineutrální plazma platí, že koncentrace kladně nabitých částic je rovna koncentraci záporně nabitých částic:

$$n_+ = n_- = n \quad (3.8)$$

Je-li v plazmatu přítomen jen jeden druh iontů, můžeme úbytek nabitých částic popsat rovnicí (nejsou brány v úvahu procesy za účasti tří částic a ztráty nabitých částic difúzí):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\alpha n^2, \quad (3.9)$$

kde  $\alpha$  označuje koeficient rekombinace.

Řešení rovnice (3.9) můžeme zapsat ve tvaru:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t, \quad (3.10)$$

kde  $n_0$  je počáteční koncentrace elektronů.

### 3.4 Disociativní rekombinace

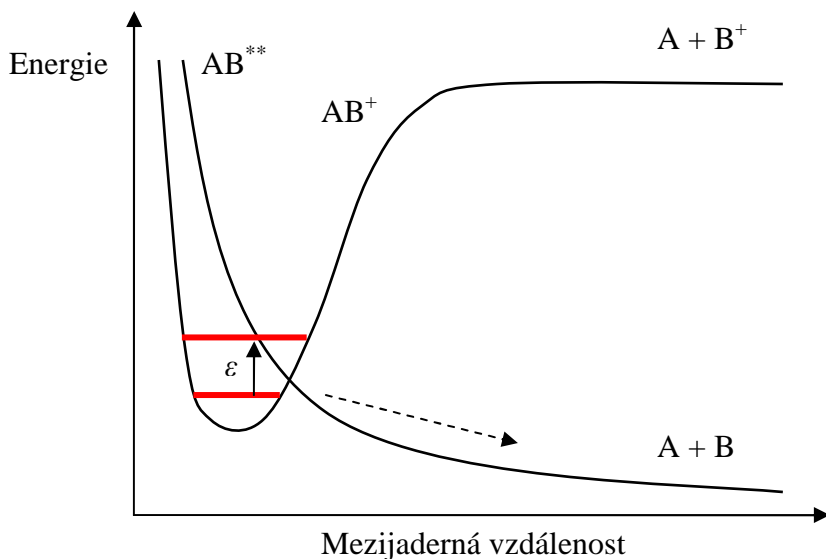
Až do začátku padesátých let se předpokládalo, že elektrony rekombinují s ionty zejména procesem radiativní rekombinace. Malé teoretické hodnoty rychlostních konstant radiativní rekombinace však nedokázaly vysvětlit experimentální pozorování [4].

V roce 1947 navrhli Bates a Massey následující reakci pro úbytek elektronů v ionosféře [6]:



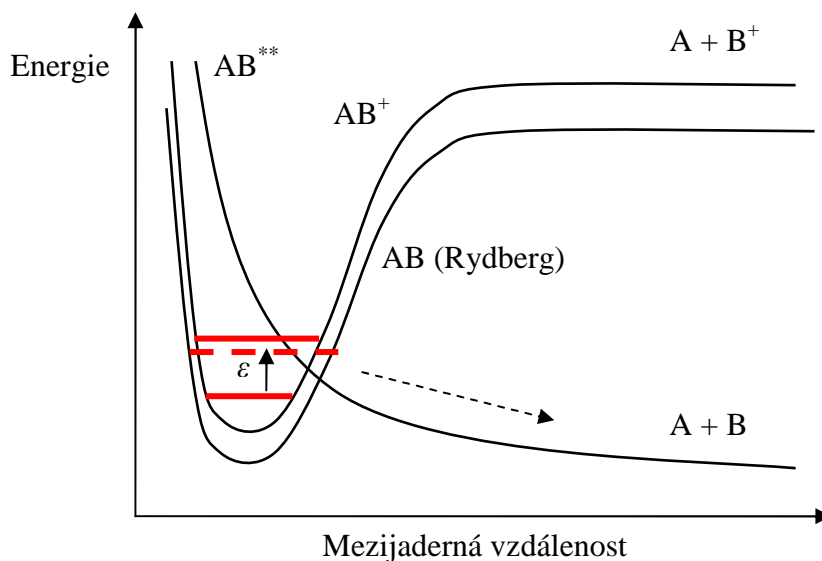
kde  $\text{O}'$  a  $\text{O}''$  značí produkty rekombinace iontů  $\text{O}_2^+$  v nespécifikovaném kvantovém stavu..

O tři roky později navrhl Bates mechanismus přímé disociativní rekombinace [4]. Předpokládal, že disociativní rekombinace probíhá ve dvou krocích. Nejprve je elektron zachycen molekulárním iontem a vytvoří se nestabilní neutrální molekula, která se pak rozpadá na neutrální produkty. Podrobněji je mechanismus znázorněn na Obr. 1.



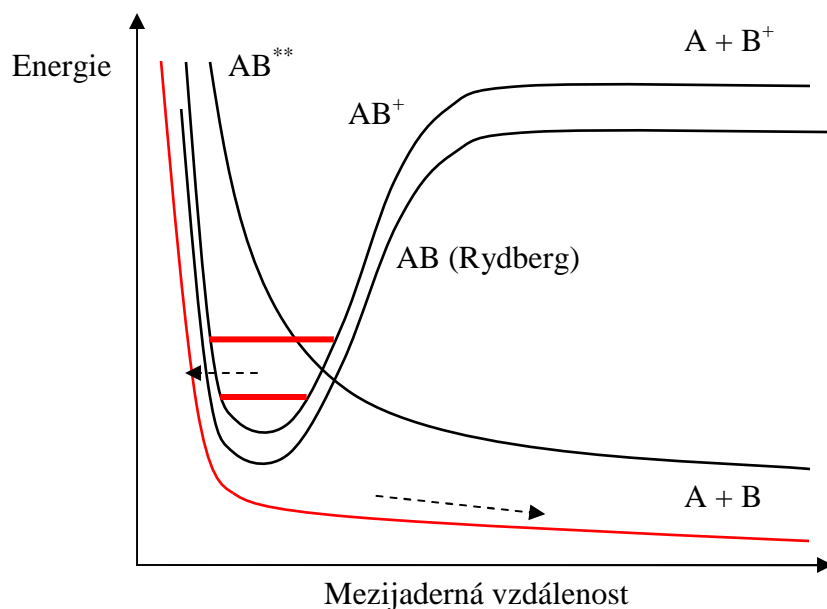
Obr. 1. Schéma přímého mechanismu disociativní rekombinace. Molekulární iont  $\text{AB}^+$  se srazí s elektronem o kinetické energii  $\epsilon$ . Tato kinetická energie se předá ve formě elektronické excitace, takže vzniká dvojnásobně excitovaný iont  $\text{AB}^{**}$ , který následně disociuje na neutrální produkty. Překresleno podle [4].

V roce 1968 navrhl Bardsley [4] další mechanismus disociativní rekombinace. Nepřímý mechanismus spočívá v zachycení elektronu do vibračně vybuzeného rydbergovského stavu (blízkého ionizaci), který je vázaný, ale může přejít do disociujícího rezonančního stavu a rozpadnout se na neutrální produkty. Schéma nepřímého mechanismu disociativní rekombinace je zobrazeno na Obr. 2. Čárkovaná hladina přísluší vibračně vybuzenému rydbergovskému stavu.



Obr. 2. K popisu mechanismu nepřímé disociativní rekombinace.

Existuje další mechanismus disociativní rekombinace nazývaný „*direct predissociation*“. V tomto případě dochází k přechodu systému iont + dopadající elektron do disociujícího vysoce excitovaného rydbergovského stavu. Schéma tohoto procesu je naznačeno na Obr. 3.



Obr. 3. K popisu mechanismu „*direct predissociation*“. Překresleno podle [4].

### 3.5 Difúze

Dalším ztrátovým procesem nabitých částic v plazmatu je difúze částic z objemu plazmatu. Jednoduchá difúze je popsána Fickovým zákonem [2]:

$$\vec{J} = -D\nabla n, \quad (3.12)$$

kde  $\vec{J}$  je tok částic,  $D$  je difúzní koeficient a  $n$  je koncentrace částic. Plazma ale tvoří nabité částice, které se navzájem ovlivňují elektrickým polem  $\vec{E}$ .

Do rovnice popisující difúzi je nutno přidat další člen:

$$\vec{J} = \pm \mu n \vec{E} - D\nabla n, \quad (3.13)$$

kde  $\mu$  je pohyblivost příslušného typu částic (kladně nebo záporně nabitých). Jsou-li rozměry systému mnohem větší než Debyeova délka (3.1), toky kladných a záporných částic se vyrovnají a rovnici (3.12) je možno přepsat do tvaru [2]:

$$\vec{J} = -D_a \nabla n, \quad (3.14)$$

kde  $D_a$  je koeficient ambipolární difúze:

$$D_a = \frac{\mu_+ D_- + \mu_- D_+}{\mu_+ + \mu_-}, \quad (3.15)$$

$\mu_-$  a  $D_-$  jsou pohyblivost a difúzní konstanta záporně nabitých částic respektive  $\mu_+$  a  $D_+$  pro kladně nabitě částice. Pokud je pohyblivost záporně nabitých částic mnohem větší než pohyblivost kladně nabitých částic (v plazmatu tvořeném elektrony a kladně nabitými ionty), je možno koeficient ambipolární difúze (3.15) přepsat do tvaru:

$$D_a \approx D_+ + \frac{\mu_+}{\mu_-} D_- = D_+ \left( 1 + \frac{T_-}{T_+} \right), \quad (3.16)$$

kde  $T_-$  je teplota elektronů a  $T_+$  je teplota iontů. K úpravě bylo použito Einsteinova vztahu spojujícího difúzní konstantu a pohyblivost [7]:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k_B T} \quad (3.17)$$

Dosazením (3.14) do rovnice kontinuity dostaneme:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D_a \Delta n = 0 \quad (3.18)$$



Řešení této rovnice pro jednoduchý případ válcové trubice je uvedeno např. v [2]. Z řešení vyplývá, že koncentrace částic s časem exponenciálně ubývá. Prostorový profil koncentrace má tvar Besselovy funkce.

Úbytek částic vlivem rekombinace a difúze je možno v aproximaci nultého difúzního módu popsat rovnicí [8]:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \nu n, \quad (3.19)$$

kde  $\nu$  je charakteristická difúzní frekvence.

Pro nekonečně dlouhý válec o poloměru  $r$  platí:

$$\nu = \frac{D_a}{\Lambda^2}, \quad \Lambda^2 = \left( \frac{r}{J_0} \right)^2, \quad (3.20)$$

kde  $J_0$  první kořen Besselovy funkce nultého řádu.

Analytickým řešením rovnice (3.19) je:

$$\frac{1}{n} = \frac{\alpha}{\nu} \left( e^{\nu(t-t_0)} - 1 \right) + \frac{1}{n_0} e^{\nu(t-t_0)}, \quad (3.21)$$

kde  $n_0$  je koncentrace v čase  $t = t_0$ .

### 3.6 Reakce iontů s molekulami

Uvažujme následující reakci iontu  $A^+$  s neutrální molekulou B:



kde  $C^+$  a  $D$  jsou produkty reakce a  $k$  je rychlostní konstanta této reakce. Necht' se koncentrace částic  $B$  prakticky nemění (jejich koncentrace je mnohem větší než koncentrace iontů  $A^+$ ).

Pak pro úbytek koncentrace iontů  $A^+$  s časem  $t$  bude platit:

$$[A^+] = [A^+]_0 e^{-k[B]t}, \quad (3.23)$$

kde  $[A^+]_0$  je počáteční koncentrace iontů  $A^+$ .

Předpokládejme, že rychlost rekombinace molekulárního iontu  $C^+$  je mnohem větší než je rychlost reakce (3.22). Pak bude úbytek elektronů z plazmatu vlivem rekombinace s  $C^+$  probíhat s rychlostní konstantou reakce (3.22)  $k$  (určuje množství vzniklých iontů  $C^+$ ). Ztráty iontu  $A^+$  ion – molekulovou reakcí nepůjde odlišit od difúze (vlivem tohoto mechanismu  $A^+$  s časem exponenciálně ubývá). Časový vývoj koncentrace iontu  $A^+$  pak můžeme popsat rovnicí:

$$\frac{dn_A}{dt} = -\alpha n_A^2 - (v_d + v_{i-m})n_A, \quad (3.24)$$

kde  $n_A$  je koncentrace iontů  $A^+$ ,  $\alpha$  je koeficient rekombinace iontů  $A^+$  s elektrony,  $v_d$  je charakteristická difúzní frekvence,  $v_{i-m} = k[B]$  představující ztráty iont – molekulovou reakcí (3.22). Tímto způsobem typicky reagují zkoumané ionty s nečistotami (nejčastěji voda) [8]. Vzhledem k velikosti rychlostních konstant reakcí iontů s molekulami ( $k_{i-m} \sim 10^{-9} \text{cm}^{-3}$ ), ovlivní experiment i malá koncentrace nečistot (řádově 0.1 ppm koncentrace nosného plynu).

### 3.7 Reakce za účasti tří částic

Uvažujme reakci danou rovnicí:



kde A může být například molekulární iont, B elektron/molekula a M částice neutrálního nosného plynu (helium),  $k_{\text{eff}}$  je efektivní rychlostní konstanta dané reakce. Tato reakce může představovat velice komplexní proces, ale často lze použít *Steady State Approximation* (aproximace stacionárního stavu) [9]. V tomto přiblížení se celý problém rozdělí do dvou kroků. Nejprve vzniká srážkou A a B nestabilní vybuzený komplex  $(AB)^*$  (předpokládáme, že se jeho koncentrace s časem prakticky nemění), který se může rozpadat zpět na původní reaktanty.

Tuto fázi je možno popsat rovnicí:



kde  $k_1$  je rychlostní dopředné reakce (tvorby komplexu) a  $k_{-1}$  je rychlostní konstanta zpětné reakce (rozpadu).

V druhé fázi dochází ke srážce komplexu  $(AB)^*$  s částicí nosného plynu, která odnese přebytečnou reakční energii:



Pro  $k_{\text{eff}}$  pak platí:

$$k_{\text{eff}} = k_1 \frac{k_2[M]}{k_{-1} + k_2[M]} , \quad (3.28)$$

kde hranaté závorky označují koncentraci příslušných částic.

Pokud je  $k_{-1}$  mnohem větší než  $k_2[M]$  (low pressure limit), pak rychlost reakce (3.25) lineárně roste s koncentrací M. Naopak, pokud je  $k_2[M]$  mnohem větší než  $k_{-1}$  (high pressure limit), rychlost reakce (3.25) nezávisí na koncentraci M.

### 3.8 Diagnostika plazmatu

V minulém století bylo vypracováno velké množství metod na měření parametrů plazmatu. V dalším výkladu se budu zabývat jen diagnostikou nízkoteplotního dohasínajícího plazmatu. Dohasínající plazma se ukazuje být vhodným prostředím pro studium elementárních procesů při nízkých energiích. Za podmínek panujících v dohasínajícím plazmatu je totiž počet probíhajících procesů malý a často je možno zajistit, aby rozpad plazmatu řídil jen jeden z nich. Obdobně lze dobře studovat situaci, kde studovaný proces není dominantní, ale jsou známy charakteristiky konkurenčních procesů.

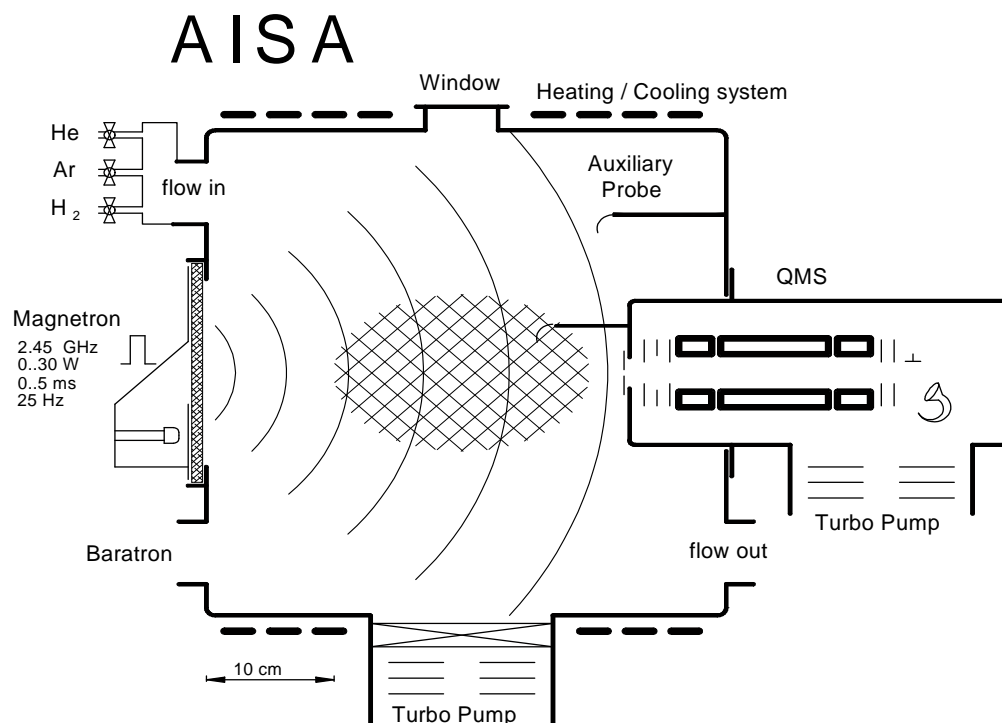
Diagnostické metody je možno rozdělit na dvě hlavní skupiny: optické diagnostické metody a sondová měření.

Jednou z prvních metod vhodných ke studiu disociativní rekombinace byla metoda stacionárního dohasínajícího plazmatu (*stationary afterglow*) [10,11]. Mezi výhody této metody patří [4], že není narozdíl od experimentů na urychlovačích limitována hmotností rekombinujících iontů, vibrační vybuzení rekombinujících částic je nízké a rozpad plazmatu je možno sledovat spektroskopickými metodami.

Uspořádání metody stacionárního dohasínajícího plazmatu je následující: krátkým mikrovlnným pulzem se ionizuje plyn a následně se Langmuirovou sondou nebo mikrovlnnými metodami sleduje pokles koncentrace nabitých částic. Při použití této metody jsou reaktanty vystaveny výboji, což může vést k disociaci a excitaci molekul, které pak mohou ohřívat elektronový plyn a účastnit se následných reakcí. Další nevýhodou je, že není možno selektivně přidávat reaktanty v určitém čase po zapnutí výboje (není kontrola nad průběhem reakcí). Příkladem tohoto typu experimentu je aparatura AISA (Advanced Integrated Stationary Afterglow [12]) schematicky zobrazená na Obr. 4.

