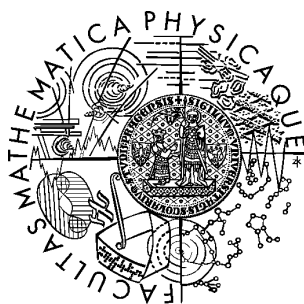


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Michal Hejduk

Iontová past

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.

Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

2009

Děkuji vedoucímu diplomové práce za vedení, přednášky o elementárních procesech v plazmatu a umožnění prací na aparatuře v Německu, za což rovněž vděčím prof. Dieteru Gerlichovi, vedoucímu pracovišti ve Fyzikálním institutu Přírodovědecké fakulty Technické univerzity Chemnitz (TU Chemnitz). Celému kolektivu v Laboratoři elementárních procesů KFPP (jmenovitě RNDr. Radku Plašilovi, PhD. a Mgr. Tomáši Kotříkovi), kolegovi Thomasu Mehnerovi a dr. Gheorghe Borodimu z TU Chemnitz děkuji za spolupráci a konzultace. Poděkování jsem dlužen i Grantové agentuře Univerzity Karlovy, která udělila grant na stavbu generátoru para-vodíku.

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

V Praze dne

Michal Hejduk

Seznam použitých zkratek a symbolů

- \approx přibližně rovno
- k_B Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
- \rightarrow pokud uvedeno mimo chemické reakce, čteme jako „jdoucí k“ a znamená limitní přechod
- \sim je úměrné
- n_X koncentrace chemické látky X
- \mathbf{v} vektor se složkami v_i
- AB-22PT Atomic Beam - 22-Pole Trap, experimentální aparatura s radiofrekvenční pastí
- amu *atomic mass unit*, atomová hmotnostní jednotka; $1 \text{amu} = 1,66053886 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
- bar jednotka pro tlak, $1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$
- cgs-esu Centimetre Gram Second system of units – ElectroStatic Units
- dim dimenze
- FALP *Flowing Afterglow with Langmuir Probe*, přímý překlad: proudící dohasínající plazma s Langmuirovou sondou; zařízení sloužící ke zkoumání elementárních procesů v plazmatu proudícím proudovou trubicí pomocí Langmuirovy sondy

ICR	<i>Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i> , typ experimentální aparatury s Penningovou pastí
K	kelvin, jednotka pro termodynamickou teplotu v soustavě SI
ly	<i>light year</i> , světelný rok; vzdálenost, kterou světlo urazí za 1 pozemský rok
m	metr, základní jednotka délky v soustavě SI
o-X	molekula X ve stavu orto
obr.	obrázek
odd.	oddíl
p-X	molekula X ve stavu para
Pa	pascal, odvozená jednotka pro tlak
PES	<i>Potential Energy Surface</i> ; trojrozměrné potenciálové pole formované atomy v molekule; energie vazby mezi atomy v molekule jako multi-dimenzionální funkce jejich vzájemné polohy
s	sekunda, základní jednotka času v soustavě SI
scm	standardní kubický centimetr za minutu, jednotka pro tok plynu; pojem „standardní“ znamená, že jsou uvažovány pro danou praxi standardní hodnoty teploty a tlaku
SI	Système International
SIFDT	<i>Selected-Ion-Flow Drift Tube</i> , přímý překlad: proudová trubice pro vybraný tok iontů, typ experimentální aparatury
SIFT	<i>Selected Ion Flow Tube</i> , přímý překlad: proudová trubice pro vybrané ionty, typ experimentální aparatury
tab.	tabulka
TMC-1	husté mezihvězdné mračno vzdálené 450 světelných let od Země
č.	číslo

Obsah

1	Úvod	8
2	Cíl práce	10
3	Současný stav problematiky	11
3.1	Plazma v kosmickém prostoru	11
3.1.1	Tvorba základních molekul	13
3.1.2	Uhlovodíková chemie	14
3.2	Reakce v nízkoteplotním plazmatu	14
3.2.1	Disociativní rekombinace	14
3.2.2	Reakce iontů s molekulami	15
3.2.3	Radiativní asociace	16
3.2.4	Tvorba negativních iontů	16
3.2.5	Reakce $\text{CH}^+ + \text{H}/\text{H}_2$	17
3.3	Reakce iontů s vodíkovými molekulami, jejich izotopy a spinovými izomery	18
3.3.1	Para a orto stavy vodíkových molekul	18
3.3.2	„Vodíková chemie“	20
3.3.2.1	Formování para a orto H_3^+	21
3.3.3	Disociativní rekombinace H_3^+	22
3.4	Experimentální metody	23
3.4.1	Obecný pohled na zachycování částic	25
3.4.2	Lineární multipólová past	25
3.4.2.1	Pohyb v radiofrekvenčním poli a efektivní potenciál	25
3.4.2.2	Podmínky stability	29
3.4.2.3	<i>Stabilita</i>	31
3.4.2.4	Multipól	31

3.4.2.5	Provozní podmínky	33
3.4.3	Past Penningova	34
3.4.4	Chlazení iontů	34
3.4.4.1	Chlazení srážkami s chladicím plynem	34
3.4.4.2	Nežádoucí ohřev iontů	36
3.4.5	Detekce nabitých částic	36
4	Aparatura AB22PT	39
4.1	Vakuový systém	40
4.2	Zdroj iontů	42
4.3	Lineární 22pólová past	43
4.4	Detekce iontů	44
4.5	Zdroj neutrálních částic	45
4.5.1	Zdroj atomárního vodíku	45
4.5.2	Generátor para-vodíku	45
4.5.2.1	Princip a metoda konverze orto-H ₂ na para-H ₂	45
4.5.2.2	Vakuový systém a jiné technické detaily	46
5	Výsledky a diskuze	54
5.1	Metoda vyhodnocení chemické kinetiky	54
5.2	Reakce Ar ⁺ + H ₂	56
5.3	Reakce CH ⁺ + H ₂	60
5.3.1	Příprava paprsku CH ⁺	60
5.3.2	Studium chemické kinetiky	60
5.4	Rozbor vodíkového svazku	64
6	Shrnutí a závěr	69
	Seznam literatury	70