Snaha odstranit uvedené nedostatky metody *stationary afterglow* vedla v šedesátých letech k vyvinutí metody proudícího dohasínajícího plazmatu (*flowing afterglow*) [13]. V tomto uspořádání prochází nosný plyn zdrojem plazmatu (nejčastěji mikrovlnný rezonátor). Nosný plyn pak unáší plazma podél proudové trubice, kde se plazma rozpadá. V různých místech proudové trubice je možno vkládat do rozpadajícího se plazmatu reaktanty. Měření provedené na různých místech proudové trubice je ekvivalentní s měřením v různém čase dohasínání plazmatu. Na konci proudové trubice bývá umístěn hmotnostní spektrometr,

kterým je možno sledovat produkty reakcí. Tato metoda má oproti metodě stacionárního dohasínajícího plazmatu řadu výhod. Reaktanty nejsou vystaveny výboji a je možné je přidávat v různých časech dohasínání plazmatu.



Obr. 4. Schematické znázornění aparatury AISA (Advanced Integrated Stationary Afterglow) převzato z [12].

V sedmdesátých letech pak byla metoda proudícího dohasínajícího plazmatu modifikována přidáním axiálně posuvné Langmuirovy sondy na metodu FALP (Flowing Afterglow with Langmuir Probe) [14].

Díky posuvné Langmuirově sondě je možné získat absolutní hodnoty koncentrace v různých místech proudové trubice (v různém čase dohasínání). Aparatury typu FALP se používají hlavně ke studiu reakcí iontů s molekulami, elektron – iontové a iont – iontové rekombinace a ke studiu relaxace elektronové energetické distribuční funkce (EEDF).

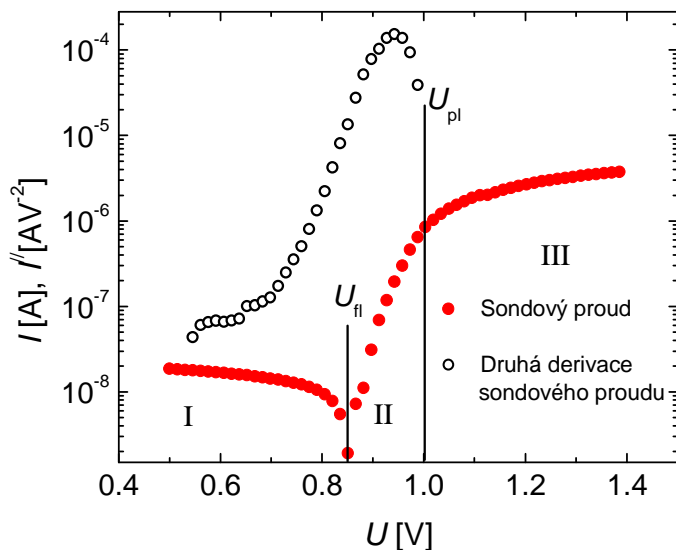
## 4 Experiment

### 4.1 Určování parametrů plazmatu

Langmuirova sonda je kovová elektroda vložená do plazmatu. Z voltampérové charakteristiky sondy je možné získat parametry plazmatu. Teorii pokrývající sondové měření v bezsrážkovém plazmatu publikoval ve dvacátých letech 20. století Irving Langmuir [15,16]. Tato teorie platí pro válcovou sondu za následujících podmínek:

- 1) Sonda neemituje.
- 2) Proudové proudy elektronů a iontů na sondu jsou nezávislé.
- 3) V plazmatu jsou přítomny jen elektrony a jednonásobné ionty a jejich rychlostní rozdělení je maxwellovské.
- 4) Za hranicí stínící vrstvy není plazma sondou narušeno.
- 5) Střední volná dráha elektronů a iontů je mnohem větší než Debyeova stínící délka  $\lambda_D$ .

V dalším textu se budu věnovat určování parametrů plazmatu jednou sondou, jako je tomu v případě naší aparatury typu FALP, kdy referenční elektrodu tvoří kovová stěna trubice.



Obr. 5 Ukázka sondové charakteristiky změřené na aparatuře typu FALP.  $U_{fl}$  označuje plovoucí (floating) potenciál,  $U_{pl}$  označuje potenciál plazmatu. I je oblast nasyceného iontového proudu, II je přechodová (brzdná oblast) a III je oblast nasyceného elektronového proudu. V grafu je v absolutní hodnotě vynesena sondový proud a jeho druhá derivace. Data jsou z měření v heliovém plazmatu na aparatuře Cryo-FALP při teplotě 77 K a tlaku nosného plynu 310 Pa.

Změřenou voltampérovou charakteristiku je vhodné vynést v semilogaritmickém měřítku, kde proud sondou  $I$  je uveden v absolutní hodnotě (viz Obr. 5). Voltampérovou charakteristiku je možno rozdělit na tři odlišné oblasti. Hranice těchto tří oblastí jsou tvořené plovoucím potenciálem (floating potential)  $U_{fl}$  a potenciálem plazmatu  $U_{pl}$ . Je-li vyrovnán proud elektronů a iontů, celkový sondový proud je nulový, sonda je na plovoucím potenciálu (na plovoucí potenciál se nabije izolovaná sonda vložená do plazmatu). Je-li sonda na potenciálu plazmatu  $U_{pl}$ , dopadají na ní částice jen vlivem tepelného pohybu, kolem sondy se nevytváří stínící vrstva a sonda neovlivňuje plazma. Potenciál plazmatu je bod, kde je druhá derivace  $I$  podle napětí nulová (inflexní bod) [17]. Přibližně se dá získat jako průsečík směrnic přechodové oblasti a oblasti nasyceného elektronového proudu v semilogaritmickém měřítku (viz Obr. 5). Pro napětí na sondě  $U$  nižší než je plovoucí potenciál nazýváme danou

část voltampérové charakteristiky oblastí nasyceného iontového proudu. V této oblasti tvoří hlavní část proudu na sondu kladné ionty přitahované záporně nabitou sondou. Jak se napětí na sondě blíží k plovoucímu potenciálu, začínají na sondu dopadat elektrony z vysokoenergetické části distribuční funkce. Mezi plovoucím potenciálem a potenciálem plazmatu mluvíme o přechodové nebo též brzdné oblasti. Sonda je stále záporná a odpuzuje elektrony, ale ty elektrony, které mají dostatečnou kinetickou energii mohou na sondu dopadnout. Proto se z této části charakteristiky vyhodnocuje distribuční funkce elektronů a teplota elektronů. Pro napětí na sondě větší než je potenciál plazmatu hovoříme o oblasti nasyceného elektronového proudu. Sonda je vůči plazmatu nabita kladně a je přitažlivá pro elektrony a odpudivá pro ionty. Ty jsou více než tisíckrát těžší než elektrony a nemají dostatečnou chaotickou rychlost, aby se dostaly na sondu. Pro elektronový proud v brzdné oblasti je možné získat následující závislost (za předpokladu maxwellovského rozdělení) [8]:

$$I_- = -q n_e A \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left(-\frac{qU_s}{k_B T_e}\right). \quad (4.1)$$

kde  $U_s = U_{pl} - U$  je předpětí sondy vůči potenciálu plazmatu a  $A$  je sběrací plocha sondy. Pak je možné získat teplotu elektronů  $T_e$  ze směrnice závislosti (4.1) v semilogaritmickém měřítku:

$$\ln I_- = \ln I_0 - \frac{qU_s}{k_B T_e}. \quad (4.2)$$

kde  $I_0$  je konstantní, na napětí nezávislý člen.

Teplotu elektronů je možno také získat ze směrnice závislosti druhé derivace sondového proudu na  $U_s$  v brzdné oblasti vynesené v semilogaritmickém měřítku (opět za předpokladu, že elektrony v plazmatu mají maxwellovské rozdělení):

$$\ln \frac{d^2 I}{dU^2} = \ln C_T + \frac{qU_s}{k_B T_e}, \quad (4.3)$$



kde  $C_T$  je konstantní na předpětí  $U_S$  nezávislý člen.

Další charakteristikou plazmatu, kterou lze získat pomocí Langmuirovy sondy, je elektronová energetická distribuční funkce (EEDF – Electron Energy Distribution Function). EEDF  $f(\varepsilon)$  se získá z druhé derivace sondového proudu v brzdě oblasti využitím Druyvesteynovy formule [18]:

$$f(qU_S) = \frac{2\sqrt{2m_e U_S}}{n_e q^3 A} \frac{d^2 I}{dU_S^2}, \quad (4.4)$$

kde pro  $f(\varepsilon)$  platí normalizační podmínka:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad (4.5)$$

$\varepsilon = qU_S$ .

Vztah (4.4) platí dobře jen pro tlaky nižší než 130 Pa. Při vyšších tlacích mohou elektrony podstupovat srážky ve vrstvě kolem sondy. Existuje několik přístupů, jak se s tímto problémem vyrovnat. Například Gorbunov et al. [19] k vyhodnocení EEDF využívá kombinace první a druhé derivace hustoty sondového proudu:

$$f_p(qU_S) = \frac{3m_e^2 \gamma}{8\pi q^3} \left( j_e''(qU_S) - \frac{\psi}{U_S} j_e'(qU_S) \right), \quad (4.6)$$

kde  $\psi$  je na tlaku závislý faktor a  $\gamma$  je dáno rozměry a geometrií sondy a  $f_p$  je elektronová pravděpodobnostní funkce definovaná jako:

$$f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon} f_p(\varepsilon), \quad (4.7)$$

Rozpracováním této teorie vznikl také iterativní postup navržený v [20].

Z Langmuirovy teorie plyne pro válcovou sondu vztah mezi napětím na sondě  $U$  a druhou mocninou sondového proudu  $I$  v oblasti nasyceného elektronového (respektive iontového) proudu [21]:

$$I_{\pm}^2 = \left( \frac{2A^2 n_{\pm}^2 q_{\pm}^2}{\pi^2 m_{\pm}} \right) (qU_S + k_B T_{\pm}), \quad (4.8)$$

kde  $A$  je plocha sondy,  $n$  je koncentrace elektronů (iontů),  $q$  je elementární náboj,  $q_{\pm}$  je náboj kladně respektive záporně nabitých částic,  $m$  hmotnost elektronů (iontů),  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota elektronů (iontů) a  $U_S$  je rozdíl mezi napětím na sondě  $U$  a potenciálem plazmatu. Znaménko v indexu specifikuje druh příslušné částice (elektrony nebo ionty).

Lineární závislosti druhé mocniny elektronového proudu na  $U_S$  v oblasti nasyceného elektronového (iontového) proudu se využívá k vyhodnocení koncentrace nabitých částic [16]. Pro koncentraci elektronů (iontů) pak platí:

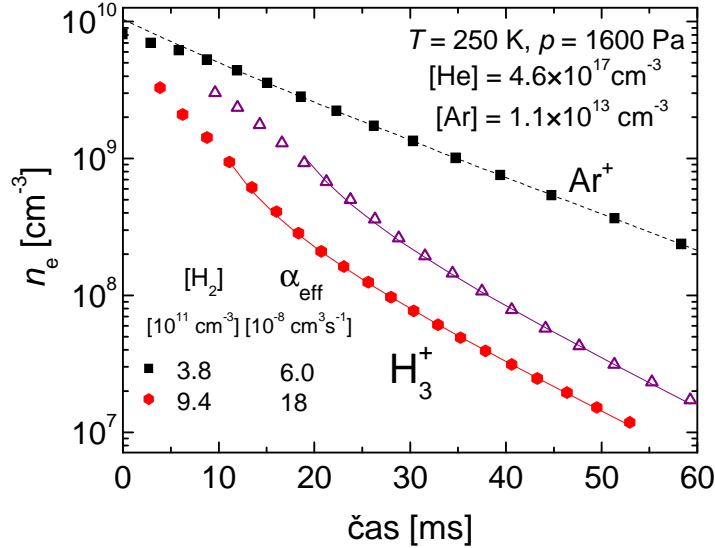
$$n_{\pm} = \sqrt{\frac{\pi^2 m_{\pm}}{2A^2 q_{\pm}^2}} S, \quad (4.9)$$

kde  $S$  je směrnice závislosti (4.8). Průběh takto získané koncentrace elektronů podél proudové trubice (i. e. v čase) je zobrazen na Obr. 6.

Při vyšších tlacích (nad 130 Pa), nejsou plně splněny podmínky Langmuirovy teorie pro válcovou sondu, ale výše popsanou metodu je stále možné použít pro vyhodnocení koncentrace elektronů. Pro zvýšení přesnosti určení koncentrace elektronů se provádí kalibrace sondy. Ta se realizuje měřením rychlostní konstanty známé reakce. V našem případě se jedná o rekombinaci iontu  $O_2^+$  s elektrony [22], protože je dobře známa rychlost jeho rekombinace s elektrony v širokém rozsahu tlaku nosného plynu i její teplotní závislost [23]:

$$\alpha_{O_2}(T) = 2.0 \times 10^{-7} (300/T)^{0.65} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (4.10)$$

kde  $T$  je zadáváno v kelvinech.



Obr. 6. Naměřené rozpadové křivky koncentrace elektronů podél proudové trubice (tedy v čase) v plazmatu s převahou iontů  $\text{H}_3^+$ . Počátek času odpovídá umístění reakčního portu. Pro srovnání je uvedena rozpadová křivka pro plazma s převahou iontu  $\text{Ar}^+$  (při 250 K jsou v plazmatu tvořené ionty  $\text{Ar}^+$  ztráty nabitých částic rekombinací zanedbatelné oproti difúzi).

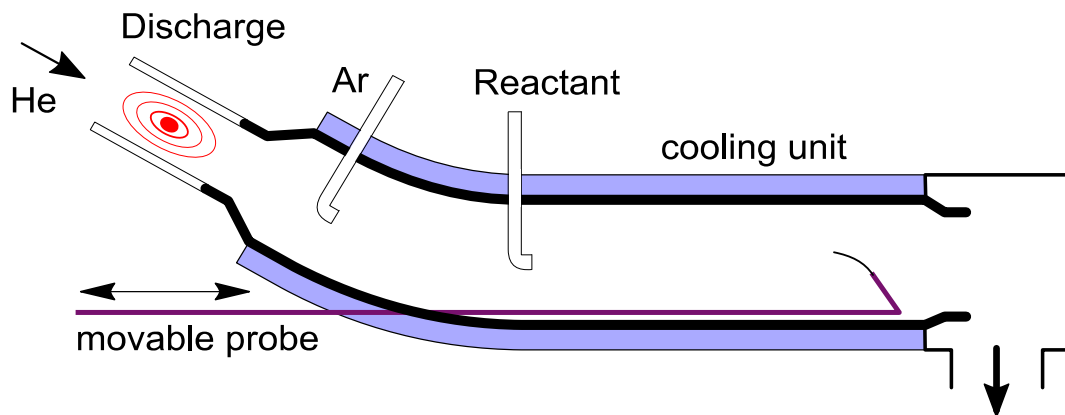
Z rozpadových křivek pak můžeme proložením časové závislosti koncentrace elektronů určit rychlostní konstanty reakcí. Rychlostní koeficient rekombinace je možno získat proložením vztahů (3.10) nebo (3.21). Pro přesnější určení koeficientu rekombinace s ohledem na oblast formování používáme k vyhodnocení rozpadových křivek metodu nazvanou advanced data analysis [24].

Tato metoda spočívá v integraci rovnice (3.19), jejíž řešení se vyjádří ve tvaru:

$$\ln\left(\frac{n_e(t_b)}{n_e(t_a)}\right) + (t_b - t_a)\nu = -\alpha \int_{t_a}^{t_b} \xi(t) n_e(t) dt, \quad (4.11)$$

kde  $t_a$  je dolní integrační mez,  $t_b$  je horní integrační mez,  $v$  pokládáme za konstantní a  $\zeta(t)$  představuje poměr koncentrace studovaného iontu ku celkové koncentraci iontů v plazmatu. V případě, že studovaný iont je v plazmatu dominantní, je člen  $\zeta(t)$  roven jedné. Uvedeným postupem se získá efektivní koeficient rekombinace  $\alpha_{\text{eff}}$ .

## 4.2 Popis experimentu



Obr. 7. Schématické znázornění experimentu typu FALP. Vyznačeny jsou argonový i reakční port.

Výsledky uvedené v této práci byly naměřeny na aparatuře typu FALP (Flowing Afterglow with Langmuir Probe). Schématické znázornění aparatury typu FALP je na Obr. 7. Nosný plyn (v našem případě helium) je nejprve zchlazen na teplotu kapalného dusíku průchodem zeolitovými kryosorpčními vývěvami (pro odstranění případných nečistot) a dále pokračuje do skleněné trubice, kde se ionizuje ve výboji. Výstupní výkon mikrovlnného generátoru je měnitelný, používáme rozsah 15 – 25 W. Použitá frekvence je 2.45 GHz. Vznikají ionty  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}_2^+$  (ternární asociací srážkou s atomem helia) a excitované metastabilní atomy  $\text{He}^*$ . Plazma je pak nesené do kovové proudové trubice.

Metastabilní atomy  $\text{He}^*$  mohou ztrácet energii srážkami s elektrony, může docházet k dodatečné ionizaci a nepřímo i k ohřívání elektronového plynu. Proto je hned za výbojovou trubicí do ionizovaného nosného plynu vpouštěn přes vstupní port další plyn (nejčastěji argon).

V následujících reakcích pak plasma, kde je dominantní iont  $\text{He}_2^+$  přejde na plazmu tvořenou ionty  $\text{Ar}^+$ . Příslušné reakce a jejich rychlostní konstanty jsou uvedeny v Tab. 1.

Reakce	Rate coef. [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ][ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]	Reference
<b>Reakce po vytvoření plazmatu ve výboji</b>		
$\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$1 \times 10^{-31}$	[25]
$\text{He}^m + \text{He}^m \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	$5 \times 10^{-9}$	[26]
$\quad \quad \quad \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}^-$	$5 \times 10^{-9}$	[27]
$\text{He}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{He}$	$< 3 \times 10^{-10}$	[28]
<b>Reakce po přidání Ar</b>		
$\text{He}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{He}$	$1 \times 10^{-13}$	[25]
$\text{He}^m + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	$7 \times 10^{-11}$	[22]
$\text{He}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{He}$	$2 \times 10^{-10}$	[25]
$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{He}$	$1.3 \times 10^{-31}$	[29]
$\text{Ar}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Ar}$	$8 \times 10^{-7}$	[30]

Tab. 1. Schéma reakcí v proudové trubici po průchodu helia výbojem a po přidání argonu na argonovém portu. Uvedeny jsou i příslušné rychlostní konstanty reakcí a odkazy na literaturu.

Dále 19 cm po proudu je umístěn další port (reakční port), kterým se do dohasínajícího plazmatu přidává reaktant. Koncentrace elektronů je měřena posuvnou Langmuirovou sondou (válcová elektroda z wolframu, o typické délce 7 mm a průměru 18  $\mu\text{m}$ ), která je umístěna ve středu proudové trubice. Jako referenční elektroda slouží kovová stěna proudové trubice. Posun sondy je realizován pomocí závitové tyče se stoupáním 8 otáček na 1 cm. Otáčení tyče je zajištěno krokovým motorem (Microcon SX23-1012). Samotná proudová trubice je 60 cm dlouhá a její vnitřní průměr je 5 cm. Nosný plyn je čerpán Rootsovou vývěvou a pomocí soustavy ventilů je možno regulovat tlak a tok nosného plynu v komoře. Celý experiment je plně automatizován (vyjma doplňování kapalného dusíku do nádrží podél proudové trubice a do molekulárních sít). Posun sondy i napětí na sondě jsou plně ovládány pomocí programů napsaných v prostředí LabVIEW™. Proud sondou je měřen pikoampérmetrem KEITHLEY 6487 (ovládání a sběr dat opět přes prostředí LabVIEW™).

V počítači jsou též během experimentu automaticky ukládána a zpracovávána data z měřících přístrojů (teploměry, vakuometry, průtokoměry). To vše napomáhá rychlému a efektivnímu průběhu experimentu.

### 4.3 Čistota použitých plynů a vakuový systém

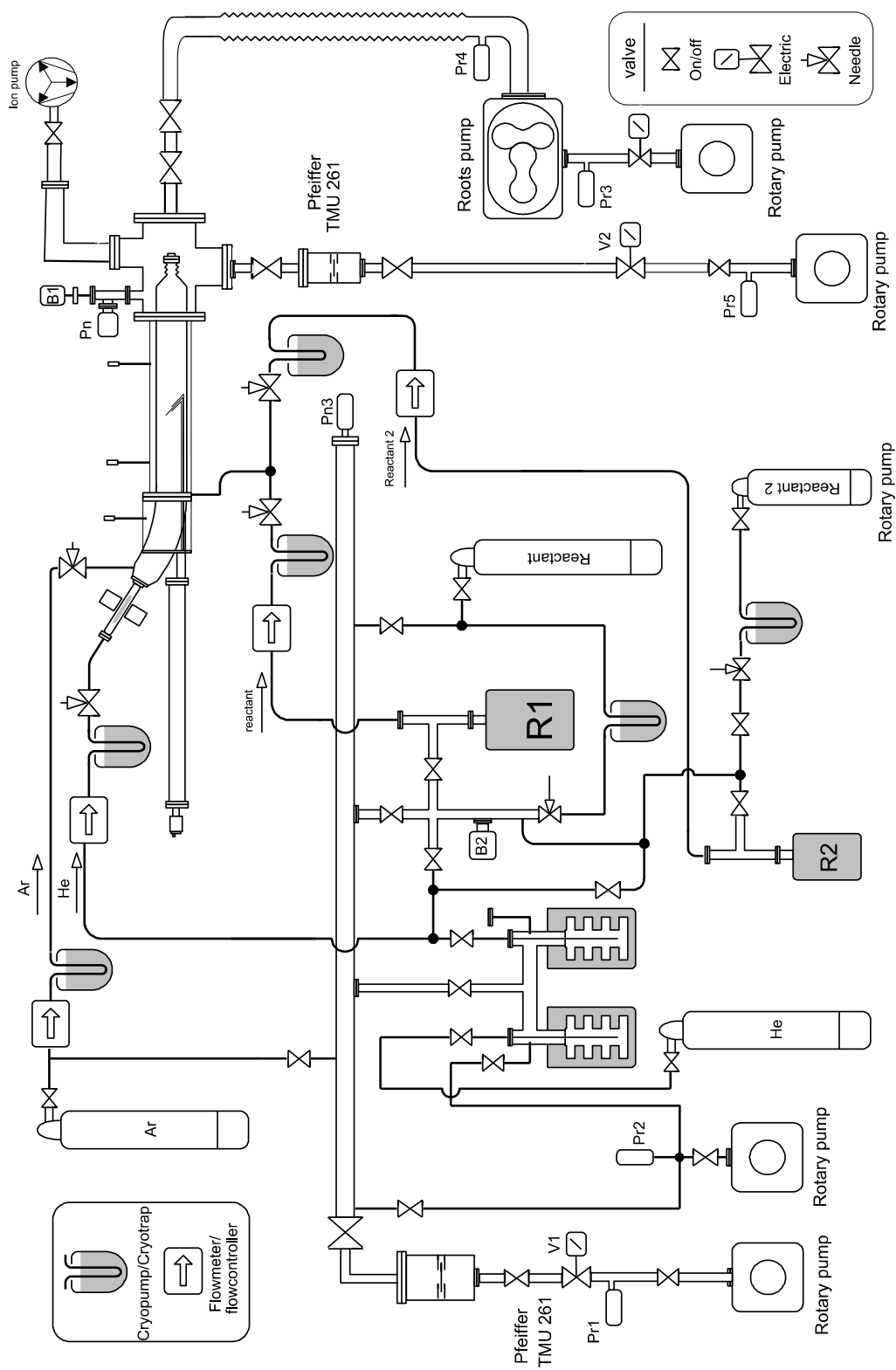
Nejčastějšími nečistotami přítomnými v proudové trubici jsou voda, kyslík a dusík. Rychlostní konstanty reakcí těchto nečistot s ionty jsou obecně poměrně vysoké ( $k_{i-m} \sim 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [31]), a proto je nutné udržovat čistotu použitých plynů, protože i nízká koncentrace nečistot může zásadním způsobem ovlivnit celý experiment.

Celou aparaturu (proudová trubice i linky vedoucí plyn) je možno zahřívat na teplotu 120 °C. Před vlastním měřením se aparatura za neustálého čerpání turbomolekulárními vývěvami zahřívá, aby byly ze stěn odstraněny případné nečistoty. Zahřívání aparatury je realizováno pomocí odporových drátů (napouštěcí linky, proudová trubice) a topných pásů (posuv sondy, konec proudové trubice).

Každý použitý plyn se před vstupem do proudové trubice (i.e. reakčního prostoru) čistí zchlazením na teplotu kapalného dusíku. Argon má teplotu tání 83.6 K (při atmosférickém tlaku) a mohl by při chlazení kapalným dusíkem zamrznout, proto se vymrazuje zchlazeným ethanolem. Nosný plyn helium navíc prochází před vstupem do proudové trubice zeolitovými kryosorpčními vývěvami.

Pokud neprobíhá experiment, je proudová trubice čerpána iontovou vývěvou (schéma vakuového systému je uvedeno na Obr. 8).

Mezi primárními (rotační vývěvy) a sekundárními vývěvami jsou umístěny elektromagnetické ventily, které jsou napojeny na centrální bezpečnostní okruh. K jejich uzavření dojde při výpadku proudu nebo primární vývěvy. Na bezpečnostní okruh je napojeno i vytápění, takže pokud dojde k jedné z výše uvedených událostí, automaticky se vypne topení. K vypnutí topení dojde i pokud se ukončí vodní chlazení turbomolekulárních vývěv nebo přestane pracovat sekundární vývěva.



Obr. 8. Schéma vakuového systému aparatury Cryo-FALP. Podrobnosti jsou uvedeny níže.

Tlak mezi primárními a sekundárními vývěvami je měřen piranního vakuometry (na Obr. 8 označeny Pr). Pro měření vyšších tlaků v hlavní komoře a referenční komoře na mýchání plynů slouží kalibrované baratrony MKS 122A (na Obr. 8 označeny B1 a B2). Pro měření malých tlaků nad sekundárními vývěvami se používají vakuometry PKR 261 (full range gauge, na Obr. 8 označeny Pn).

Použitím výše zmíněných postupů se dosáhne v komoře mezního tlaku  $10^{-6}$  Pa a obsah nečistot v reakčních plynech se sníží pod 0.05 ppm. Čistotu kontrolujeme před začátkem každého experimentu i během jeho průběhu měřením difúze v plazmatu tvořeném ionty  $\text{Ar}^+$ .

#### 4.4 Přestavba aparatury FALP

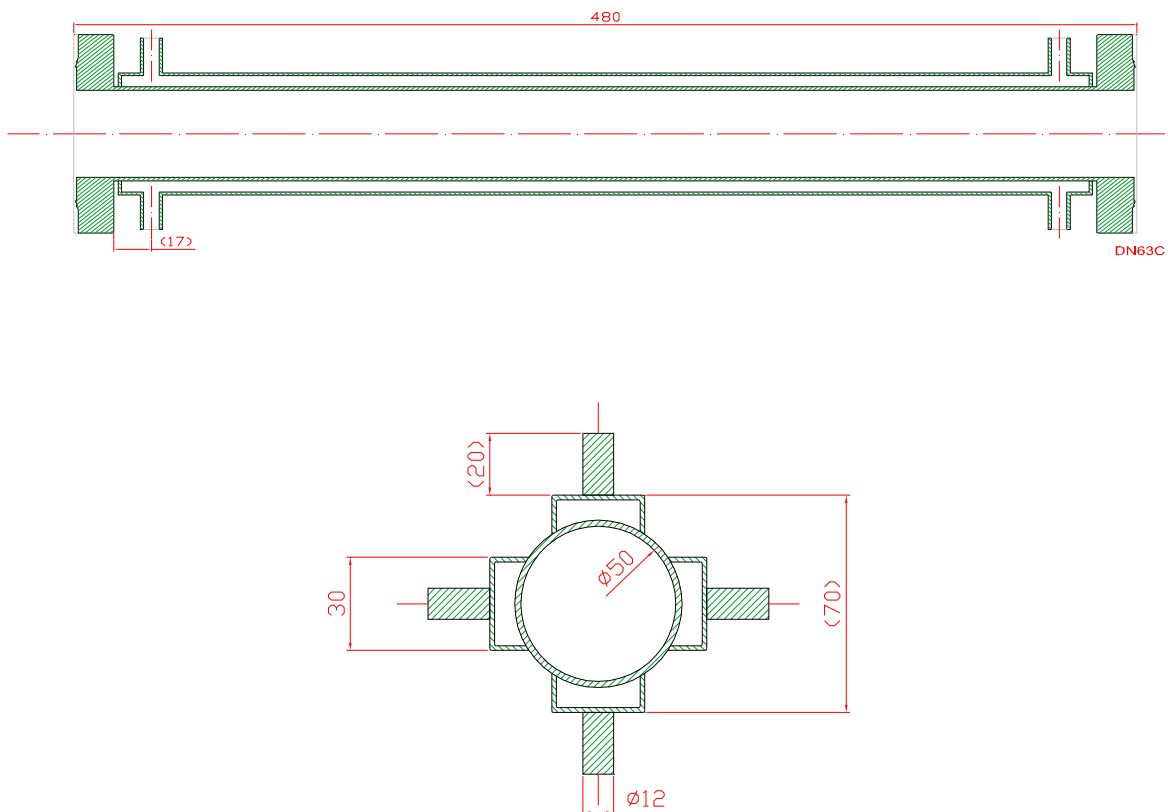
Nejnižší teplota, kterou bylo možno dosáhnout na stávající aparatuře FALP v naší laboratoři, byla 130 K [32]. Naším cílem bylo měřit rekombinaci iontů s elektrony při nižších teplotách, a proto jsme přistoupili k přestavbě aparatury FALP. Došlo ke kompletní výměně proudové trubice. Nová proudová trubice (Obr. 9) je vybavena po celé své délce čtyřmi rezervoáry, do kterých je vpouštěn kapalný dusík. Tímto způsobem je zajištěn přímý kontakt kapalného dusíku s proudovou trubicí. Celá proudová trubice je pro snížení tepelných ztrát obalena několika vrstvami izolace (hliníková fólie a minerální vata). Vnitřní průměr nové proudové trubice je stejný jako na předchozí aparatuře (5 cm).

Narozdíl od předchozí verze, nejsou na nové proudové trubicí umístěny žádné vstupní porty kromě argonového a prvního reakčního portu.

Při experimentu je důležité sledovat vývoj teploty podél proudové trubice. Pro určení termálních rychlostních konstant je důležité aby v proudové trubicí nebyly velké gradienty teploty a teplota při které probíhá měření byla pokud možno stálá. Proto jsme rozmístili celkem deset termočlánků (typ T) podél celé proudové trubice. Data z těchto termočlánků jsou sbírána a ukládána pomocí programu napsaném v prostředí LabVIEW™.

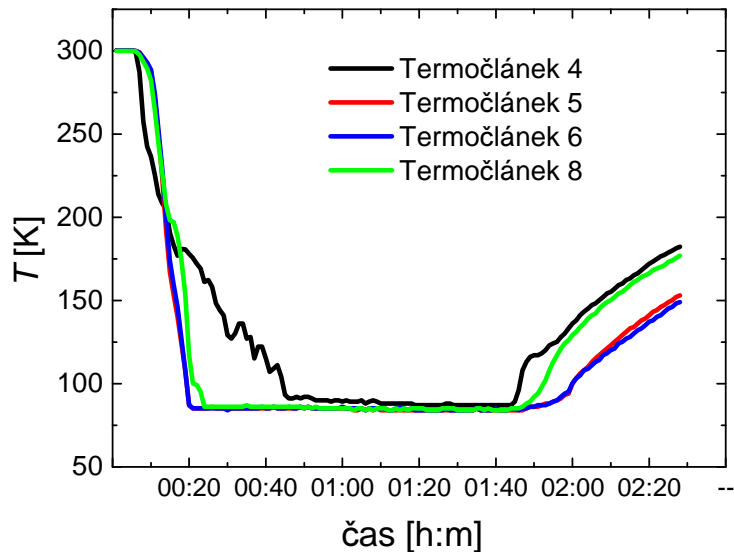
Jak je vidět z Obr. 10, prakticky celá proudová trubice se zchladí na 77 K během 15 minut (díky přímému kontaktu s rezervoáry na kapalný dusík). Přední část proudové trubice (nejblíže výboji) nemá přímý kontakt s rezervoáry kapalného dusíku (tato část byla použita z předchozí verze aparatury FALP), proto její zchlazení trvá déle. V průměru trvá chladicí procedura 50 minut.





Obr. 9. Proudová trubice aparatury Cryo-FALP

Nevýhodou systému chlazení, tak jak je v současné době instalován na aparatuře Cryo-FALP je, že dlouhodobě jsme schopni udržet aparaturu na pokojové teplotě nebo na teplotě kapalného dusíku. Teplotní regulace mezi těmito dvěma body je problematická. Pro měření nad teplotou kapalného dusíku se využívá toho, že se aparatura ohřívá jen pozvolna (viz Obr. 10), což umožňuje změření jedné rozpadové křivky s chybou v určení teploty maximálně 7 K.



Obr. 10. Časový průběh teploty podél proudové trubice. Zobrazena jsou měření ze čtyř instalovaných termočláneků (z celkových deseti). Termočlánek číslo čtyři je umístěn na první přírubě směrem k výboji, číslo pět v první třetině proudové trubice, číslo šest v polovině proudové trubice a číslo osm na přírubě na konci proudové trubice.

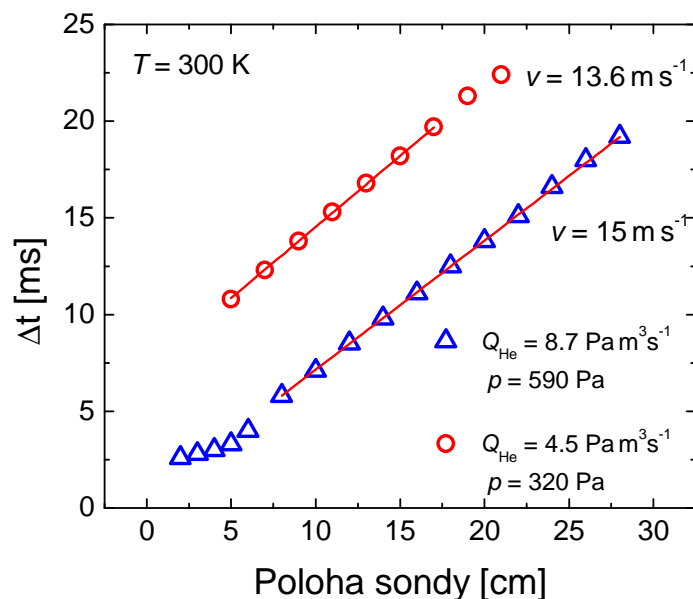
Abychom zajistili lepší regulaci teploty, přistoupíme v nejbližší době k další úpravě aparatury. Tato úprava bude spočívat v ochlazování proudové trubice zchlazenými dusíkovými parami. Doufáme, že díky tomuto uspořádání vyřešíme problémy spojené s měřením při teplotě jiné, než je teplota kapalného dusíku.

#### 4.5 Měření rychlosti nosného plynu ve středu proudové trubice

V ideálním případě by rychlostním profilem viskózního plynu laminárně proudícího ve válcové trubici byl rotační paraboloid [33]. Kvůli gradientům koncentrace v proudové trubici a chování proudícího plynu podél stěn trubice [23] a dalším efektům je obtížné určit rychlost nosného plynu jen ze znalosti toku, teploty a tlaku nosného plynu.

Protože byla vyměněna proudová trubice, bylo nutné provést nové měření rychlosti nosného plynu. To se provádí tak, že změříme za jak dlouho urazí částice (signál) známou vzdálenost.

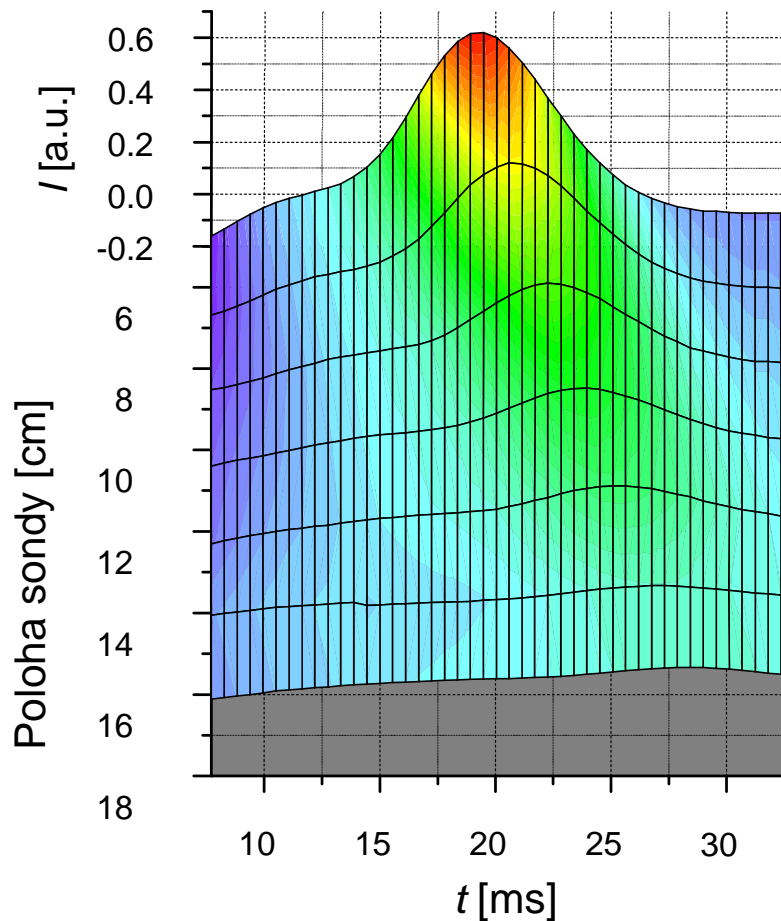
Proto modulujeme amplitudu mikrovlnného výboje a tak měníme koncentraci nabitých částic. Následně zjišťujeme, za jak dlouho dorazil pulz na Langmuirovu sondu. Ta je držena na potenciálu kladném vůči potenciálu plazmatu a sondová charakteristika je tak v oblasti nasyceného elektronového proudu.