Název práce: Iontová past

Autor: Michal Hejduk

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.

e-mail vedoucího: glosik@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V práci jsou popsány základní problémy zkoumatelné pomocí lineární multipólové pasti s proměnnou teplotou. V první části jsou stručně sepsány elementární procesy, které jsou důležité z hlediska zkoumání nízko-teplotního mezihvězdného plazmatu. Rovněž je zde shrnuta teorie záchytu částic v radiofrekvenčním poli. V druhé části je popsána aparatura *AB-22PT* (*Atomic Beam 22-Pole Trap*) z Fyzikálního institutu Přírodovědecké fakulty Technické Univerzity Chemnitz. V posledních partiích jsou sepsány a interpretovány výsledky z prvních měření na této aparatuře.

Klíčová slova: plazma, nízké teploty, mezihvězdné plazma, multipólová past, reakce iontů s molekulami, elementární procesy, para-vodík

Title: Ion Trap

Author: Michal Hejduk

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.

Supervisor's e-mail address: glosik@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: In the thesis, elementary problems observable in a temperature variable linear multipole trap are described. Those elementary processes that are important for low-temperature interstellar plasma are briefly summarized in the first part. In the same chapter, a theory about particles-confinement in a Paul trap is shortly explained as well. In the second part of the work, the Atomic Beam 22-Pole Trap experimental apparatus from the Physical Institute of the Nature Science Faculty of the Technical University in Chemnitz is described. In the last section, first measurements using the mentioned apparatus are described and interpreted.

Keywords: plasma, low temperature, interstellar plasma, multipole trap, ion-molecule reactions, elemental processes, para-hydrogen

Kapitola 1

Úvod

Záchyt nabitých částic je relativně mladou oblastí experimentální fyziky. Roku 1989 byla udělena pánům Wolfgangu Paulovi a Hansu Dehmeltovi Nobelova cena za fyziku za „vývoj techniky iontových pastí“.

Ačkoliv tedy byli oba oceněni za řešení stejného problému (na němž pracovali od 50. let 20. století), jejich přístup se značně liší. Profesor Paul se rozhodl použít radiofrekvenčního elektrického pole, které vytvářejí dva páry elektrod, na něž je přivedeno střídavé (a superponované stejnosměrné) napětí. Byl prvním, kdo uvěznil částice tak, že nechal elektrody, aby je svým měnícím se potenciálem „odstrkávaly“ od sebe. Takto fungující past se dnes v angličtině nazývá *Paul trap*.

Naproti tomu, profesor Dehmelt si vzal na pomoc pole magnetické, jímž bránil částicím v úniku z pasti v radiálním směru. V axiálním je udržoval pomocí statického elektrického pole. Profesor Dehmelt pojmenoval takovou past *Penningovou pastí*.

Obě metody našly široké uplatnění v oblasti hmotové spektrometrie, za což jim byla Nobelova cena přiznána. Ve výzkumu elementárních procesů v plazmatu se začaly používat o něco později. Jedno z prvních použití radiofrekvenční pasti dokumentuje práce Teloy (1974). Více než desetiletá proluka mezi objevením principu a jeho využitím ke zkoumání reakcí mezi molekulami a ionty napovídá, že zhotovit aparaturu s pastí nebylo tehdy technicky jednoduché.

Od roku 1974, kdy zmíněná práce od dr. Teloye byla publikována, technologie pokročila dále mílovými kroky a podobné aparatury se dočkaly lepších zdrojů proudu, napětí, vysokofrekvenčních signálů, elektronických ovládacích a vyhodnocovacích prvků, vakuových komponent a jiných zařízení –

většina z toho je dnes komerčně dostupná. Znalosti fyzikálních procesů odehrávajících se v pastech se také zlepšily. Bohužel objem práce nutný k udržení světové vědecké úrovně se nezmenšil a návrh aparatury, která by obsahovala všechny prvky, jež byly vyjmenovány, a přinášela nové poznatky, je stále velice technicky, časově (i fyzicky) náročnou prací.

V Laboratoři elementárních procesů Katedry fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy (LEP KFPP MFF UK) jsme měli to štěstí, že jsme byli ušetřeni prvních 90% práce na stavbě nové aparatury s radiofrekvenční pastí, a to díky profesorovi Gerlichovi z technické univerzity v německém Chemnitz, jenž měl na svém pracovišti nejdůležitější částí dřívější aparatury *AB-22PT* (viz kapitolu 4.). Součástí předkládané diplomové práce je kompletace těchto částí do funkčního celku, odzkoušení jeho chodu a několik testovacích měření.

Ještě před zahájením prací na zmíněné aparatuře se však LEP zaměřila na zhotovení Penningovy pasti pro zkoumání rekombinace iontů s elektrony, jež dnes existuje v podobě prototypu, elektronového zdroje a počítačových modelů. O úsilí na této aparatuře pojednává diplomová práce kolegy Pavola Juska.

Průnikem prací na těchto dvou pastech je příprava zdroje neutrálních vodíkových molekul ve specifikovaném kvantovém stavu (konkrétně ve stavu para), pracovně pojmenovaného jako „paragenerátor“. Toto téma je součástí cílů této diplomové práce.