Obr. 11. Měření rychlosti nosného plynu v čistém heliu při teplotě 300 K a dvou různých hodnotách tlaku nosného plynu.

Vzhledem k tomu, že přesnou vzdálenost sondy od výboje by bylo obtížné zjistit, odečítá se relativní poloha sondy v různých místech proudové trubice vůči reakčnímu portu a lineární regresí závislosti časového rozdílu na poloze sondy (viz Obr. 11) se získá rychlost proudění nosného plynu. Měření bylo provedeno za různých teplot a různých tlaků nosného plynu. Na Obr. 12 je spojeno do 3D grafu několik snímků z osciloskopu pořízených při různých polohách sondy.

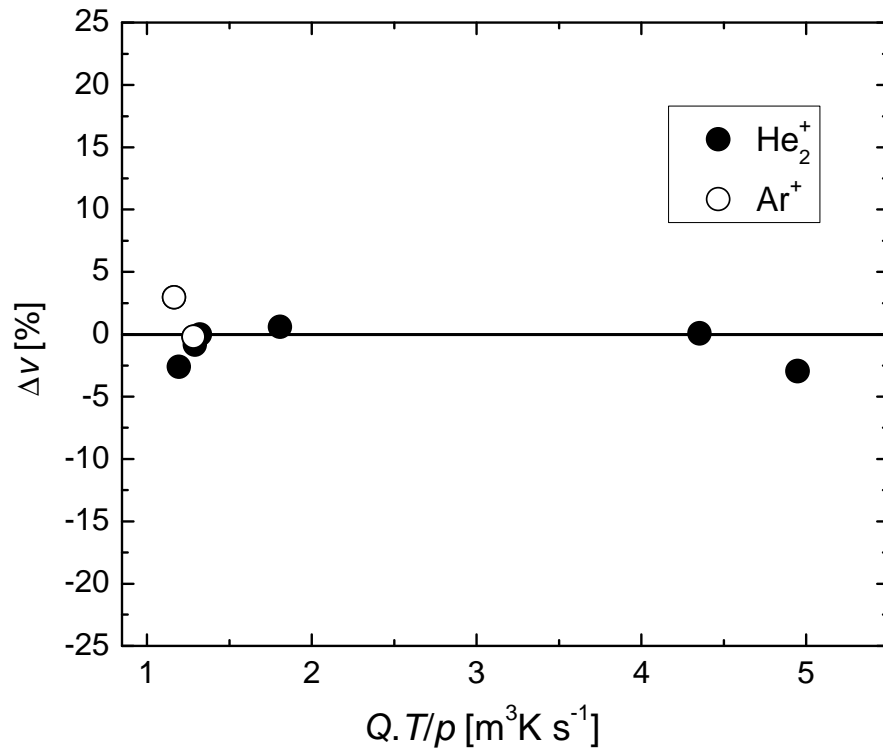
Na Obr. 11 je u závislosti naměřené při tlaku nosného plynu 590 Pa patrné nelineární chování blízko počátku. Pravděpodobně se tak projevuje přítomnost reakčního portu.



Obr. 12. Graf složený z několika snímků z osciloskopu při měření rychlosti nosného plynu. S rostoucí vzdáleností sondy od zdroje plazmatu se vrchol pulzu posouvá směrem k větším hodnotám časového rozdílu  $t$ .

Pokud známe rychlost nosného plynu ve středu trubice  $v_0$  při toku  $Q_0$ , teplotě  $T_0$  a tlaku nosného plynu  $p_0$ , můžeme určit vztah mezi polohou sondy  $x$  a reakčním časem  $t$  při toku  $Q$ , teplotě  $T$  a tlaku  $p$  pomocí přibližného vzorce [23]:

$$t = \frac{x}{v_0} \frac{pT_0Q_0}{p_0TQ}, \quad (4.12)$$



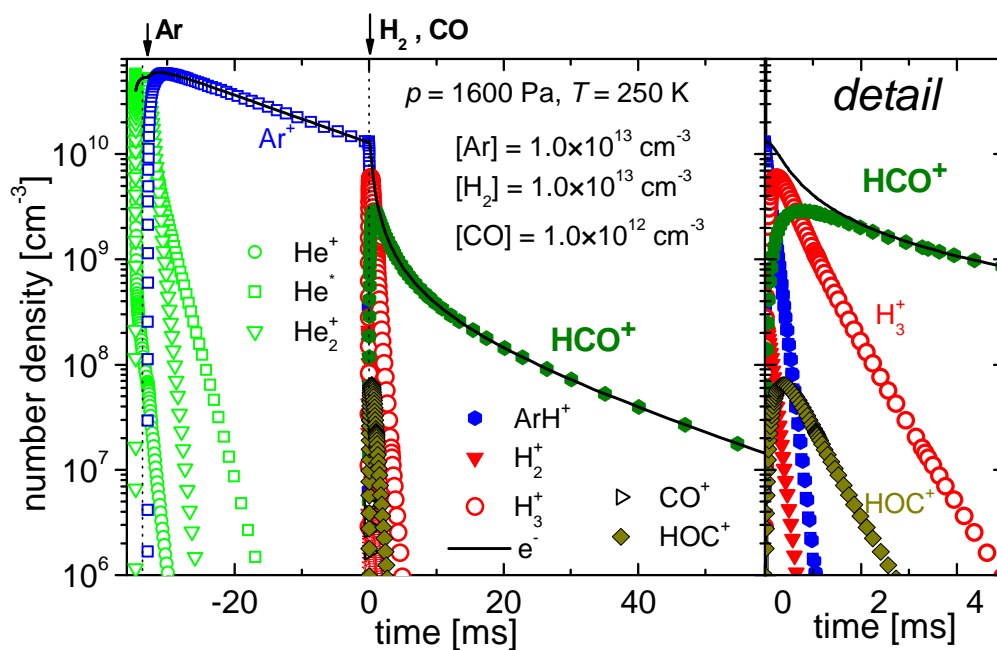
Obr. 13. Rozdíl naměřené rychlosti nosného plynu a rychlosti spočtené ze vztahu (4.12). Měření byla provedena v celém používaném rozsahu tlaku nosného plynu  $p$ , teploty  $T$  a toku  $Q$  v plazmatu s převahou iontů  $\text{He}_2^+$  respektive v plazmatu s převahou iontů  $\text{Ar}^+$ .

Rozdíl naměřených hodnot rychlosti nosného plynu ve středu proudové trubice a hodnot získaných použitím vztahu (4.12) je uveden na Obr. 13. Z grafu je patrné, že relativní chyba hodnot získaných ze vztahu (4.12) oproti naměřeným hodnotám rychlosti je 5 %.

## 5 Výsledky měření

### 5.1 Studium rekombinace iontů $\text{HCO}^+$ a $\text{DCO}^+$ s elektrony

Iont  $\text{HCO}^+$  patří mezi významné ionty přítomné v mezihvězdném prostoru, kde vzniká hlavně iont – molekulovou reakcí  $\text{H}_3^+$  s CO. Předpokládá se, že hlavním ztrátovým procesem těchto iontů je disociativní rekombinace. Pozorováním iontů  $\text{HCO}^+$  respektive  $\text{DCO}^+$  je možné získat představu o fyzikálních a chemických podmínkách v mezihvězdném prostoru.



Obr. 14. Výpočet kinetiky reakcí v plazmatu podél proudové trubice za podmínek, jaké byly při měření rekombinace iontu  $\text{HCO}^+$  s elektrony. V pravé části je uveden detail vývoje koncentrací jednotlivých iontů za prvním reakčním portem. Počátek času je dán do místa prvního reakčního portu.

Měření bylo provedeno ještě na původní aparatuře FALP před přestavbou na Cryo-FALP (podrobný popis této aparatury typu FALP je uveden v [23]). Uspořádání experimentu bylo

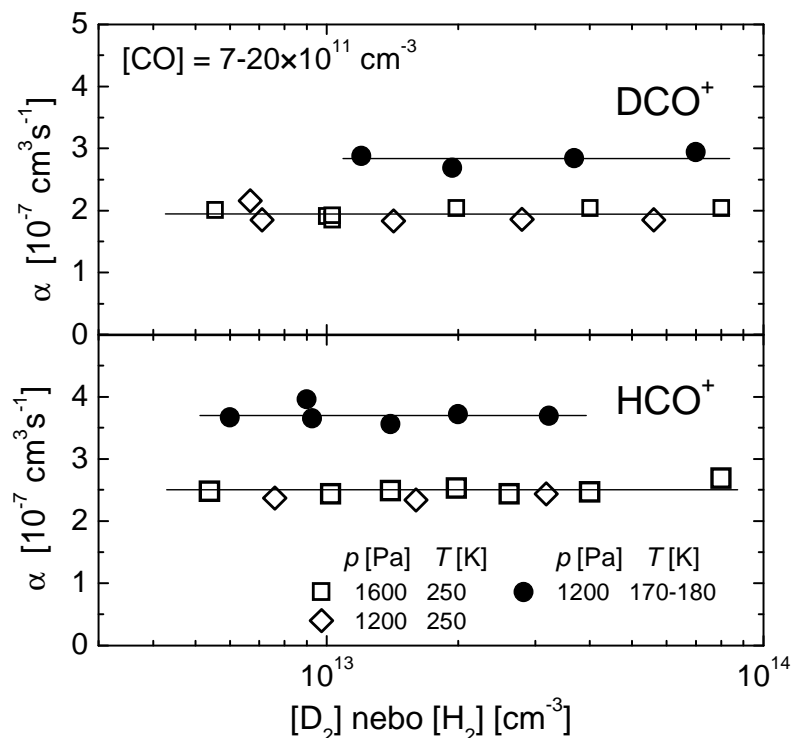
následující. Nosným plynem bylo helium. Argonovým portem byl přidáván argon a prvním reakčním portem byla přidávána směs vodíku (deuteria) a oxidu uhelnatého. Formování plazmatu, kde je dominantním iontem  $\text{Ar}^+$  je popsáno v Tab. 1. Série reakcí, ke kterým dochází za prvním reakčním portem (po přidání  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ ) je zobrazena v Tab. 2. Reakce zahrnující iont  $\text{DCO}^+$  jsou obdobné a nejsou dále diskutovány.

Reakce	Rate coef. [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ][ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]	Reference
<b>Formování <math>\text{HCO}^+</math> a ztráty rekombinací</b>		
$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ $\rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$	$8 \times 10^{-10}$ $1 \times 10^{-10}$	[34]
$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$2.3 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2.1 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	$1.5 \times 10^{-9}$	[36]
$\text{ArH}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{Ar}$ $\rightarrow \text{HOC}^+ + \text{Ar}$	$1.25 \times 10^{-9}$	[36]
$\text{Ar}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{Ar}$	$4 \times 10^{-11}$	[37]
$\text{CO}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HOC}^+ + \text{H}$ (48%) $\text{CO}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-9}$	[38]
$\text{H}_2^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	$> 1 \times 10^{-9}$	[39]
$\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HOC}^+ + \text{H}_2$ (6%) $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	$1.4 \times 10^{-9}$	[39]
$\text{HOC}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	$4.7 \times 10^{-10}$	[38]
$\text{HOC}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{CO}$	$6 \times 10^{-10}$	[38]
$\text{HCO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{produkty}$	$2.5 \times 10^{-7}$	Tato práce, [40]
$\text{CO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{C} + \text{O}$	$2 \times 10^{-7}$	[41]
$\text{HOC}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	$1.1 \times 10^{-7}$	[42]

Tab. 2. Reakce vedoucí k formování a rekombinaci iontu  $\text{HCO}^+$  po přidání směsi  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  do plazmatu tvořeného ionty  $\text{Ar}^+$ . Uvedeny jsou rychlostní konstanty pro 300 K a odkazy na literaturu.

V některých z těchto reakcí vznikají metastabilní izomery  $\text{HOC}^+$ , ale ty reagují s  $\text{H}_2$  nebo  $\text{CO}$  za vzniku  $\text{HCO}^+$  [38]. Za našich experimentálních podmínek jsou ionty  $\text{HOC}^+$  převedeny na  $\text{HCO}^+$  během několika milisekund a nepřispívají proto k naměřenému koeficientu rekombinace iontu  $\text{HCO}^+$  (vypočtené formování iontů a rozpad plazmatu je uvedeno na Obr. 14).

Předpokládá se, že disociativní rekombinace iontu  $\text{HCO}^+$  je složitý proces probíhající v několika fázích. Nejdůležitější pro velikost koeficientu rekombinace se ukazuje být záchyt elektronu do rydbergovského stavu [43, 44]. Nicméně hodnota koeficientu rekombinace předkládaná v těchto teoretických studiích je stále několikrát menší než experimentální výsledky [45, 46].



Obr. 15. Naměřené hodnoty koeficientu rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$  (dole) a  $\text{DCO}^+$  (nahore) v závislosti na koncentraci vodíku (deuteria) při teplotě 180 K a 250 K a tlaku nosného plynu 1200 Pa a 1600 Pa.



Měření bylo realizováno při koncentraci vodíku (deuteria) v rozmezí  $2 \times 10^{12}$  -  $1 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ . Při koncentracích vodíku pod dolním limitem je rozpad plazmatu ovlivňován i rekombinací iontů  $\text{CO}^+$  s elektrony, při vysoké koncentraci vodíku vznikají komplexní ionty  $\text{H}_5^+$  ( $\text{D}_5^+$ ) [47, 48]. Koncentrace oxidu uhelnatého byla  $< 5 \times 10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ . Tlak nosného plynu byl 1200 a 1600 Pa a bylo měřeno při teplotě 180 K a 250 K.

Výsledky měření jsou uvedeny na Obr. 15. Získané hodnoty koeficientů rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$  a  $\text{DCO}^+$  při teplotě 250 K jsou  $\alpha_{\text{HCO}^+}(250 \text{ K}) = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{DCO}^+}(250 \text{ K}) = (1.9 \pm 0.6) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Při teplotě 180 K byly naměřeny následující hodnoty:  $\alpha_{\text{HCO}^+}(180 \text{ K}) = (3.7 \pm 1.1) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{DCO}^+}(180 \text{ K}) = (2.8 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Nebyl tedy zaznamenán pokles koeficientu rekombinace s teplotou jako tomu bylo v případě studie [46]. Byl ale pozorován vliv izotopického složení na rychlost rekombinace ( $\alpha_{\text{HCO}^+}/\alpha_{\text{DCO}^+} = 1.3$ ). Závislost na koncentraci nosného plynu nebyla pozorována, což indikuje, že pozorovaná lineární závislost koeficientu rekombinace na koncentraci nosného plynu při měření rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  (viz následující kapitola) není efektem aparatury.

## 5.2 Rekombinace $\text{H}_3^+$

$\text{H}_3^+$  představuje nejjednodušší polyatomární iont, je proto přirozené, že jeho rekombinace byla mnohokrát experimentálně zkoumána [4].

Iont  $\text{H}_3^+$  byl poprvé pozorován J. J. Thomsonem v roce 1911 s využitím hmotnostního spektrometru [49]. Mechanismus vzniku  $\text{H}_3^+$  ion – molekulovou reakcí (5.1) poprvé navrhli Hogness a Lunn v roce 1925 [50]:

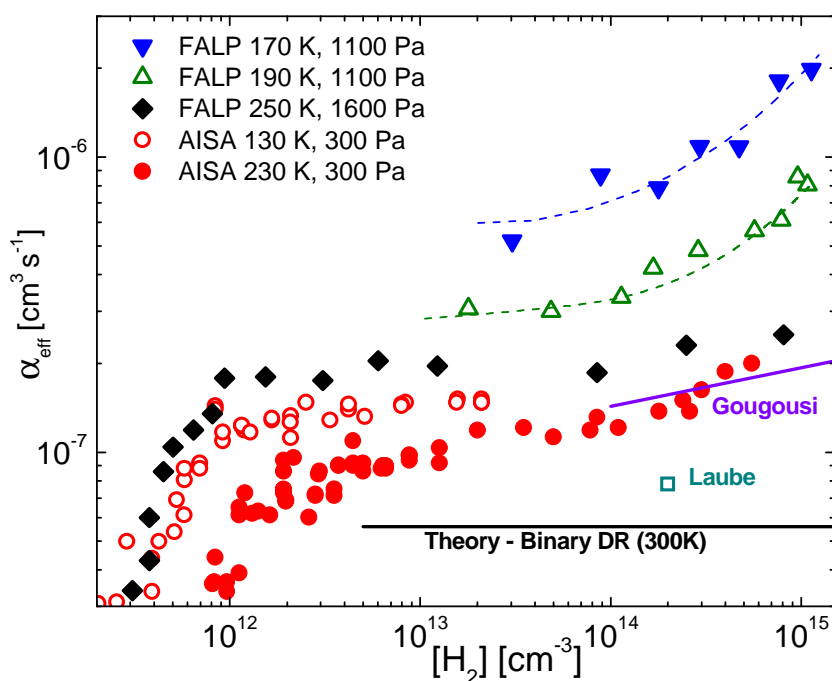


Tento proces je velice účinný s exotermicitou 1.7 eV a reakční konstantou  $k(300 \text{ K}) = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [35]. V roce 1935 předpověděl Coulson na základě kvantově mechanických výpočtů, že rovnovážná struktura iontu  $\text{H}_3^+$  je rovnostranný trojúhelník s délkou vazby 0.85 Å [51].

Infračervené vibrační spektrum iontu  $\text{H}_3^+$  bylo pozorováno až v roce 1980 v laboratoři Takeshi Oka [52]. Dosud nebylo u  $\text{H}_3^+$  pozorováno žádné elektronické spektrum ( $\text{H}_3^+$  nemá

stabilní elektronicky excitovaný stav) a obdobné obtíže jsou spojeny se sledováním rotačního spektra iontu  $H_3^+$  [53].

Měření rekombinace  $H_3^+$  má v naší laboratoři dlouhou tradici. Bylo postaveno několik aparatur pro měření rychlosti rekombinace v dohasínajícím plazmatu, ať už proudícím [8,23,32] nebo stacionárním [54]. Spolu s výsledky z experimentů jiných skupin je tak k dispozici velké množství dat získaných různými metodami za různých experimentálních podmínek [4]. Tato četná měření se ale často velice lišila v hodnotě koeficientu rekombinace a byla po dlouhou dobu řádově vyšší než teoretické odhady [55]. Navíc, hodnoty získané na urychlovačích [56], se liší od hodnot získaných v plazmatických experimentech více než by šlo vysvětlit jako chybu měření.



Obr. 16. Závislost efektivního koeficientu rekombinace  $H_3^+$  na koncentraci vodíku. Uvedená data byla naměřena na aparaturách FALP [23,32] a AISA [54]. Pro srovnání jsou uvedeny hodnoty naměřené Gougousim [57] a Laubem [58].

Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma typy experimentů je, že plazmatické experimenty jsou nejčastěji prováděny ve směsi plynů (helia, argonu a vodíku nebo v čistém vodíku [59]). Proti experimentům na urychlovačích tak připadá v úvahu možnost srážky s molekulou nosného plynu.

V plazmatických experimentech jako AISA nebo FALP vzniká iont  $\text{H}_3^+$  reakcí (5.1) nebo předáním protonu v reakci:



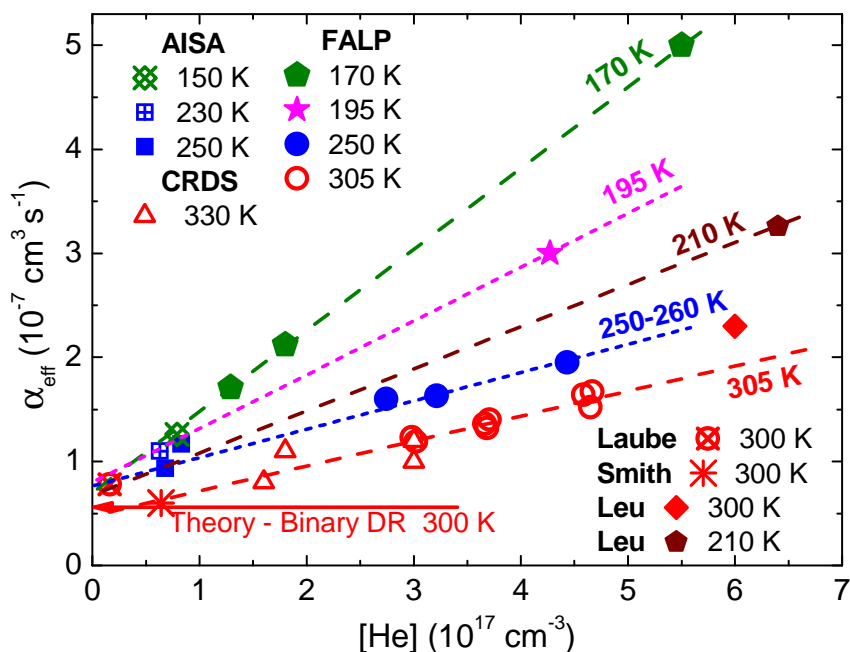
Souhrn reakcí vedoucích k vytvoření iontu  $\text{H}_3^+$  v experimentu typu FALP je uveden v Tab. 1 a v Tab. 3.

Reakce	Rate coef. [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ][ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]	Reference
<b>Formování <math>\text{H}_3^+</math> a ztráty rekombinací</b>		
$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ $\rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$	$8 \times 10^{-10}$ $1 \times 10^{-10}$	[34]
$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$2.3 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2.1 \times 10^{-9}$	[35]
$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	$1.5 \times 10^{-9}$	[36]
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{He} \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{He}$	$< 1 \times 10^{-29}$	[47]
$\text{H}_5^+ + \text{He} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{He}$	$< 1 \times 10^{-13}$	[47]
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$4.6 \times 10^{-30}$	[60]
$\text{H}_3^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{produkty}$	$f([\text{H}_2], [\text{He}], T)$	Tato práce
$\text{H}_5^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{produkty}$	$2.5 \times 10^{-6}$	[47]

Tab. 3. Reakce vedoucí k formování  $\text{H}_3^+$  přidáním vodíku do plazmatu dominovaného ionty  $\text{Ar}^+$ . Uvedeny jsou rychlostní konstanty reakcí a odkazy na literaturu.

Na Obr. 16 jsou vidět hodnoty efektivního koeficientu rekombinace  $\alpha_{\text{eff}} \text{H}_3^+$  získané v uplynulých letech za různých experimentálních podmínek. Naměřená data můžeme rozdělit do tří oblastí. Pro koncentrace vodíku nižší než  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  je vidět zřetelný růst hodnoty  $\alpha_{\text{eff}}$  s rostoucí koncentrací vodíku až do určité mezní hodnoty. Při koncentraci vodíku vyšší než

$10^{12} \text{ cm}^{-3}$  a menší než  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  zůstává hodnota  $\alpha_{\text{eff}}$  prakticky konstantní (nezávisí na koncentraci vodíku). V oblasti koncentrací nad  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  opět  $\alpha_{\text{eff}}$  roste s rostoucí koncentrací vodíku.



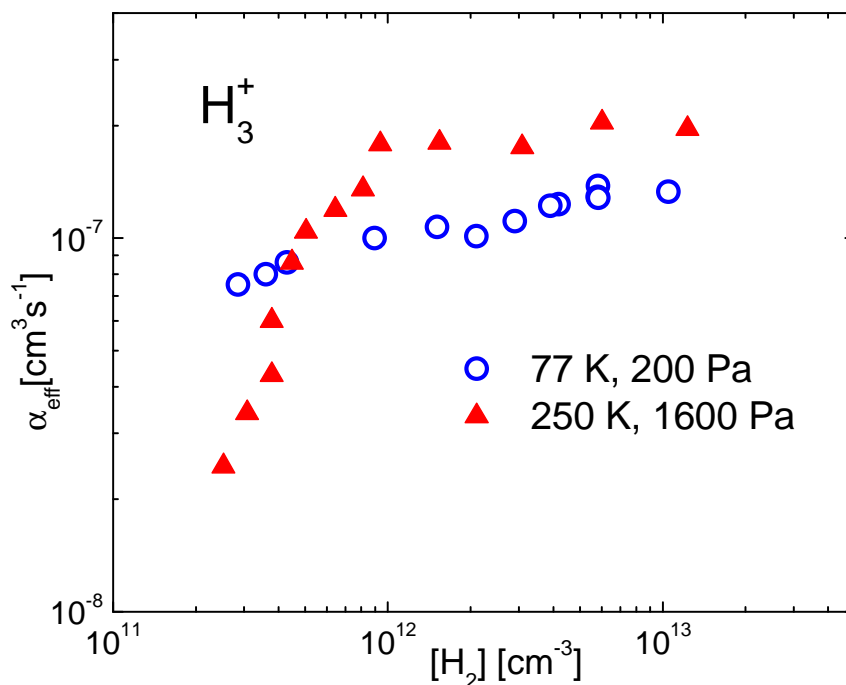
Obr. 17. Změřené efektivní koeficienty rekombinace  $\alpha_{\text{eff}}$  iontu  $\text{H}_3^+$  s elektrony. Data pocházejí z experimentů v proudícím dohasínajícím plazmatu (HPFA [8], FALP-VT [32], FALP [23]), stacionárním dohasínajícím plazmatu (AISA [54]) a experimentu CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy [61]) a z experimentů provedených Laubem [58], Smithem [62] a Leu [63]. Data pro 305 K byla změřena v rámci této diplomové práce na aparatuře Cryo-FALP.

Velice zajímavá je závislost na koncentraci nosného plynu (v našem případě helia). Hodnoty  $\alpha_{\text{eff}}$  vynesené na Obr. 17 byly naměřeny při koncentraci vodíku mezi  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , kde se hodnoty  $\alpha_{\text{eff}}$  s koncentrací vodíku neměnily. Z grafu je dobře patrná lineární závislost  $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci nosného plynu při dané teplotě. To svědčí o tom, že rekombinace  $\text{H}_3^+$  v dohasínajícím plazmatu není čistě binární proces.

Závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci helia se tedy dá popsat empirickým vztahem:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{BIN}} + K_{\text{He}}[\text{He}], \quad (5.3)$$

kde  $K_{\text{He}}$  je efektivní konstanta ternární rekombinace  $\text{H}_3^+$  a  $\alpha_{\text{BIN}}$  je extrapolovaná hodnota binárního koeficientu rekombinace  $\text{H}_3^+$  pro  $[\text{He}] = 0$ . Z uvedených experimentálních výsledků vyplývá, že  $\alpha_{\text{BIN}}$  i  $K_{\text{He}}$  jsou funkcí teploty.

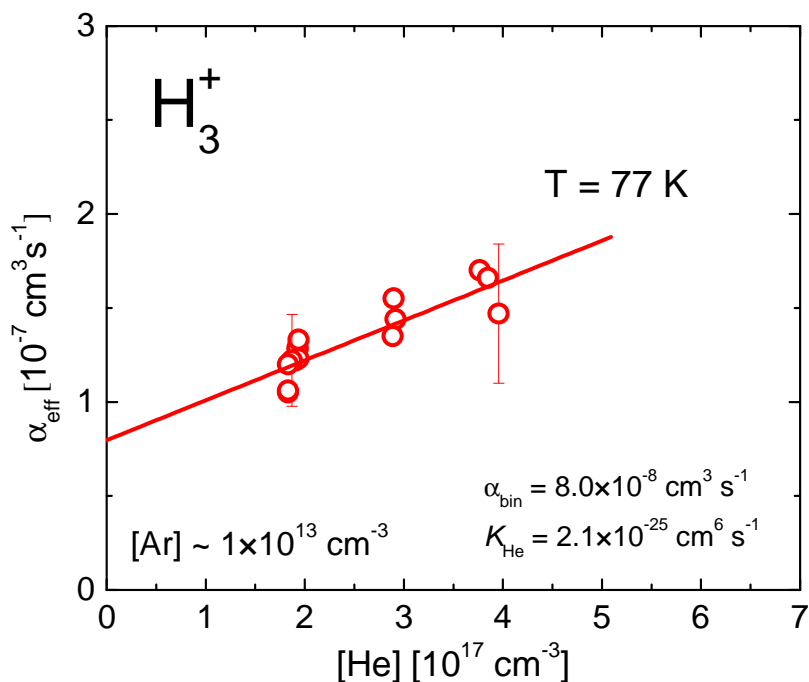


Obr. 18. Hodnoty efektivního koeficientu rekombinace naměřené na aparatuře Cryo-FALP při teplotě 77 K a tlaku nosného plynu 200 Pa (kroužky). Pro srovnání jsou uvedena data získaná na předchozí aparatuře FALP při teplotě 250 K a tlaku 1600 Pa [23].

Nová aparatura Cryo-FALP nám umožnila měřit rekombinaci  $\text{H}_3^+$  při teplotě 77 K. Uspořádání experimentu bylo následující: do výbojem vytvořeného heliového plazmatu byl pro odstranění metastabilních atomů přidáván argon a reakčním portem přidáván vodík. Sérií

reakcí zobrazených v Tab. 3 vzniká plazma, ve které je dominantním iontem  $H_3^+$ . Stejně jako v předchozích experimentech byla zkoumána závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci vodíku a nosného plynu (helia). Bylo zaznamenáno obdobné chování efektivního koeficientu rekombinace jako při vyšších teplotách s několika významnými rozdíly.

V měřeném rozsahu nebyl pozorován prudký pokles efektivního koeficientu rekombinace při koncentraci vodíku nižší než  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , který je charakteristický pro data z experimentů AISA a FALP při teplotě 250 K (viz Obr. 16). Naměřené hodnoty efektivního koeficientu rekombinace v závislosti na koncentraci vodíku jsou uvedeny na Obr. 18. I při teplotě 77 K byla pozorována lineární závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci helia. Výsledky měření jsou uvedeny na Obr. 19. Aplikací vztahu (5.3) získaná hodnota koeficientu ternární rekombinace  $K_{He}$  je srovnatelná s hodnotou  $K_{He}$  při teplotě 300 K (viz Obr. 20) a mnohem nižší než při teplotě 170 K.



Obr. 19. Naměřená závislost efektivního koeficientu rekombinace  $H_3^+$   $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci helia při teplotě 77 K. Plná čára označuje lineární fit dat. Rychlostní konstanty binární a ternární rekombinace  $\alpha_{\text{BIN}}$  a  $K_{\text{He}}$  vypočtené dle (5.3) jsou též uvedeny.

V dalším kroku jsme přistoupili k měření závislosti  $K_{\text{He}}$  na teplotě. Vzhledem ke konstrukčnímu řešení aparatury Cryo-FALP (viz příslušná kapitola) je zatím obtížné regulovat teplotu proudové trubice nad 77 K. Z Obr. 10 je patrné, že samovolné ohřívání aparatury je dostatečně pomalé, aby bylo možno změřit jednu hodnotu efektivního koeficientu rekombinace s chybou v určení teploty 7 K (doba měření jednoho poklesu koncentrace elektronů podél proudové trubice je cca 180 s). Toho jsme využili při měření teplotní závislosti  $K_{\text{He}}$ . Aparatura byla zchlazena na teplotu 77 K a pak bylo ukončeno napouštění kapalného dusíku do nádržek podél proudové trubice. Ta se postupně ohřívala a při tom byl dostatečně rychle měřen pokles koncentrace elektronů podél proudové trubice. Tato procedura byla provedena při tlacích nosného plynu 300 Pa a 400 Pa.

Vzhledem k malému počtu experimentálních dat, nebylo možno jejich lineární regresí přímo získat  $K_{\text{He}}$ . Přihlédneme-li k tomu, že lineární závislost  $K_{\text{He}}$  na koncentraci helia byla pozorována při teplotách 77 K, 170 K, 190 K, 250 K a 300 K, je možné předpokládat, že platí i ve studovaném teplotním rozsahu (77 – 200 K). Hodnoty  $\alpha_{\text{BIN}}$  získané v předchozích experimentech (předpokládané hodnoty binárního koeficientu rekombinace extrapolované z naměřených dat pro  $[\text{He}] = 0$ ) jsme proložili křivkou:

$$\alpha_{\text{BIN}} = 6.10^{-8} (300/T)^{0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (5.4)$$

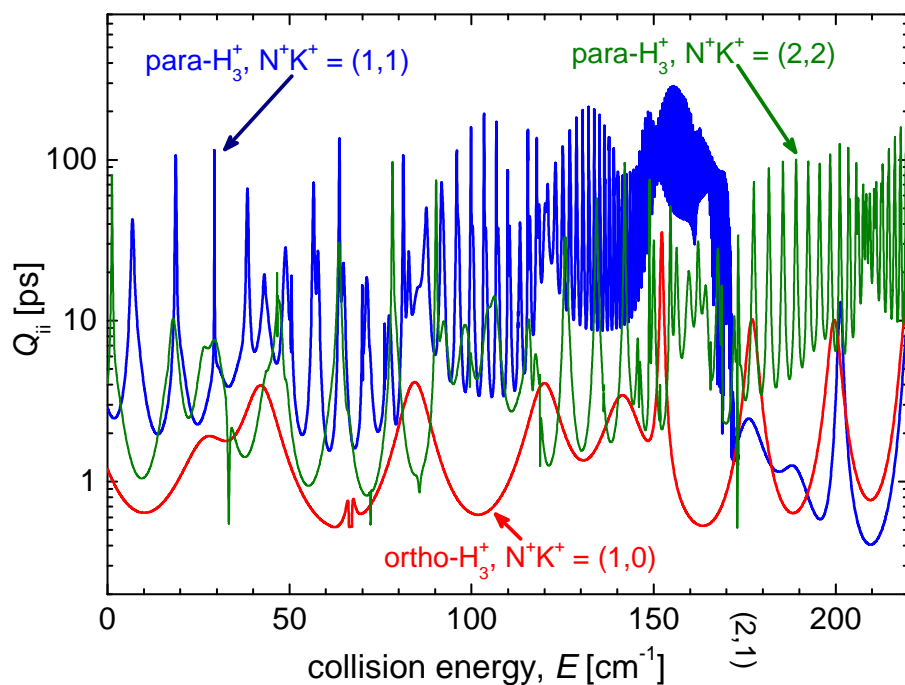
kde T je v kelvinech. Touto křivkou jsme extrapolovali  $\alpha_{\text{BIN}}$  v požadovaném rozsahu.

Z takto vypočtených hodnot  $\alpha_{\text{BIN}}$  a naměřených hodnot efektivního koeficientu rekombinace při dvou různých tlacích helia jsme pak získali koeficient ternární rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$   $K_{\text{He}}$  při dané teplotě. Výsledky jsou uvedeny v Obr. 20. Z grafu je patrný prudký nárůst  $K_{\text{He}}$  s rostoucí teplotou, při 170 K je dosažena nejvyšší hodnota a data z předešlých měření ukazují následný pokles změřeného  $K_{\text{He}}$  s teplotou. Toto chování je poměrně nezvyklé a v následující kapitole bude diskutováno v souvislosti s dalšími aspekty rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  v plazmatických experimentech.



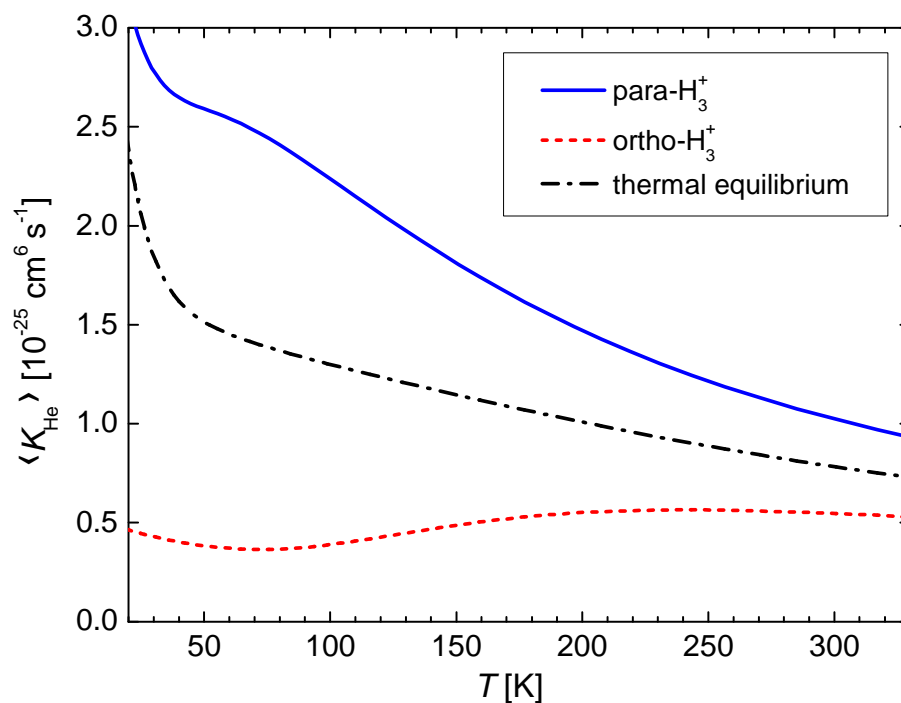


rekombinace, kdy třetí částicí je helium jsou  $K_{\text{He}}(300 \text{ K}) \sim 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ . Uvážíme-li, že za našich experimentálních podmínek je tlak helia 200 až 2000 Pa a teplota 77 až 300 K, efektivní binární koeficient rekombinace by pak vycházel  $\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Ternární příspěvek k rekombinaci  $\text{H}_3^+$  by tak byl zanedbatelně malý (pokud by probíhal mechanismem popsaným Batesem a Kharem). Nedávné výpočty skupiny Chrise Greena [66] ukázaly, že při srážce iontu  $\text{H}_3^+$  a elektronu vzniká excitovaný metastabilní rydbergovský atom  $\text{H}_3^*$ . Doba života tohoto metastabilního atomu může být v případě *para*- $\text{H}_3^+$  řádově stovky pikosekund, což je dostatečně dlouhá doba nato, aby  $\text{H}_3^*$  podstoupil srážku s heliem (při koncentraci helia  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a teplotě 250 K je srážková frekvence řádově  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ). Tímto procesem rekombinace za účasti tří částic je možno vysvětlit chování naměřených hodnot efektivního koeficientu rekombinace v závislosti na koncentraci helia v oblasti koncentrace vodíku  $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .



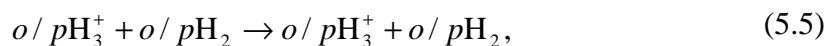
Obr. 21. Diagonální prvky lifetime matrix  $Q_{ii}$  (doba života  $\text{H}_3^*$ ) pro tři nejnižší (rotační) vstupní kanály srážky  $\text{H}_3^+ + e^-$  [66].

Z Obr. 21 je patrné, že doba života metastabilního rydbergovského atomu  $H_3^*$  vzniklého srážkou elektronu s  $ortho-H_3^+$  je o řád nižší než doba života  $H_3^*$  vzniklého srážkou elektronu a  $para-H_3^+$ . Tomu by měla odpovídat i mnohem menší účinnost ternárního kanálu rekombinace  $ortho-H_3^+$ .



Obr. 22. Teoretické hodnoty koeficientu ternární rekombinace  $K_{He}$  v závislosti na teplotě [66]. Vyneseny jsou  $K_{He}$  pro  $ortho-H_3^+$ ,  $para-H_3^+$ , efektivní hodnota  $K_{He}$  pro poměr  $ortho$  a  $para$  v termodynamické rovnováze.

Ionty  $H_3^+$  vzniklé předáním protonu v reakci (5.1) nebo (5.2) mohou být interně excitované, ale před tím, než zrekombinují s elektrony, podstoupí velké množství srážek s atomy helia a dostanou se do základního stavu ( $ortho$  nebo  $para$ ). Rovnováha mezi  $ortho$ - a a  $para-H_3^+$  je udržována srážkami s molekulárním vodíkem [67]:



kde *o/p* značí, že se jedná o *ortho* nebo *para* formu  $\text{H}_3^+$  respektive  $\text{H}_2$ . Rovnováhou máme na mysli obsazení rotačních hladin  $\text{H}_3^+$  odpovídající termodynamické rovnováze při dané teplotě. Rychlostní konstanty těchto srážek („*state changing collisions*“) dosahují hodnot  $k_{\text{sc}} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [67, 68]. Pokud *ortho*- a *para*- $\text{H}_3^+$  rekombinují různou rychlostí, tak rekombinace působí proti ustavení rovnováhy. Označíme-li frekvenci srážek, jejichž následkem je rekombinace  $\nu_{\text{rec}}$ :

$$\nu_{\text{rec}} = \alpha_{\text{eff}} n_e \quad (5.6)$$

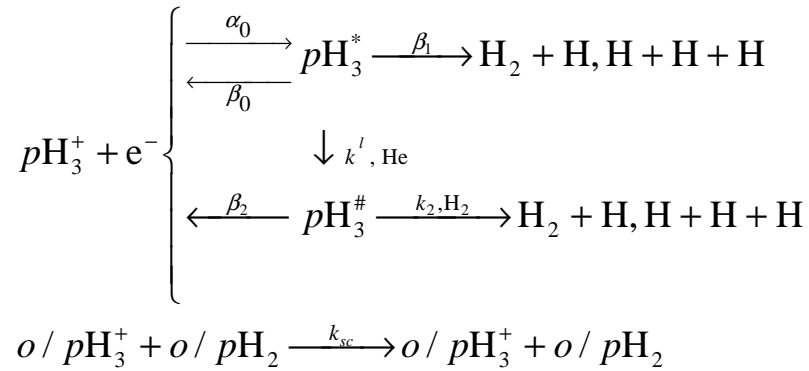
a frekvenci srážek popsaných rovnicí (5.5)  $\nu_{\text{sc}}$ :

$$\nu_{\text{sc}} = k_{\text{sc}} [\text{H}_2], \quad (5.7)$$

pak podmínkou rovnováhy bude  $\nu_{\text{rec}} < \nu_{\text{sc}}$ . Uvážíme-li experimentální podmínky (250 K, 1600 Pa)  $\alpha_{\text{eff}} \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $n_e \sim 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  a  $k_{\text{sc}} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , pak odpovídající hodnotou koncentrace vodíku, pod níž dochází k narušení rovnováhy mezi *ortho*- a *para*- $\text{H}_3^+$  je  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Pravděpodobně není náhodou, že právě při této hodnotě koncentrace vodíku dochází k poklesu hodnoty efektivního koeficientu rekombinace. Výpočty kinetiky reakcí [23] ukazují, že při rozdílné rychlosti rekombinace *ortho*- a *para*- $\text{H}_3^+$  může dojít pro nízké koncentrace vodíku k poklesu naměřeného efektivního koeficientu rekombinace. Tyto výpočty ale také ukazují, že mezní hodnotou, na níž může efektivní koeficient rekombinace klesnout je rychlost rekombinace nejpomalejší složky (*ortho*- $\text{H}_3^+$ ). Uvážíme-li, že teoretická hodnota binární rekombinace *ortho*- $\text{H}_3^+$  při teplotě 250 K je  $5.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [64] a obdobná hodnota pro rekombinaci  $\text{H}_3^+$  vychází i při experimentech na urychlovačích [56], je velice obtížné vysvětlit pokles naměřeného efektivního koeficientu rekombinace v experimentech AISA a FALP až k  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  jen pomocí narušení rovnováhy mezi *ortho*- a *para*- $\text{H}_3^+$ . Pro vysvětlení tohoto chování budou nutné další teoretické výpočty a experimenty s ionty  $\text{H}_3^+$  ve specifickém kvantovém stavu.

Průběh naměřené závislosti ternárního koeficientu rekombinace  $K_{\text{He}}$  na teplotě (Obr. 20) je možné vysvětlit různou velikostí ternárního kanálu pro *ortho*- a *para*- $\text{H}_3^+$ . Pokud by *para*- $\text{H}_3^+$  rekombinovalo dostatečně rychle, srážky (5.5) by nestačily k udržení rovnováhy, která by se

posunula ve směru *ortho* formy iontu  $H_3^+$ . Kvantově mechanické výpočty [66] naznačují, že mezi ternárním kanálem rekombinace *ortho* a *para* formy iontu  $H_3^+$  je řádový rozdíl (viz Obr. 22). Nicméně tyto teoretické kalkulace leží asi čtyřikrát níže než experimentální data. Zda je toto vysvětlení správné ukáží až další experimenty sledující rekombinaci  $H_3^+$  ve specifickém kvantovém stavu. Naměřená závislost  $K_{He}$  na teplotě by se také dala vysvětlit poklesem rychlostní konstanty  $k^l$  (srážka atomu helia s  $H_3^*$  viz Obr. 23) při nízké teplotě. Přítomnost metastabilních atomů v plazmatu, kde byl převládajícím iontem  $H_3^+$  byla nepřímo ověřena [23] přidáním xenonu do He/Ar/ $H_2$  plazmatu. Pokud jsou tyto metastabilní atomy přítomny v plazmatu, reagují s xenonem a Penningovou ionizací jsou produkovány elektrony s energií až 0.75 eV. Z naměřených EEDF je patrný výskyt těchto rychlých elektronů v dohasínajícím plazmatu.



Obr. 23. Navrhované schéma rekombinace *para*- $H_3^+$ . Srážkou s elektronem vzniká metastabilní rydbergovský atom  $H_3^*$  s dobou života stovky pikosekund, která je dostatečná, aby podstoupil  $l$  – changing collision s heliem a přešel na dlouhožijící neutrální excitovaný atom  $H_3^\#$ . Pokud by ten žil dostatečně dlouho ( $\sim \mu s$ ), disociace na neutrální produkty by mohla být zajištěna srážkou s molekulárním vodíkem. Zároveň je udržována rovnováha mezi *ortho* a *para* formou  $H_3^+$  srážkami s vodíkem. Podobné schéma je možné sestavit i pro *ortho*- $H_3^+$ , kde teoretické výpočty naznačují slabý ternární kanál (viz Obr. 22).

Závislost efektivního koeficientu rekombinace  $H_3^+$  na koncentraci vodíku připomíná závislost rychlosti reakce za účasti tří částic (viz (3.28)). Metastabilní atom  $H_3^*$  žije příliš krátce na to, aby srážky s vodíkem ( $[H_2] < 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) byly efektivní. Srážkou s atomy

helium, ale může vznikat dlouhožijící metastabilní stav  $H_3^\#$  (obdobu *l* – changing collision helium s rydbergovským  $Na^*$  viz [69], rychlostní konstanta této reakce je  $k^l = 2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Pokud by  $H_3^\#$  žil dostatečně dlouho, mohla by následná srážka s molekulárním vodíkem zabránit autoionizaci a vést k disociaci na neutrální produkty rekombinace. Schéma takového mechanismu je na Obr. 23. Prakticky totožné schéma bylo diskutováno už v [70], ale bez kvantitativních výpočtů.

Sestavíme-li soustavu diferenciálních rovnic podle Obr. 23, je možné postupem obdobným odvození vztahu (3.28) nalézt přibližné analytické řešení pro efektivní koeficient rekombinace daného procesu ve tvaru:

$$\alpha_{eff} = \frac{A + B[H_2]}{C(\beta_2 + k_2[H_2])}, \quad (5.8)$$

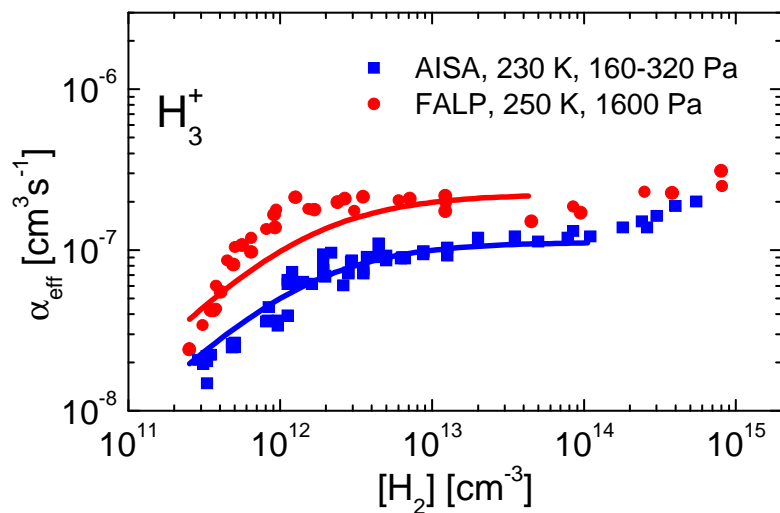
kde:

$$\begin{aligned} A &= \alpha_0 \beta_1 \beta_2 \\ B &= \alpha_0 (\beta_1 + k^l[\text{He}]) k_2, \\ C &= \beta_0 + \beta_1 + k^l[\text{He}] \end{aligned} \quad (5.9)$$

rychlostní konstanty jsou označeny dle Obr. 23, v hranatých závorkách jsou koncentrace příslušných plynů. Pro velké koncentrace  $H_2$  vztah (5.8) přechází po úpravě na:

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha_0 (\beta_1 + k^l[\text{He}])}{\beta_0 + \beta_1 + k^l[\text{He}]}, \quad (5.10)$$

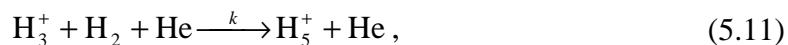
což je efektivní koeficient ternární rekombinace, kde roli třetí částice hraje helium.



Obr. 24. Hodnoty efektivního koeficientu rekombinace  $\text{H}_3^+$  naměřené na aparaturách AISA a FALP. Data jsou proložena analytickým vztahem (5.8).

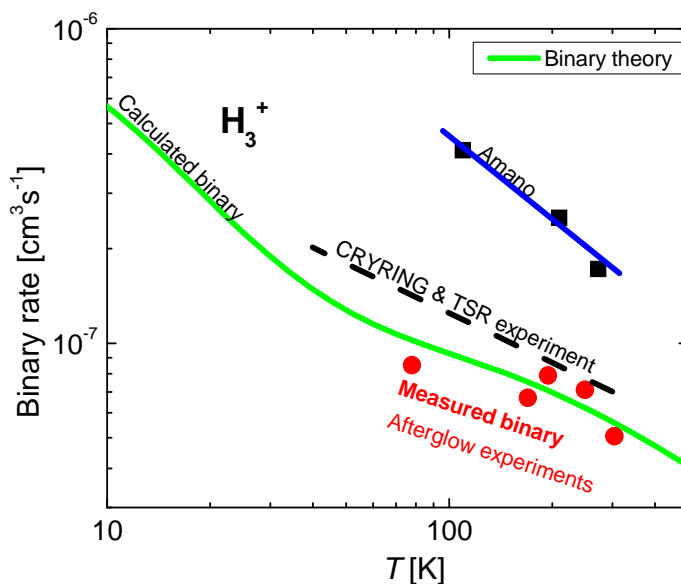
Na Obr. 24 jsou vynesena data z měření efektivního koeficientu rekombinace na aparaturách AISA (230 K, 200 Pa) a FALP (250 K, 1600 Pa). Data jsou proložena pomocí analytického vztahu (5.8), kde bylo dosaženo:  $\alpha_0 = 3.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_0 = 6.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_1 = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k^l = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , koncentrace vodíku a helia dle příslušných podmínek. Vztah (5.8) kvalitativně vystihuje závislost na koncentraci helia i postupný růst až na konstantní hodnotu při zvyšování koncentrace vodíku. Jedná se ale jen o aproximaci, ve které není počítáno například s narušením poměru *ortho/para*- $\text{H}_3^+$  při nízké koncentraci vodíku.

Při koncentraci vodíku nad  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  byl pozorován vzestup naměřeného efektivního koeficientu rekombinace s rostoucí koncentrací  $\text{H}_2$ . Při těchto koncentracích vodíku již vzniká ternární asociací rychle rekombinující iont  $\text{H}_5^+$ :



S rychlostní konstantou  $k(300 \text{ K}) \sim 1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  [47]. Experimentální hodnoty rychlostní konstanty rekombinace  $\text{H}_5^+$  s elektrony při 250 K jsou  $2\text{-}3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [47] respektive  $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  při 205 K [63]. Spektroskopická měření provedená Amanem v čistém vodíku

[59] ukazují naměřenou rychlostní konstantu rekombinace  $\text{H}_3^+$  asi padesátkrát vyšší než v He/Ar/ $\text{H}_2$  plazmatu. Mohl by zde fungovat další mechanismus rekombinace  $\text{H}_3^+$ , kde by srážky  $\text{H}_3^*$  s vodíkem byly mnohem efektivnější než s heliem. Při koncentracích vodíku nad  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  by tento proces mohl přispívat k rekombinaci  $\text{H}_3^+$  s elektrony.



Obr. 25. Binární koeficient rekombinace  $\alpha_{\text{BIN}}$  iontu  $\text{H}_3^+$ . Kruhy jsou hodnoty extrapolované ze závislostí uvedených na Obr. 17 a Obr. 19 pro nulovou hodnotu koncentrace He. Plnou čarou je vynesena teoretická hodnota binárního koeficientu rekombinace (vystředovaná hodnota v termodynamické rovnováze) [64]. Uvedena jsou též data naměřená Amanem v čistém vodíku [59] a data získaná na urychlovačích (TSR [56]).

#### 5.4 Rekombinace $\text{D}_3^+$

$\text{D}_3^+$  je svým chováním velmi podobné  $\text{H}_3^+$ , proto byla rekombinace  $\text{D}_3^+$  s elektrony v minulosti sledována za obdobných podmínek jako v případě  $\text{H}_3^+$  [8,23,32,54]. Nicméně mezi  $\text{H}_3^+$  a  $\text{D}_3^+$  je několik podstatných rozdílů.  $\text{D}_3^+$  je dvakrát těžší a jeho energetické hladiny jsou hustší než je tomu u  $\text{H}_3^+$ . Iont  $\text{D}_3^+$  se vyskytuje ve třech stabilních spinových stavech: *ortho*, *para* a *meta*. Podle teoretických výpočtů hodnota binární rekombinace  $\text{D}_3^+$  s elektrony

klesá s rostoucí teplotou. Nad 77 K ale nezávisí na tom, zda je  $D_3^+$  ve stavu *ortho*, *para* nebo *meta* [64].

Na nově upravené aparatuře Cryo-FALP bylo provedeno měření efektivního koeficientu rekombinace  $D_3^+$  při teplotě 77 K. Experimentální uspořádání bylo obdobné jako při měření rekombinace  $H_3^+$  při 77 K, ale přes reakční port bylo přidáváno deuterium. Reakce vedoucí k vytvoření plazmatu, kde je dominantním iontem  $D_3^+$  jsou zobrazeny v Tab. 4.

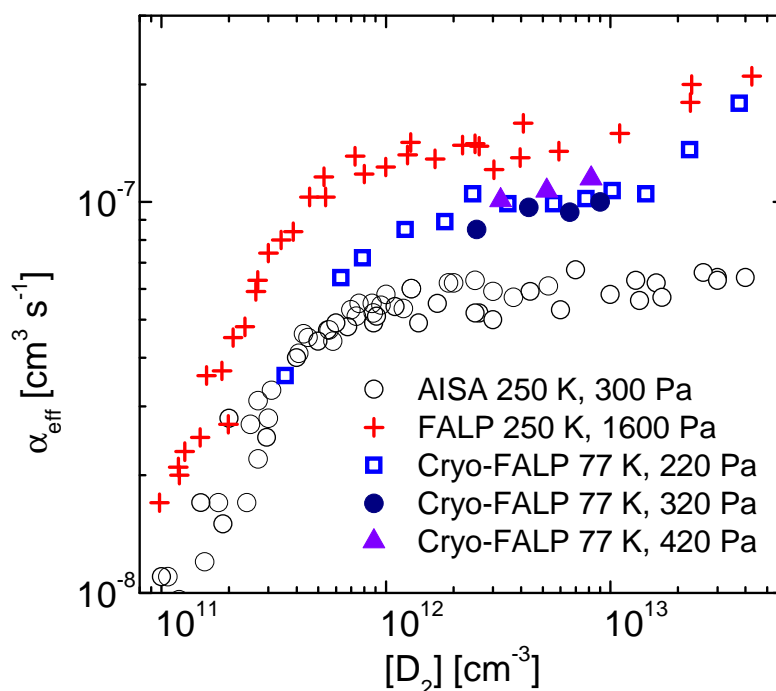
Reakce	Rate coef. [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ][cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]	Reference
<b>Formování <math>D_3^+</math> a ztráty rekombinací</b>		
$Ar + D_2 \rightarrow ArD^+ + D$ $\rightarrow Ar + D_2^+$	$7.5 \times 10^{-10}$	[71]
$D_2^+ + Ar \rightarrow ArD^+ + D$	$1.5 \times 10^{-9}$	[71]
$D_2^+ + D_2 \rightarrow D_3^+ + D$	$1.6 \times 10^{-9}$	[71]
$ArD^+ + D_2 \rightarrow D_3^+ + Ar$	$6 \times 10^{-10}$	[71]
$D_3^+ + D_2 + He \rightarrow D_5^+ + He$	$< 1 \times 10^{-29}$	[48]
$D_5^+ + He \rightarrow D_3^+ + D_2 + He$	$< 1 \times 10^{-13}$	[48]
$D_3^+ + D_2 + D_2 \rightarrow D_5^+ + D_2$	$6 \times 10^{-30}$	[23]
$D_3^+ + e^- \rightarrow \text{produkty}$	$f([D_2], [He], T)$	Tato práce
$D_5^+ + e^- \rightarrow \text{produkty}$	$3.0 \times 10^{-6}$	[48]

Tab. 4. Reakce vedoucí k zformování  $D_3^+$ . Uvedeny jsou reakční konstanty i odkazy na literaturu.

Byla sledována závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci nosného plynu. Byla objevena velice slabá závislost (viz Obr. 26) odpovídající konstantě ternární rekombinace  $K_{He} = 0.65 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ , tedy při 77 K je naměřený ternární kanál rekombinace prakticky zanedbatelný.

I při této teplotě bylo pozorováno obdobné chování efektivního koeficientu rekombinace v závislosti na koncentraci deuteria jako při 250 K. Ve srovnání s  $H_3^+$  při stejné teplotě je zde výraznější propad  $\alpha_{\text{eff}}$  při nízkých koncentracích deuteria.

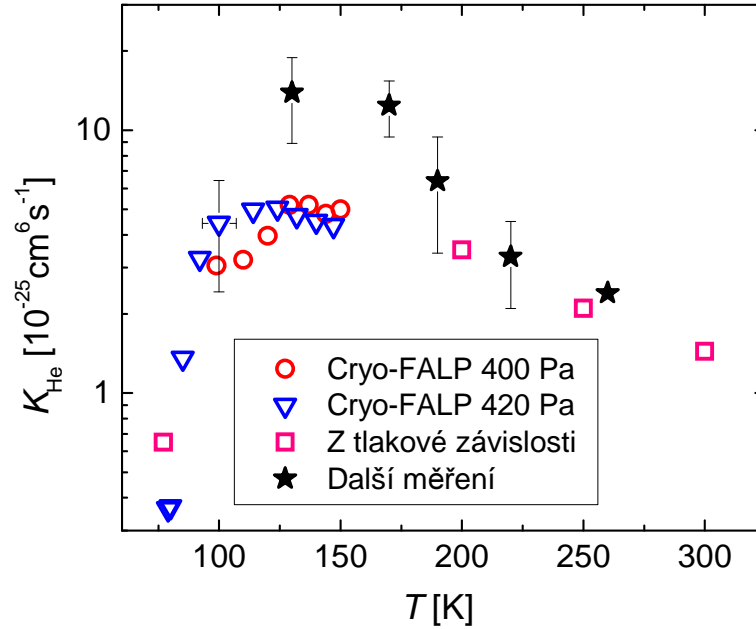




Obr. 26 Závislost naměřeného efektivního koeficientu rekombinace  $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci  $D_2$  při různých tlacích nosného plynu. Pro srovnání jsou vynesena i data z experimentu AISA [54] a předešlých měření na aparatuře typu FALP [23].

Stejným způsobem jako v případě  $H_3^+$  byla měřena závislost koeficientu ternární rekombinace  $D_3^+$  na teplotě. Pro získání  $K_{\text{He}}$  byl použit postup popsany výše v kapitole pojednávající o měření rekombinace  $H_3^+$ . Byla naměřena kvalitativně stejná teplotní závislost jako u tohoto iontu.  $K_{\text{He}}$  roste z hodnoty menší než  $1 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ , dosahuje maximální hodnoty  $5.3 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  při 130 K a pak postupně klesá. V rozsahu teplot 130 – 170 K jsou naměřené hodnoty o něco nižší než data z předchozích měření na aparaturách FALP, AISA a CRDS. To může mít několik příčin. Data označená na Obr. 27 hvězdou jsou zatíženy poměrně velkou chybou (pro rekombinaci  $D_3^+$  při teplotách 130 a 170 K je k dispozici méně experimentálních dat než v případě  $H_3^+$ , to stěžuje vyhodnocení  $K_{\text{He}}$ ). Body nově naměřené na aparatuře Cryo-FALP jsou zatíženy chybou určení teploty až 7 K. Navíc nevíme jaká je ve sledovaném teplotním rozsahu závislost efektivního koeficientu rekombinace  $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci vodíku. Starší data naměřená na aparatuře FALP při teplotě 130 K [32]

naznačují, že při této teplotě je oblast snižování hodnoty  $\alpha_{\text{eff}}$  s klesající koncentrací vodíku posunuta k vyšším hodnotám koncentrace vodíku ( $\sim 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$ ). Bohužel nízký počet bodů naměřených při této teplotě nedává definitivní odpověď.



Obr. 27. Teplotní závislost koeficientu ternární rekombinace  $K_{\text{He}}$  v plazmatu, ve kterém jsou dominantní ionty  $\text{D}_3^+$ . Vynesena jsou též data z předchozích experimentů provedených v naší laboratoři [23, 32]. Prázdnými kruhy jsou označeny  $K_{\text{He}}$ , které byly získány přímo ze závislosti  $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci helia. Hvězdy označují  $K_{\text{He}}$  jako směrnice přímky prokládající experimentálně naměřené  $\alpha_{\text{eff}}$  s teoretickou hodnotou  $\alpha_{\text{BIN}}$  [64].

### 5.5 Rekombinace $\text{Ar}^+$

V nízkoteplotním plazmatu tvořeném atomárními ionty se za určitých podmínek stane dominantním ztrátovým procesem srážkově radiativní rekombinace (CRR):



Kvantově mechanické výpočty ukazují, že díky povaze srážkově radiativní rekombinace je možné popsat rychlostní konstantu rekombinace  $\alpha_{\text{CRR}}$  vztahem, který by měl být platný bez ohledu na to, o jaký rekombinující iont jde. Rychlostní konstanta CRR se pak dá vyjádřit následujícím způsobem [72]:

$$\alpha_{\text{CRR}} = 3.8 \times 10^{-9} T_e^{-4.5} n_e + 1.55 \times 10^{-10} T_e^{-0.63} + 6 \times 10^{-9} T_e^{-2.18} n_e^{0.37} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (5.13)$$

Kde teplota elektronů je zadávána v kelvinech, koncentrace elektronů  $n_e$  v  $\text{cm}^{-3}$ . První člen v rovnici (5.13) popisuje srážkovou rekombinaci a silně závisí na teplotě a koncentraci elektronů. Druhý člen popisuje radiativní rekombinaci a na koncentraci elektronů nezávisí. Třetí člen je oprava související se vzájemným ovlivňováním srážkových a radiativních procesů.

Nedávno byla provedena měření CRR v dohasínajícím argonovém plazmatu [73] při teplotě elektronů  $T_e = 300 \text{ K}$  a koncentraci elektronů  $n_e > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Rovnice (5.13) ukazuje na silnou teplotní závislost procesu srážkově radiativní rekombinace. Rozhodli jsme se proto zkoumat CRR v argonovém plazmatu při teplotě kapalného dusíku.

Za našich experimentálních podmínek ( $T_e \sim 100 \text{ K}$ ,  $n_e \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) je první člen v rovnici (5.13) mnohem větší než zbylé dva a můžeme je proto zanedbat. Dosazením takto upraveného vzorce (5.13) do rovnice (3.19) dostaneme diferenciální rovnici:

$$\frac{dn}{dt} = -K_{\text{CRR}} n^3 - \nu n, \quad (5.14)$$

kde  $\nu$  je charakteristická difúzní frekvence a

$$K_{\text{CRR}} = 3.8 \times 10^{-9} T_e^{-4.5} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}. \quad (5.15)$$

Rovnici (5.14) je možno řešit například separací proměnných. Tímto postupem bylo nalezeno její analytické řešení ve tvaru:

$$\frac{1}{n^2} = K_{\text{CRR}} \tau_{\text{D}} \left( e^{\frac{2(t-t_0)}{\tau_{\text{D}}}} - 1 \right) + \frac{1}{n_0^2} e^{\frac{2(t-t_0)}{\tau_{\text{D}}}}, \quad (5.16)$$

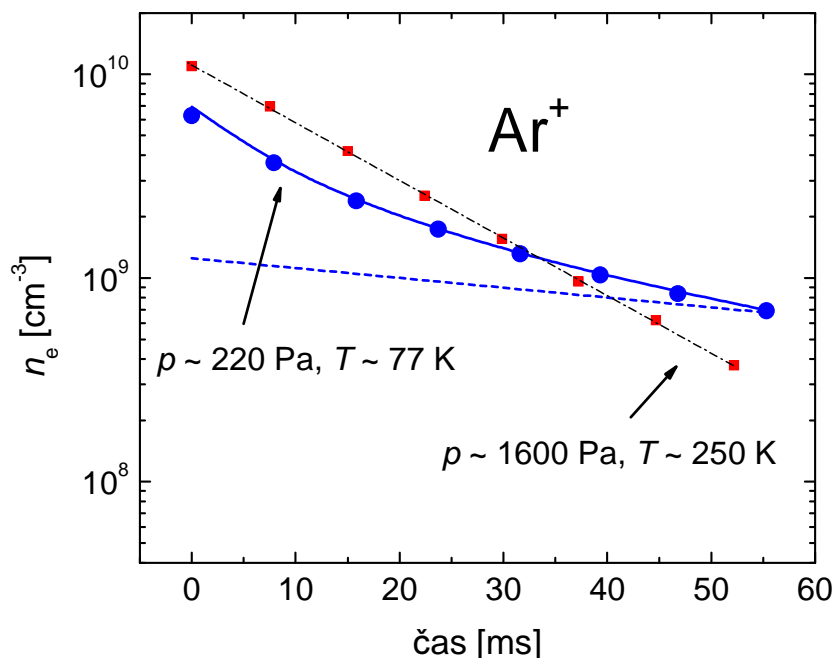
kde  $n_0$  je koncentrace v čase  $t_0$  a  $\tau_{\text{D}}$  je převrácená hodnota charakteristické difúzní frekvence. Vztah (5.14) naznačuje, že pokud je CRR dominantním ztrátovým procesem nabitých částic v plazmatu a pokud vyhodnotíme efektivní koeficient rekombinace ve smyslu rovnice (3.19), takto získaný koeficient rekombinace by měl být závislý na koncentraci elektronů. Pro získání ternárního koeficientu srážkově radiativní kombinace  $K_{\text{CRR}}$  nezávislého na koncentraci elektronů, byla modifikována metoda advanced data analysis (viz výše). Integrací přešla rovnice (5.14) do tvaru:

$$\ln \left( \frac{n(t_b)}{n(t_a)} \right) + (t_b - t_a) \nu = -K_{\text{CRR}} \int_{t_a}^{t_b} \xi(t) n^2(t) dt, \quad (5.17)$$

kde  $t_a$  je dolní integrační mez,  $t_b$  je horní integrační mez, o  $\nu$  předpokládáme, že je konstantní a  $\xi(t)$  představuje poměr koncentrace studovaného iontu ku celkové koncentraci iontů v plazmatu. Program pro vyhodnocení koeficientu rekombinace byl upraven užitím vztahů (5.16) a (5.17) namísto (3.21) a (4.11).

Experiment byl proveden ve dvou uspořádáních. V prvním uspořádání byl argon přiváděn argonovým portem a reakční port byl zavřený. V druhém uspořádání byl argon přidáván až na reakčním portu. Proudová trubice byla po celou dobu měření udržována na teplotě 77 K. Měření byla prováděna při různé koncentraci argonu od  $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  do  $2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Nosným plynem bylo helium.

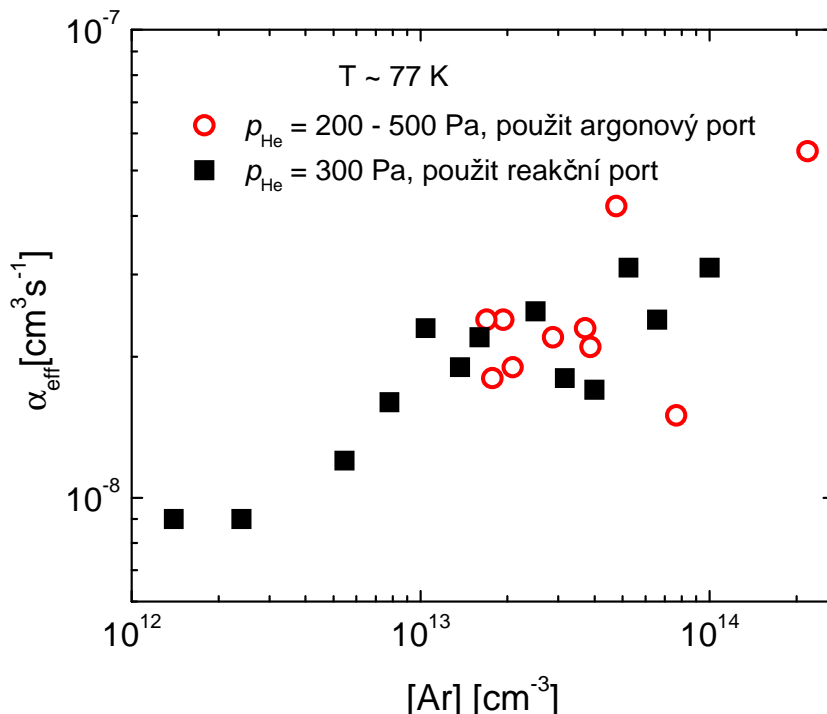
Na Obr. 28 je zobrazen vývoj koncentrace elektronů v plazmatu tvořeném ionty  $\text{Ar}^+$  při teplotě 77 K a při teplotě 250 K. Je zde dobře patrné, že při 250 K je dominantním ztrátovým procesem difúze, ale při 77 K nabývají na významu ztráty nabitých částic rekombinací.



Obr. 28. Vývoj koncentrace elektronů podél proudové trubice v plazmatu tvořeném ionty  $Ar^+$ . Při teplotě 77 K a tlaku nosného plynu 220 Pa. Pro srovnání je uvedena rozpadová křivka pro teplotu 250 K, kdy hlavním ztrátovým procesem nabitých částic v plazmatu je difúze (čtverce) a hodnota difuze při 77 K (přerušovaná čára) [74].

Naměřené hodnoty efektivního koeficientu rekombinace iontu  $Ar^+$  s elektrony jsou vyneseny na Obr. 29. Na Obr. 30 jsou vyneseny hodnoty ternárního koeficientu rekombinace iontu  $Ar^+$  s elektrony, který byl získán způsobem popsáným výše. Z grafů je patrný nárůst rychlosti rekombinace s rostoucí koncentrací argonu až do koncentrace argonu  $1.0 \times 10^{13} cm^{-3}$ . Od  $1.0 \times 10^{13} cm^{-3}$  do  $7 \times 10^{13} cm^{-3}$  se koeficient rekombinace v rámci chyby měření neměnil a pokud jsme ještě zvyšovali koncentraci argonu, vykazoval koeficient rekombinace opět rostoucí tendenci.

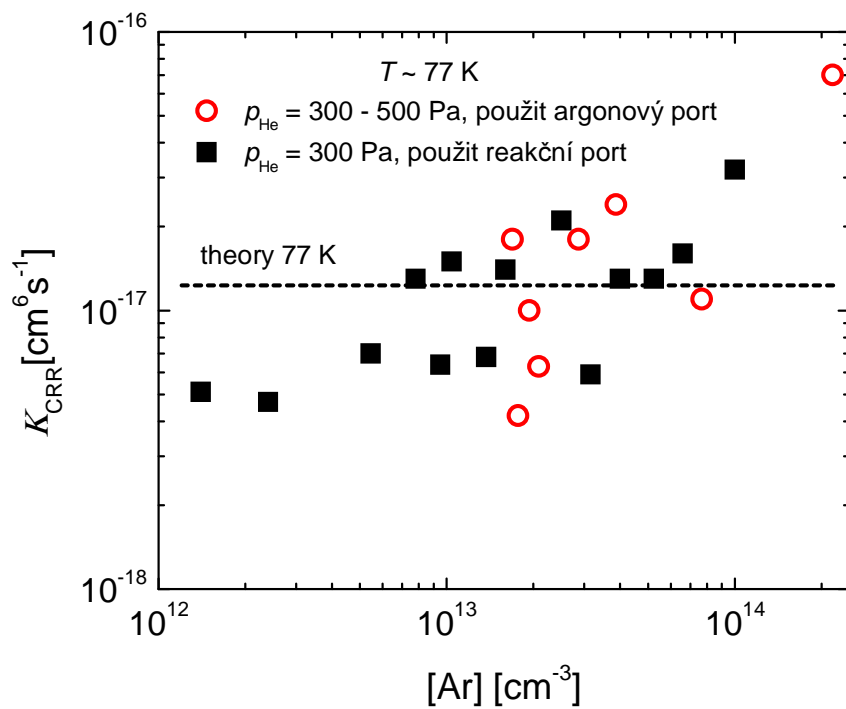
Naměřené hodnoty koeficientu rekombinace v oblasti nízké koncentrace argonu mohou být vysvětleny přítomností metastabilních atomů  $He^*$ , které mohly díky nízké koncentraci argonu přežít v dohasínajícím plazmatu a ohřívát ho. Předpokládá se, že proces srážkově radiativní rekombinace je silně teplotně závislý (vztah (5.13)). Nárůst teploty o 10 kelvinů z teploty kapalného dusíku by rychlost rekombinace snížil dvakrát.



Obr. 29. Závislost naměřeného efektivního koeficientu rekombinace  $\alpha_{\text{eff}}$  na koncentraci argonu při 77 K. Efektivní koeficient rekombinace byl získán stejným postupem jako při vyhodnocování rekombinace  $\text{H}_3^+$  (advanced data analysis). Kroužky jsou vyznačeny body naměřené v uspořádání s argonem přidávaným do dohasínajícího plazmatu argonovým portem, plnými body v uspořádání, kdy byl argon přidáván reakčním portem.

Při vysoké koncentraci argonu (nad  $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) vzniká ternární srážkou s heliem rychle rekombinující molekulární iont  $\text{Ar}_2^+$ . Množství tohoto iontu, které se touto reakcí vytvoří roste s koncentrací argonu. Provedené numerické výpočty kinetiky reakcí ukazují, že při koncentraci argonu nad  $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  není přítomnost  $\text{Ar}_2^+$  zanedbatelná.