Bohužel do písemné podoby lze převést jen část vynaloženého úsilí, takže diplomová práce obsahuje tři části:

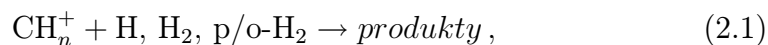
1. Současný stav problematiky: popis fyzikálních dějů zkoumatelných v iontových pastech, principy záchytu částic a jejich chlazení, základy teorie o para-stavech vodíku;
2. popis aparatury *AB-22PT* a návrh generátoru para- H_2 ; popis aparatury je poměrně důkladný, protože se jedná o první popis v češtině;
3. výsledky ze zkušebních měření na aparatuře *AB-22PT*.

Jelikož se jedná o práci technického rázu, prosím o pochopení, že neužívám striktně jednotek SI, nýbrž používám v laboratoři běžné milibary pro tlak, standardní kubické centimetry za minutu (sccm) pro tok plynu a centimetry jako základní délkovou jednotku.

Kapitola 2

Cíl práce

Cílem této práce je připravit aparaturu na zkoumání reakcí



kde n je kladné celé číslo, a



za nízkých teplot (≈ 10 K).

Konkrétně to znamená

- prostudovat teorii záchytu iontů a jejich chlazení,
- sestavit aparaturu – radiofrekvenční Paulovu past,
- provést na ní zkušební měření a vyhodnotit je; z výsledků vyvodit závěry o funkčnosti aparatury,
- připravit zdroj p/o-H₂.

Kapitola 3

Současný stav problematiky

Tato kapitola sestává ze dvou tématických okruhů. První, pojednávající o elementárních procesech v nízkoteplotním plazmatu, je inspirována prací Herbst – Millar (2008). Druhá část, pasáže pojednávající o principu záchytu nabitých částic v multipólové pasti, se drží myšlenkových pochodů z práce Gerlich (1992). Výklady obou témat jsou rozšířeny o kompilace a aktualizace z jiných zdrojů, které jsou v textu vždy uvedeny. Kromě zmíněných témat tato kapitola ještě obsahuje soupis základních znalostí o para- a orto-stavech čistě vodíkových molekul a jejich důležitosti v chemii a fyzice nízkoteplotního (a mezihvězdného) plazmatu.

3.1 Plazma v kosmickém prostoru

Jedním z důležitých zásobníků chemických látek jsou mezihvězdná oblaka. Kosmické záření a jím iniciované chemické reakce způsobují, že nabývají formy plazmatu. V závislosti na tom, jak interagují se zářením z hvězdného pozadí je dělíme na hustá a difúzní.

Teplota plynu v difúzních oblacích se pohybuje mezi 50 a 100 K, koncentrace $n \approx 10^2$ až 10^3 cm^{-3} . Hlavní složkou jsou H, H₂ a He, ostatní dvouatomové nebo tříatomové molekuly se vyskytují vzácně.

Hustá mračna jsou z hlediska hustoty heterogenní útvary. Vyskytují se v nich velice husté oblasti, tzv. studená jádra, s typickými rozměry kolem 1 ly. Jejich teploty se pohybují kolem 10 až 25 K, koncentrace částic $n \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Zde existují osamocené atomy vodíku jen vzácně – vodík je většinou vázán do dvou- i vícečetných molekul a vyskytují se i komplexnější molekuly uhlovodíků (viz obr. 3.1). Např. v mračnu TMC-1 lze spektrosko-

Gas-phase interstellar and circumstellar molecules

H ₂	PO	N ₂ O	CH ₄	C ₄ H ₂	H ₂ C ₆
CH	SO	SO ₂	SiH ₄	H ₂ C ₄	C ₆ H ₂
CH ⁺	SO ⁺	SiCN	H ₂ COH ⁺	HC ₂ CHO	C ₇ H
NH	FeO	SiNC	CH ₂ NH	c-C ₃ H ₂ O	
OH		AINC	H ₂ C ₃	HC ₃ NH ⁺	CH ₃ CHCH ₂
SH	H ₃ ⁺	MgCN	c-C ₃ H ₂	C ₅ N	CH ₃ OCH ₃
C ₂	CH ₂	MgNC	CH ₂ CN	HC ₄ N	CH ₃ CONH ₂
CN	NH ₂		NH ₂ CN		CH ₃ C ₄ H
CO	H ₂ O	CH ₃	CH ₂ CO		C ₈ H
CO ⁺	H ₂ S	NH ₃	HCOOH	CH ₃ CHO	C ₈ H ⁻
CF ⁺	CCH	H ₃ O ⁺	C ₄ H	CH ₃ NH ₂	HC ₇ N
CP	HCN	H ₂ CO	C ₄ H ⁻	CH ₃ CCH	
CS	HNC	HCCH	HC ₃ N	C ₂ H ₃ OH	C ₂ H ₅ CHO
HF	HCO ⁺	H ₂ CN	HC ₂ NC	c-CH ₂ OCH ₂	CH ₃ COCH ₃
NO	HOC ⁺	HCNH ⁺	HNCCC	C ₂ H ₃ CN	HOCH ₂ CH ₂ OH
PN	HCO	H ₂ CS	C ₅	HC ₅ N	CH ₃ C ₅ N
NS	HN ₂ ⁺	C ₃ H	C ₄ Si	C ₆ H	
AlF	HCP	c-C ₃ H		C ₆ H ⁻	CH ₃ C ₆ H
AlCl	HNO	HCCN			HC ₉ N
NaCl	HCS ⁺	HNCO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
KCl	C ₃	HOCO ⁺	CH ₃ OH	HCOOCH ₃	C ₆ H ₆
SiC	C ₂ O	HNCS	CH ₃ SH	CH ₃ COOH	
SiN	C ₂ S	C ₃ N	CH ₃ CN	HOCH ₂ CHO	HC ₁₁ N
SiO	c-C ₂ Si	C ₃ O	CH ₃ NC	C ₂ H ₃ CHO	
SiS	CO ₂	C ₃ S	CH ₂ CNH	CH ₃ C ₃ N	
N ₂ ?	OCS	c-SiC ₃	NH ₂ CHO	CH ₂ CCHCN	

Notes: "c" stands for cyclic species; "?" stands for ambiguous detections; isotopologues excluded.