Zkoumána byla také závislost efektivního koeficientu rekombinace na tlaku nosného plynu. Ten byl měněn v rozmezí 200 – 500 Pa. Žádná závislost v tomto rozsahu tlaků nebyla pozorována.



Obr. 30. Závislost koeficientu ternární rekombinace  $K_{\text{CRR}}$  na koncentraci argonu při 77 K.  $K_{\text{CRR}}$  byl vyhodnocen navrhaným postupem zahrnujícím ternární charakter rekombinace. Vodorovná černá čára označuje teoretickou hodnotu při 77 K danou vztahem (5.15). Označení je stejné jako na Obr. 29.

## 6 Závěr

V tomto předkládaném textu jsem shrnul výsledky mé dvouleté práce v laboratoři pod vedením prof. RNDr. Juraje Glosíka, DrSc. a RNDr. Radka Plašila, Ph.D.

Cíle této práce byly splněny následujícím způsobem:

Většina zde uvedených experimentálních výsledků byla získána na nové aparatuře Cryo-FALP, jejíž návrhu a konstrukce jsem se zúčastnil.

Měření koeficientu rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$  a  $\text{DCO}^+$  bylo provedeno na původní aparatuře typu FALP. Získané hodnoty koeficientů rekombinace iontů  $\text{HCO}^+$  a  $\text{DCO}^+$  při teplotě 250 K jsou  $\alpha_{\text{HCO}^+}(250 \text{ K}) = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{DCO}^+}(250 \text{ K}) = (1.9 \pm 0.6) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Při teplotě 180 K byly naměřeny následující hodnoty:  $\alpha_{\text{HCO}^+}(180 \text{ K}) = (3.7 \pm 1.1) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{DCO}^+}(180 \text{ K}) = (2.8 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Závislost na koncentraci nosného plynu nebyla pozorována.

Na aparatuře Cryo-FALP bylo provedeno studium rekombinace polyatomárních iontů  $\text{H}_3^+$  a  $\text{D}_3^+$  při teplotě kapalného dusíku a byla sledována teplotní závislost rychlosti jejich rekombinace s elektrony. U obou těchto iontů bylo při teplotě 77 K pozorováno obdobné chování v závislosti na koncentraci vodíku/deuteria jako při 250 K. Naměřený efektivní koeficient rekombinace iontu  $\text{H}_3^+$  s elektrony pro koncentrace vodíku  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  -  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  je  $\alpha_{\text{eff}}(77 \text{ K}) = (0.8 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Pro koncentrace deuteria v rozmezí  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  -  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  byl naměřen efektivní koeficient rekombinace iontu  $\text{D}_3^+$   $\alpha_{\text{eff}}(77 \text{ K}) = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Pro  $\text{H}_3^+$  i  $\text{D}_3^+$  byla pozorována lineární závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci nosného plynu (helium) s odpovídající konstantou ternární rekombinace  $K_{\text{He}}(77 \text{ K}) = 2 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  u  $\text{H}_3^+$  respektive  $K_{\text{He}}(77 \text{ K}) = 0.65 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  v případě  $\text{D}_3^+$ . Uvážíme-li, že lineární závislost efektivního koeficientu rekombinace na koncentraci nosného plynu byla pozorována i při dalších teplotách (viz příslušná kapitola), jedná se spolu s teoretickými výpočty [66] o další indicii ukazující, že rekombinace  $\text{H}_3^+$  ( $\text{D}_3^+$ ) probíhá přes excitovaný metastabilní rydbergovský atom  $\text{H}_3^*$  ( $\text{D}_3^*$ ), který se následně sráží s atomem helia.



V této práci jsem nastínil vysvětlení poklesu naměřeného efektivního koeficientu rekombinace  $H_3^+$  ( $D_3^+$ ) při nízké koncentraci vodíku (deuteria) zavedením hypotetického předpokladu, že  $H_3^*$  přechází srážkou s heliem na dlouhožijící  $H_3^\#$ , který se další srážkou s molekulou vodíku rozpadá na neutrální fragmenty. Předběžné analytické výpočty kvalitativně souhlasí s experimentem.

Naměřený průběh teplotní závislosti ternárního koeficientu rekombinace  $H_3^+$  (Obr. 20) a  $D_3^+$  (Obr. 27) vykazují shodné rysy a dobře dokládají komplexní charakter procesu rekombinace  $H_3^+$  respektive  $D_3^+$ .

Na aparatuře Cryo-FALP byl při teplotě 77 K pozorován pokles koncentrace iontu  $Ar^+$  vlivem rekombinace (viz Obr. 28). Vzhledem k experimentálním podmínkám se domníváme, že se jedná o srážkově radiativní rekombinaci. Byla zkoumána závislost hodnoty efektivního koeficientu rekombinace  $Ar^+$  na koncentraci argonu (pro diskusi výsledků viz příslušnou kapitolu). Závislost na koncentraci nosného plynu nebyla pozorována. Tato provedená měření rekombinace iontu  $Ar^+$  při teplotě kapalného dusíku byla koncipována jako předběžná a testovací pro ověření naší schopnosti měřit a vyhodnocovat CRR. Další měření budou provedena v nejbližší době.

Experimentální chyba je u koeficientů rekombinace získaných ze sondových měření v proudícím dohasínajícím plazmatu odhadována na 30 procent a pochází hlavně z měření koncentrace elektronů Langmuirovou sondou [48].

Pro vyhodnocení srážkově radiativní rekombinace jsem upravil stávající software, aby byl postihnut ternární charakter tohoto procesu. Tímto způsobem získané hodnoty koeficientu ternární rekombinace  $Ar^+$  jsou v dobré shodě s teoretickými výpočty [72].

## 7 Literatura

- [1] Langmuir I. (1928): Oscillations in Ionized Gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **14(8)**, 627-637.
- [2] Chen F.F. (1984): Úvod od fyziky plazmatu. Academia, Praha.
- [3] Levine R. D. (2005): Molecular reaction dynamics. Cambridge University Press, Cambridge.
- [4] Larsson M., Orel A.E. (2008): Dissociative recombination of molecular ions. Cambridge University Press, Cambridge.
- [5] Bates D.R., Kingston A.E., McWhirter R.W.P. (1962): Recombination between electrons and atomic ions I. Optically thin plasmas. *Proc. Roy. Soc. A* **267**, 297-312.
- [6] Bates D. R., Massey H. S. W. (1947): The basic reactions in the upper atmosphere. II. The theory of recombination in the ionized layers. *Proc. Roy. Soc. A* **192**, 1-16.
- [7] Einstein A. (1905): On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Ann. Physik* **17**, 549-560.
- [8] Novotný O. (2002): Diplomová práce. KEVF, MFF UK, Praha.
- [9] Bodenstein M., Dux W. (1913): Zur Kinetik des Chlorknallgases. *Z. Phys. Chem.* **85**, 329-397.
- [10] Biondi M. A., Brown S. C. (1949): Measurements of ambipolar diffusion in helium. *Phys. Rev.* **75**, 1700-1705.
- [11] Biondi M. A., Brown S. C. (1949): Measurement of electron-ion recombination. *Phys. Rev.* **76**, 1697-1700.
- [12] Plašil R., Glosík J., Poterya V., Kudrna P., Rusz J., Tichý M., Pysanenko A. (2002): Advanced integrated stationary afterglow method for experimental study of recombination of processes of  $H_3^+$  and  $D_3^+$  ions with electrons. *Int. J. Mass Spectrom.* **218(2)**, 150-130.
- [13] Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L., Goldan P. D., Schifif H. I., Ferguson E. E. (1965): Thermal energy ion-neutral reaction rates. I. Some reactions of helium ions. *J. Chem. Phys.* **44**, 4087-4094.
- [14] Smith D., Adams N. G. (1979): Recent advances in flow tubes: Measurement of ion-molecule rate coefficients and product distributions. *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1-44.
- [15] Langmuir I. (1923): The pressure effect and other phenomena in gaseous discharges. *J. Franklin Inst.* **196(6)**, 751-762.
- [16] Mott-Smith H. M., Langmuir I. (1926): The theory of collectors in gaseous discharges. *Phys. Rev.* **28**, 727-763.
- [17] Smith J.R., Hershkowitz N., Coakley P. (1979): Inflection-point method of interpreting emissive probe characteristics. *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 210-218.
- [18] Druyvesteyn M. J. (1930): Der Niedervoltbogen. *Ztschr. f. Phys.* **64(11-12)**, 781-798.

- [19] Gorbunov N. A., Grochola A., Kruk P., Pietruczuk A., Stacewicz T. (2002): Studies of electron energy distribution in plasma produced by a resonant laser pulse. *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 492-497.
- [20] Dohnal P. (2007): Bakalářská práce. KEVF, MFF UK, Praha.
- [21] Hutchinson I. H. (2002), Principles of Plasma Diagnostics. Cambridge University Press.
- [22] Glosík J., Bánó G., Plašil R., Luca A., Zakouřil P. (1999): Study of the electron ion recombination in high pressure flowing afterglow: recombination of  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$ . *Int. J. Mass Spectrom.* **181**, 103-113.
- [23] Korolov, I. (2008): Disertační práce. KFPP, MFF UK, Praha.
- [24] Korolov I., Kotřík T., Plašil R., Varju J., Hejduk M., Glosík J. (2008): Application of Langmuir Probe in Recombination Dominated Afterglow Plasma. *Contrib. Plasma Phys.* **48(5-7)**, 521-526.
- [25] Ikezoe Y., Matsuoka S., Takebe M., Viggiano A. (1987), Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants. The Mass Spectroscopy Society of Japan, Tokyo.
- [26] Deloche R., Monchicourt P., Cheret M., Lambert F. (1976): High-pressure helium afterglow at room temperature. *Phys. Rev. A.* **13(3)**, 1140-1176.
- [27] Urbain X. (1999), Dissociative recombination, Theory, Experiment and Applications IV, editors M. Larson, J.B.A. Mitchell, I.F. Schneider. World Scientific, Singapore, 131.
- [28] Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. (1965): Dissociative Recombination in Helium Afterglows. *Phys. Rev. A* **138**, 381-385.
- [29] Bohme D. K., Dunkin D. B., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. (1969): Flowing Afterglow Studies of Ion–Molecule Association Reactions. *J. Chem. Phys.* **51(3)**, 863-872.
- [30] Okada T., Sugawara M. (1993): Microwave determination of the coefficient of dissociative recombination of  $\text{Ar}_2^+$  in Ar afterglow. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26(10)**, 1680-1686.
- [31] Bolden R. C., Hemsworth R.S., Shaw M. J., Twiddy N. D. (1970): Measurements of thermal-energy ion-neutral reaction rate coefficients for rare-gas ions. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3**, 45-60.
- [32] Novotný O. (2005), Disertační práce. KEVF, MFF UK, Praha.
- [33] Spurk J. H., Mayes K. (1997): Fluid mechanics. Springer Verlag, Berlin.
- [34] Dotan I., Lindinger W. (1982): Energy dependencies of the reactions of  $\text{Ar}^+$  with  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{COS}$ . *J. Chem. Phys.* **76**, 4972-4977.
- [35] Glosík J. (1994): Measurement of the reaction rate coefficients of reactions of  $\text{H}_2^+$  with Ne, Ar, Kr, Xe,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  at thermal energy. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **139**, 15-23.
- [36] Villinger H., Futrell J. H., Howarka F., Duric N., Lindinger W. (1982): The proton transfer from  $\text{ArH}^+$  to various neutrals. *J. Chem. Phys.* **76**, 3529-3534.
- [37] Laube S., Lehfaoui L., Rowe B. R., Mitchell J. B. A. (1998): The dissociative recombination of  $\text{CO}^+$ . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 4181-4189.

- [38] Freeman C. G., Knight J. S., Love J., McEwan M. (1987): The reactivity of  $\text{HOC}^+$  and the proton affinity of CO at O. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **80**, 255-271.
- [39] Leu M. T., Biondi M. A., Johnsen R. (1973): Measurements of Recombination of Electrons with  $\text{HCO}^+$  Ions. *Phys. Rev. A* **8**, 420-422.
- [40] Korolov I., Plašil R., Kotřík T., Dohnal P., Glosík J. (2009): Recombination of  $\text{HCO}^+$  and  $\text{DCO}^+$  ions with electrons. *Int. J. Mass Spectrom.* **280(1-3)**, 144-148.
- [41] Mitchell J. B. A., Hust H. (1985): The dissociative recombination and excitation of  $\text{CO}^+$ . *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18**, 547-555.
- [42] Liszt H., Lucas R., Blafel J. H. (2004): The abundance of  $\text{HOC}^+$  in diffuse clouds. *Astron. Astrophys.* **428**, 117-120.
- [43] Larson A., Tonzani S., Santra R., Greene C. H. (2005): Dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$ . *J. Phys.: Conf. Ser.* **4**, 148-154.
- [44] Douguet N., Kokoouline V., Greene C. H. (2008): Theoretical rate of dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$  and  $\text{DCO}^+$  ions. *Phys. Rev. A* **77**, 064703.
- [45] Le Padellec A., Sheehan C., Talbi D., Mitchell J. B. A. (1997): A merged-beam study of the dissociative recombination of  $\text{HCO}^+$ . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 319-327.
- [46] Poterya V., McLain J. L., Adams N. G., Babcock L. M. (2005): 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. *J. Phys. Chem. A* **109**, 7181-7186.
- [47] Glosík J., Novotný O., Pysanenko A., Zakouřil P., Plašil R., Kudrna P., Poterya V. (2003): The recombination of  $\text{H}_3^+$  and  $\text{H}_5^+$  ions with electrons in hydrogen plasma: dependence on temperature and on pressure of  $\text{H}_2$ . *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003), 117-122.
- [48] Novotný O., Plašil R., Pysanenko A., Korolov I., Glosík J. (2006): The recombination of  $\text{D}_3^+$  and  $\text{D}_5^+$  ions with electrons in deuterium containing plasma. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 2561-2569.
- [49] Thomson J.J. (1911): Rays of positive electricity. *Phil. Mag.* **21**, 225-249.
- [50] Hogness T.R., Lunn E.G (1925): The Ionization of Hydrogen by Electron Impact as Interpreted by Positive Ray Analysis. *Phys. Rev.* **26**, 44-55.
- [51] Coulson C. A. (1935): The electronic structure of  $\text{H}_3^+$ . *Proc. Camb. Phil. Soc.* **31**, 244-259.
- [52] Oka T. (1980): Observation of the Infrared Spectrum of  $\text{H}_3^+$ . *Phys. Rev. Lett.* **45(7)**, 531-534.
- [53] Tennyson J., Miller S. (2001): Spectroscopy of  $\text{H}_3^+$  and its impact on astrophysics. *Spectrochimica Acta Part A* **57**, 661-667.
- [54] Poterya V. (2003), Disertační práce. KEVFF, MFF UK, Praha.
- [55] Orel A. E., Schneider I. F., Suzor-Weiner A. (2000): Dissociative recombination of  $\text{H}_3^+$ : progress in theory. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **358A**, 2445-2456.

- [56] McCall B. J., Huneycutt A. J., Saykally R. J., Geballe T. R., Djuric N., Dunn G. H., Semaniak J., Novotny O., AlKhalili A., Ehlerding A., Hellberg F., Kalhori S., Neau A., Thomas R., Österdahl F., Larsson M. (2003): An enhanced cosmic-ray flux towards  $\xi$  Persei inferred from a laboratory study of the  $\text{H}_3^+ - \text{e}^-$  recombination rate. *Nature* **422**, 500-502.
- [57] Gougousi T., Johnsen R., Golde M. F. (1995): Recombination of  $\text{H}_3^+$  and  $\text{D}_3^+$  ions in a flowing afterglow plasma. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Process.* **149/150**, 131-151.
- [58] Laube S., Le Padellec A., Sidko O., Rebrion-Rowe C., Mitchell J. B. A., Rowe B. R. (1998): New FALP-MS measurements of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{D}_3^+$  and  $\text{HCO}^+$  dissociative recombination. *J. Phys. B* **31**, 2111-2128.
- [59] Amano T. (1990): The dissociative recombination rate coefficients of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  and  $\text{HCO}^+$ . *J. Chem. Phys.* **92**, 6492-6501.
- [60] Johnsen R., Huang C. M., Biondi M. A. (1976): Three-body association reactions of  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_3^+$  ions in hydrogen from 135 to 300 K. *J. Chem. Phys.* **65**, 1539-1541.
- [61] Macko P., Bano G., Hlavenka P., Plašil R., Poterya V., Pysanenko A., Votava O., Johnsen R., Glosik J. (2004): Afterglow studies of  $\text{H}_3^+(v=0)$  recombination using time resolved cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy. *Int. J. Mass Spectrom.* **233**, 299-304.
- [62] Smith D., Španěl P. (1993) Dissociative recombination of  $\text{H}_3^+$  and some other interstellar ions: a controversy resolved. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **129**, 163-182.
- [63] Leu M. T., Biondi M. A., Johnsen R. (1973): Measurements of recombination of electrons with  $\text{H}_3^+$  and  $\text{H}_5^+$  ions. *Phys. Rev. A* **8(1)**, 413-419.
- [64] Pagani L., Vastel C., Hugo E., Kokoouline V., Greene C. H., Bacmann A., Bayet E., Ceccarelli C., Peng R., Schlemmer S. (2009): Chemical modeling of L183 (= L134N) : an estimate of the ortho/para  $\text{H}_2$  ratio. *Astron. Astrophys.* **494(2)**, 623-636.
- [65] Bates D. R., Khare S. P. (1964): Recombination of positive ions and electrons in a dense neutral gas. *Proc. Phys. Soc.* **85**, 231-243.
- [66] Greene C. H., Kokoouline V.: private communication.
- [67] Cordonnier M., Uy D., Dickson R. M., Kerr K. E., Zhang Y., Oka T. (2000): Selection rules for nuclear spin modifications in ion-neutral reactions involving  $\text{H}_3^+$ . *J. Chem. Phys.* **113(8)**, 3181-3193.
- [68] Gerlich D., Windisch F., Hlavenka P., Plašil R., Glosik J. (2006): Dynamical constraints and nuclear spin caused restrictions in  $\text{H}_m\text{D}_n$  collision systems. *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 3007-3034.
- [69] Hickman A. (1978): Theory of angular momentum mixing in Rydberg-atom – rare gas collisions. *Phys. Rev. A* **18(4)**, 1339-1342.
- [70] Kotrík T. (2007): Diplomová práce. KEVF, MFF UK, Praha.

- [71] Anicich V.G. (2003): An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics. *JPL Publication* 03-19.
- [72] Stevefelt J., Boulmer J., Delpech J.-F. (1975): Collisional-radiative recombination in cold plasmas. *Phys. Rev. A* **12(4)**, 1246-1251.
- [73] Skrzypkowski M.P., Johnsen R., Rosati R.E., Golde M.F. (2004): Flowing - afterglow measurements of collisional radiative recombination of argon ions. *Chemical Physics* **296(1)**, 23-27.
- [74] Lindinger W., Albritton D. L. (1975): Mobilities of various mass-identified positive ions in helium and argon. *J. Chem. Phys.* **62(9)**, 3517-3522.