Tabulka 3.1: Molekuly plynů v mezihvězdném prostoru. Převzato z Herbst – Millar (2008).

picky zjistit přítomnost více než 50 druhů molekul plynu (Turner et al., 1999; Bell et al., 1999, 1997; Remijan et al., 2006; Dickens et al., 2001; Lovas et al., 2006).

Občas studená jádra kolabují a stávají se mračny prestelárními, kde teplota plynu klesá až na 5 K v důsledku vyzařování přebytečné energie během kolapsu. Koncentrace $n \approx 10^6 \text{cm}^{-3}$. Složitější molekuly kondenzují na povrchích zrn, takže v plynném stavu jsou jen ryze vodíkové molekuly a jejich izotopy.

Pokračuje-li kolaps dále a hustota mračna se zvyšuje, záření nedokáže uniknout do volného prostoru a zahřívá kolabující systém – vzniká protohvězda a útvar nastupuje na životní dráhu hvězdy (a planetární soustavy).

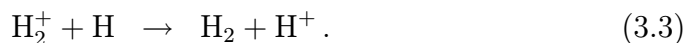
3.1.1 Tvorba základních molekul

Nejčastěji zastoupenou molekulou v hustých mračnecích je H_2 . Druhou nejčastější molekulou je pak CO: poměr koncentrace této molekuly ke koncentraci H_2 (relativní zastoupení) činí 10^{-4} (viz Herbst – Millar, 2008, odd. 1.1), relativní zastoupení kladných iontů je menší než 10^{-8} (Herbst – Millar, 2008, tamtéž). V mračnecích je rovněž měřitelné množství organických sloučenin.

H_2 vzniká několika způsoby. Jedním je radiativní asociací (Latter – Black, 1991):



Nebo je také možná sekvence (Rawlings et al., 1993)



Tyto procesy jsou však pomalé, potřebují mít alespoň jeden atom ve vybuzeném stavu, a tak nevysvětlují vysoké zastoupení H_2 v mračnecích (Gould – Salpeter, 1963).

Za vysokých teplot sice reakce (McDowell, 1961)



probíhají rychle a byly důležité v raném horkém vesmíru, ale při teplotách panujících v hustých mračnecích také nevysvětlují pozorované množství vodíkových molekul. Nejspíše hlavním produkčním procesem bude asociace na povrchu prachových zrn (Cazaux et al., 2005; van Dishoeck – Black, 1986).

Kosmické záření hraje důležitou úlohu při vytváření iontů. Jeho tok je malý, takže rychlostní koeficient ionizace $\zeta \approx 10^{-7} \text{s}^{-1}$ pro mračna hustá, pro difúzní o jeden až dva řády větší.

H_2 se převážně ionizuje protony z kosmického záření (Pagani et al., 2008):



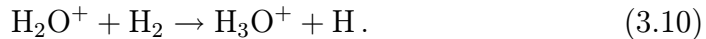
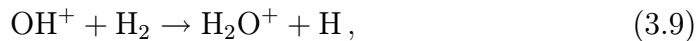
Jakmile vznikne H_2^+ , dojde k tvorbě H_3^+ reakcí (Pagani et al., 2008; Herbst – Millar, 2008)



Kaskáda reakcí postupuje dále (Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2). Reakce



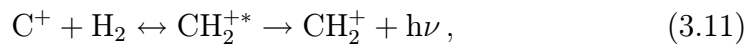
tvoří velice reaktivní iont OH^+ , který spouští reakce



H_3O^+ se pak fragmentuje reakcí s elektronem na hydroxylový radikál OH nebo vodu (*disociativní rekombinace*).

3.1.2 Uhlovodíková chemie

Jeden ze způsobů, jak navázat atomární uhlík do molekuly, je např. reakce (tzv. *radiativní asociace*, viz 3.2.3)



Dalším důležitým způsobem je přenos protonu, *proton transfer* (Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2.4)



Přenosem atomu H z H_2 na CH_2^+ vzniká CH_3^+ . Tento iont nereaguje exotermicky s H_2 , ale *radiativní asociací* vzniká CH_5^+ . Při teplotě 10 K je v mezihvězdném mračnu tento proces rychlejší než *disociativní rekombinace* s elektronem (viz oddíl 3.2.1) kvůli malému zastoupení volných elektronů.

Metan převážně vzniká reakcí



Výše popsaná sekvence vytváří dostatek reaktantů na tvorbu uhlovodíků C_nH_m navazováním atomárního uhlíku, kondenzací H či H_2 nebo radiativní asociací.

Další molekuly z tabulky 3.1 vznikají pak reakcemi molekul zmíněných v odstavcích výše s atomy s nižším relativním zastoupením.

3.2 Reakce v nízkoteplotním plazmatu

3.2.1 Disociativní rekombinace

Mechanismy disociativních rekombinací byly a jsou zkoumány mnohými experimentálními technikami (viz např. Larsson – Orel, 2008), z nichž vycházejí typické rychlostní koeficienty $(10^{-7} - 10^{-6}) \cdot (T/300)^{-1/2} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Proces lze aproximativně popsat modelem (Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2.1), kdy oba reaktanty jsou přitahovány k sobě coulombovskou dalekodosahovou silou, jakmile se k sobě přiblíží na kritickou vzdálenost R_{crit} . Tímto způsobem lze vyjádřit rychlostní koeficient disociativní rekombinace

$$k_{\text{dr}} = e^2 R_{\text{crit}} \sqrt{\frac{8\pi}{m_e k_B T}}, \quad (3.14)$$

kde m_e je klidová hmotnost elektronu. Tento popis je však příliš zjednodušující a nebere v úvahu kvantově mechanické jevy (podrobnosti viz v Larsson – Orel, 2008) odehrávající se v třírozměrném potenciálovém poli (*PES*) formovaném vzájemným působením atomů v molekule. *PES* lze chápat jako vazebnou energii atomů v molekule znázorněnou jako multidimenzionální funkce jejich vzájemné polohy.

3.2.2 Reakce iontů s molekulami

obzvláště v kombinaci H_2 -iont jsou v mezihvězdných mračnách velice důležité. Rychlosti reakcí s nepolárními molekulami jako H_2 jsou často blízké rychlostem popsaným v tzv. *Langevinově modelu*, ve kterém iont působí jen přes dalekodosahový dipólový potenciál a polarizovatelnost α neutrální molekuly je považována za skalár, čímž se situace zjednoduší na otázku působení centrální síly mezi iontem a molekulou. Za předpokladu, že všechny trajektorie, při nichž síla elektrického pole překonává sílu odstředivou, vedou k reakci, můžeme formulovat tzv. *Langevinův rychlostní koeficient* (v jednotkách cgs-esu) (Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2.1)

$$k_{\text{L}} = 2\pi e \sqrt{\alpha/\mu}, \quad (3.15)$$

kde e je elementární náboj a μ redukovaná hmotnost. Obyčejně $k_{\text{L}} \approx 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

V případě polární neutrální molekuly lze zjednodušit celý proces kolize tím, že se rotace dipólu zastaví a nechá se „zamrznout“ v lineární konfiguraci. Vznikne tak rychlostní koeficient (Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2.1)

$$k_{\text{LD}} = [1 + (2/\pi^{1/2})x]k_{\text{L}}, \quad (3.16)$$

kde (v jednotkách cgs-esu)

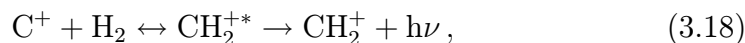
$$x = \frac{\mu_{\text{D}}}{\sqrt{2\alpha k_B T}}, \quad (3.17)$$

kde μ_D je dipólový moment neutrální molekuly a k_B je Boltzmannova konstanta. Takto vypočtený rychlostní koeficient odpovídá často limitě pro $T \rightarrow 0$ K, kdy neutrální molekula ztrácí, řečeno řečí klasické fyziky, moment hybnosti kvůli zastavení rotace.

Důkladnější metody berou v úvahu kvantově mechanické vlivy v *PES*.

3.2.3 Radiativní asociace

je reakce typu

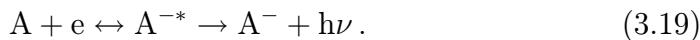


(Herbst – Millar, 2008, odd. 1.2.3) tj. při asociativní reakci dochází nejdříve k tvorbě přechodového komplexu a pak k emisi fotonu. V minulosti byla radiativní asociace zkoumána v iontových pastech (Gerlich – Horning, 1992). Experimentálně byly zjištěny rychlostní koeficienty menší než $10^{-17} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Popisovaný proces nelze zkoumat při vysokých tlacích, neboť chladicí plyn stabilizuje přechodový komplex. Konkrétně reakce (3.18) však může být významná v některých iontových pastech, ve kterých se reakcí účastní H_2 o vysoké koncentraci (třeba v podobě svazku, viz kapitolu 4.). Rychlostní koeficient procesu (3.18) byl statistickou teorií vypočten pro 300 K ($4 \cdot 10^{-16} (T/300)^{-0,2} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, Herbst (1985)) a odpovídá řádově hodnotám vycházejícím z obecných teoretických úvah o radiativní asociaci (Gerlich – Horning, 1992; Bates – Herbst, 1988). Stále však chybějí experimentální výsledky, které by objasnilly detaily této reakce.

3.2.4 Tvorba negativních iontů

Anionty mohou vznikat zachycením elektronu a vyzářením fotonu (*radiative attachment*). Jednoduše lze tento proces popsat vytvořením přechodového komplexu, jak je tomu v obecné reakci

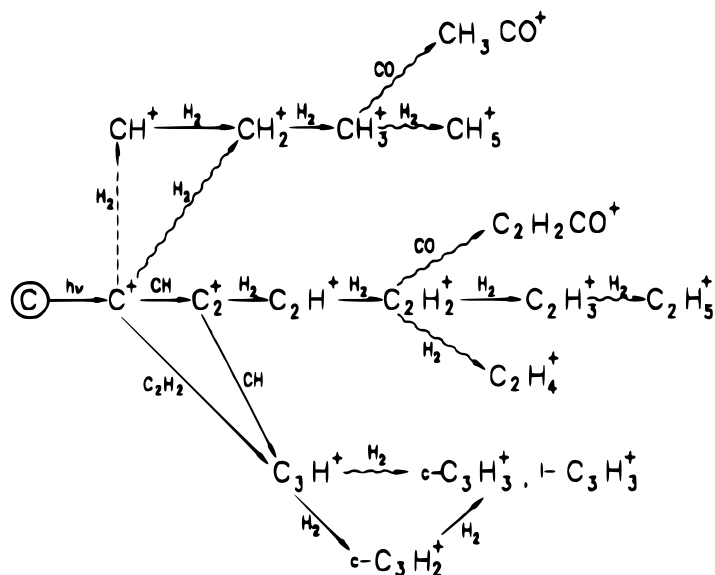


Existuje však také jiný způsob (May et al., 2008) – „disociativní záchyt“ (*dissociative attachment*, zřídka exotermní):



Inverzním procesem ke dvěma zmíněným je „asociativní odtržení“ (*associative detachment*)





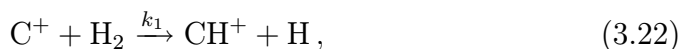
Obrázek 3.1: Síť reakcí vodíku s uhlovodíky. Vlnovky znázorňují radiativní procesy. Převzato z Gerlich – Horning (1992).

Laboratorní zkoumání těchto reakcí je důležité, aby byly vysvětleny výskyty některých aniontů v mezihvězdných mračcích, které byly nedávno potvrzeny (např. C_6H^- v člancích Gupta et al. (2009); Millar et al. (2007)).

3.2.5 Reakce $CH^+ + H/H_2$

Jak již bylo napsáno v oddílu 3.1.2, z hlediska mezihvězdného plazmatu jsou reakce mezi jednoduchými uhlovodíky a vodíkem velice důležité, neboť se jimi vytváří celý „strom života“ organických molekul (jehož počáteční část vidíme na obrázku 3.1).

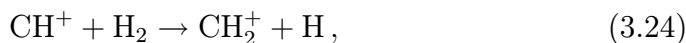
Dlouholetou teoretickou domněnkou, že rychlostní koeficient k_2 z dvojice vzájemně zvrátých reakcí



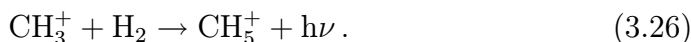
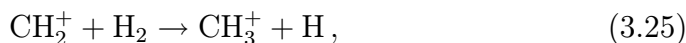
klesá s teplotou, zpochybnil článek Chesnavich et al. (1984). Autoři argumentují tím, že reakce (3.23) je exotermická s energií $\approx 0,4\text{eV}$ a že při

nízkých srážkových energiích zřejmě dochází ke vzniku srážkového mezikomplexu CH_2^+ , jehož rozpad není ničím brzděn. Na základě výpočtů založených na teorii fázového prostoru došli k závěru, že rychlostní koeficient k_2 může nabývat až Langevinovy limity $2 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Pro teplotu 300 K se tato teorie shoduje s pozdějšími experimentálními výsledky z aparatury *SIFDT* (Federer et al., 1984, 1985), jež ukázaly, že s rostoucí srážkovou energií k_2 klesá, což naznačuje malou, či nulovou, potenciálovou bariéru v reakci (3.23). V práci Luca et al. (2006) jsou uvedeny hodnoty pro teploty 50 a 100 K ($1,3 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ a $8,7 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) naměřené na aparatuře *AB-22PT*. Měření je dlužno zopakovat pro ještě nižší, a lépe specifikované, teploty.

Z hlediska experimentálního je obtížné připravit plyn s čistě atomárním vodíkem – vždy v něm bude zastoupen podíl vodíku molekulárního. Je tedy nutné znát, jak probíhá reakce



aby byl vysvětlen úbytek CH^+ a vznik dodatečného atomárního vodíku. Ten vzniká nejen zmíněnou reakcí, ale vystupuje v kaskádě navazující na (3.24):



Dosavadní výzkumy reakcí (3.24) a (3.25) byly zaměřeny na teploty vyšší než 50 K. Dosud zjištěné rychlostní konstanty těchto reakcí jsou vypsány v tabulce 3.2.

3.3 Reakce iontů s vodíkovými molekulami, jejich izotopy a spinovými izomery

Chemické procesy při nízkých teplotách mohou být výrazně ovlivněny nízkoenergetickými kvantovými stavy, rotačními či vibračními pohyby nebo malou změnou energie v důsledku nahrazení části molekuly izotopem.

3.3.1 Para a orto stavy vodíkových molekul

Mějme vodíkovou molekulu a kvantové číslo celkového momentu hybnosti L a celkový spin jader S . Pak

reakce	k ($10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$)	teplota (K)	reference	k_L ($10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$)
3.24	1,2	300	SIFT, Federer et al. (1984)	1,6 ¹
	1,4	80	SIFT, Smith – Adams (1981)	
	1,2	50	AB-22PT, Borodi (2008)	
3.25	0,72	298	ICR, Kim et al. (1975)	1,6
	1,6	300	SIFT, Adams – Smith (1977)	
	1,6	50	AB-22PT, Borodi (2008)	
3.26	$< 10^{-3}$	13 – 80	22PT, Gerlich – Horning (1992)	

Tabulka 3.2: Dosud naměřené rychlostní koeficienty (k). Konstanty k_L značí Langevinovy hodnoty. 1: vzato z Federer et al. (1984). K odkazům na literaturu jsou připsány zkratky názvů experimentálních zařízení.

$$\begin{aligned}
S = 0 \quad L = 0, 2, 4, \dots & \text{ stav „para“} \\
S = 1 \quad L = 1, 3, 5, \dots & \text{ stav „orto“}.
\end{aligned}$$

Degenerace energetické hladiny je dána vztahem

$$d(L) = g_S \cdot (2L + 1) = \begin{cases} 2L + 1 & L = 0, 2, \dots \\ 3(2L + 1) & L = 1, 3, \dots, \end{cases} \quad (3.27)$$

kde g_S je statistická váha orto ($g_S = 3$) či para ($g_S = 1$) stavu.

Při teplotě 300 K je poměr stavů orto:para roven 3:1 – molekuly takového plynu značíme n-H₂. Pravděpodobnost obsazení hladiny s kvantovým číslem L je dána vztahem (viz Smith, 1978)

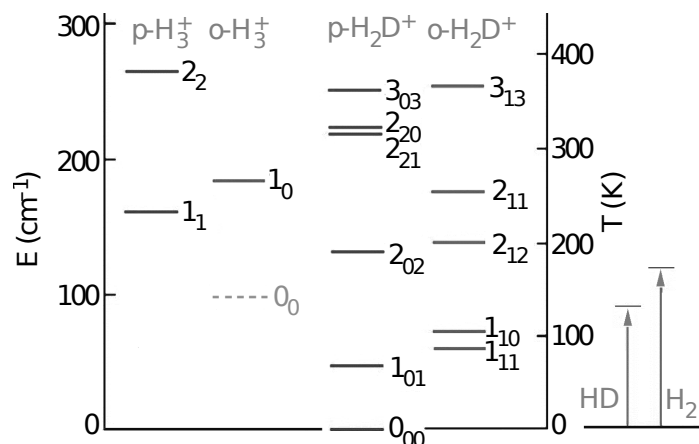
$$P_L = \text{konst.} \cdot g_S \exp\left\{-\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\Theta k_B T}\right\}, \quad (3.28)$$

kde $\Theta = m_p R_0^2/2$ je moment setrvačnosti molekuly, kde vystupuje hmotnost protonu m_p a vazebná vzdálenost molekuly (vzdálenost mezi jádry při elastické deformaci molekuly) R_0 . Rovnovážné zastoupení para-vodíku ve vodíkovém plynu viz v obr. 3.3.

Rotační energetické hladiny mají hodnoty (semiklasicky odvozeno v Beiser (1975))

$$E_L \approx \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\tilde{m}R_0^2} - \frac{L^2(L+1)^2\hbar^4}{2\tilde{m}^2R_0^6k_B}, \quad (3.29)$$

kde \tilde{m} je redukovaná hmotnost – v případě vodíkové molekuly $m_p/2$.



Obrázek 3.2: Energetické hladiny potřebné k realizaci endotermické reakce $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2 + 231,8 \text{ K} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{HD}$. Šipky napravo znázorňují velikost energie poskytované molekulami H_2 a HD v prvním rotačním stavu. Převzato z Gerlich et al. (2006).

Dosazením hodnot

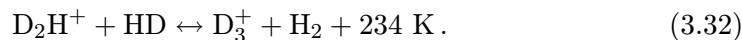
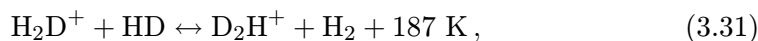
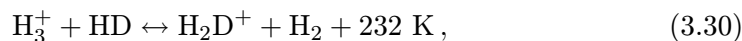
klidová hmotnost protonu: $m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$,

rovnovážná vazebná vzdálenost: $R_0 = 74 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ (Piacentini – Salin, 1978)

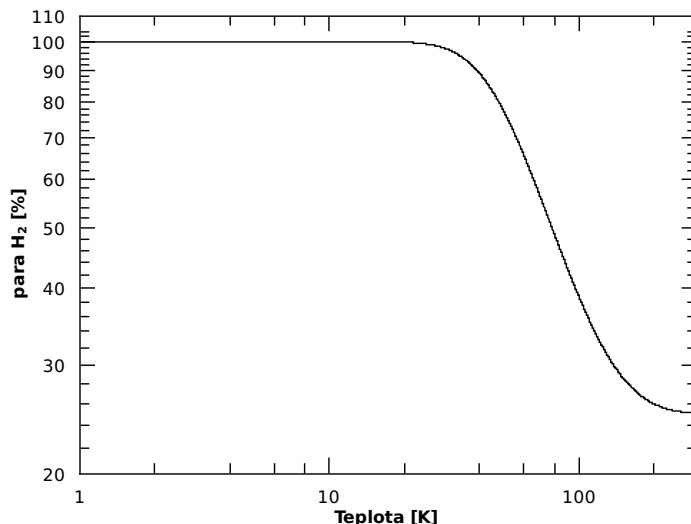
do (3.29) zjistíme, že energetický rozdíl mezi dvěma nejnižšími hladinami para a orto vodíku H_2 činí 170 K (zde byla pro energii dodržena notace běžná v literatuře; $1 \text{ eV} = 11604 \text{ K}$).

3.3.2 „Vodíková chemie“

Velké energetické rozdíly mezi hladinami para a orto vodíku (dále jako p- H_2 a o- H_2) při nízkých teplotách jsou příčinou výrazných závislostí nízkoteplotních reakcí s vodíkovými molekulami na poměru obou stavů. Takovýto vliv lze ilustrovat na sekvenci reakcí (viz Pagani et al., 2008)



Reakce zvrtné k výše vypsáným reakcím jsou endotermické s energetickou bariérou kolem 200 K (uvážíme-li jenom základní hladiny všech reaktantů). Ve studeném mezihvězdném mračnu by takovéto pochody tedy mohly býti vnímány jako

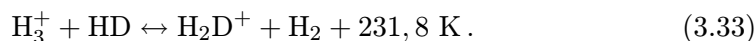


Obrázek 3.3: Teplotní závislost relativního zastoupení para-H₂ v normálním vodíkovém plynu při rovnovážných podmínkách

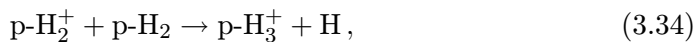
zanedbatelné. Nicméně, i takováto bariéra může být překonána, účastní-li se popisovaných zvrtných reakcí o-H₂ a tříatomové vodíkové molekuly o stavech para, nebo orto (podle toho, který stav má vyšší energii; hladiny p/o-H₂D⁺ jsou na obrázku 3.2).

3.3.2.1 Formování para a orto H₃⁺

Para a orto stavy tříatomových vodíkových molekul mohou ovlivnit chemickou rovnováhu např. v procesu (Gerlich et al., 2006)



Ke vzniku p-H₃⁺ dochází nejen efektivní reakcí



ale také reakcemi v kombinaci stavů H₂ a H₂⁺ jako orto-orto, orto-para a para-orto. Teoretické poměry (Oka, 2004; Eaker – Schatz, 1986) para a orto stavů H₃⁺ vzešlé z takovýchto reakcí jsou uvedeny v tab. 3.3. Zatím neexistují experimentální výsledky ukazující zastoupení jednotlivých spinových stavů H₃⁺.

Para a orto stavy H₃⁺ mohou mezi sebou přecházet (viz Cordonnier et al., 2000) „přeskočením protonu“ (*proton hopping*)



	o	p
(a) algebra úhlových momentů, Cordonnier et al. (2000); Oka (2004)		
oo	2/3	1/3
op	1/3	2/3
po	1/3	2/3
pp	0	1
(b) vysokoteplotní aproximace, Eaker – Schatz (1986)		
oo	13/18	5/18
op	1/2	1/2
po	1/2	1/2
pp	0	1

Tabulka 3.3: Teoretické pravděpodobnosti tvorby p/o-H₃⁺ kolizí mezi p/o-H₂⁺ a p/o-H₂

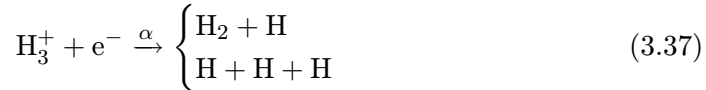
čímž z p-H₂ vzniká jenom p-H₃⁺, nebo výměnou H mezi H₂ a H₃⁺:



Stejnými metodami jako v tabulce 3.3 byly vypočteny poměry mezi produkty reakce p/o-H₂ + p/o-H₃⁺ → p/o-H₂ + p/o-H₃⁺. Jsou uvedeny v tabulce 3.4. Také v tomto případě chybí experimentální ověření. Navíc se ukazuje, že dosud vypracované teorie neberou úvahu složitost *PES* mezikomplexu H₅⁺ a z toho plynoucí závislosti průběhu jeho rozpadu na vstupních stavech reaktantů.

3.3.3 Disociativní rekombinace H₃⁺

čili proces

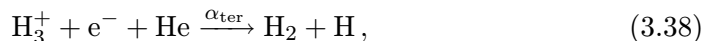


značně závisí nejen na teplotě, ale také na tom, zda se v případě H₃⁺ jedná o částice ve stavu para, či orto. Tento tzv. kvantově selektivní proces je markantní při teplotách nižších než 100 K a podle teorie (Dos Santos et al., 2007) by se rozdíl mezi rychlostními koeficienty α(10K) obou stavů měl lišit o jeden a půl řádu (viz obr. 3.4).

	pp	po	op	oo
(a) algebra úhlových momentů (Cordonnier et al., 2000)				
pp	2/5	2/5	0	1/5
po	2/15	7/15	1/6	7/30
op	0	1/2	1/4	1/4
oo	1/15	7/30	1/12	37/60
(b) vysokoteplotní aproximacep (Eaker – Schatz, 1986)				
pp	3/7	1/7	0	3/7
po	1/21	3/7	2/21	3/7
op	0	1/2	1/4	1/4
oo	2/21	1/7	1/21	5/7
(c) kolizní energie přibližně 10 K (Gerlich et al., 2006)				
pp	1,0	0	0	0
po	0,147	0,546	0,307	0
op	0	0	1,0	0
oo	0,032	0,299	0,102	0,566

Tabulka 3.4: Teoretické poměry produktů reakce $p/o\text{-H}_2 + p/o\text{-H}_3^+ \rightarrow p/o\text{-H}_2 + p/o\text{-H}_3^+$

Ještě novější práce (Glosík et al., 2009) zdůrazňují důležitost *ternární* reakce

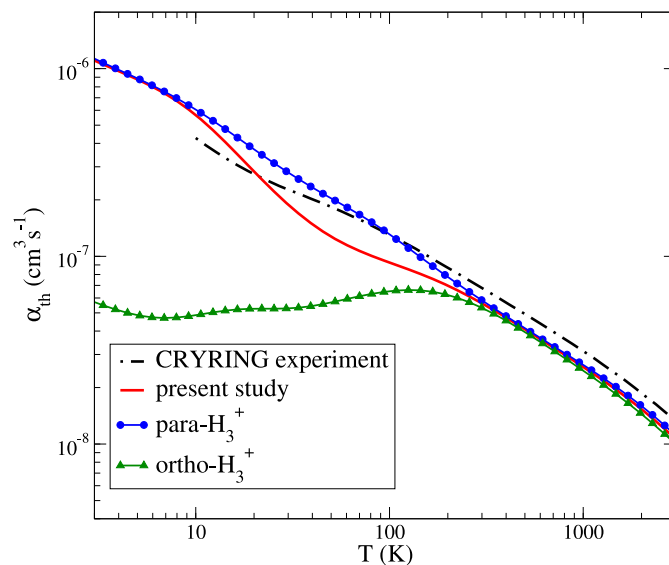


neboť při nízkých teplotách se doby života mezikomplexu H_3^* v rydbergovském stavu značně liší pro orto- a para-stavy (viz obr. 3.5).

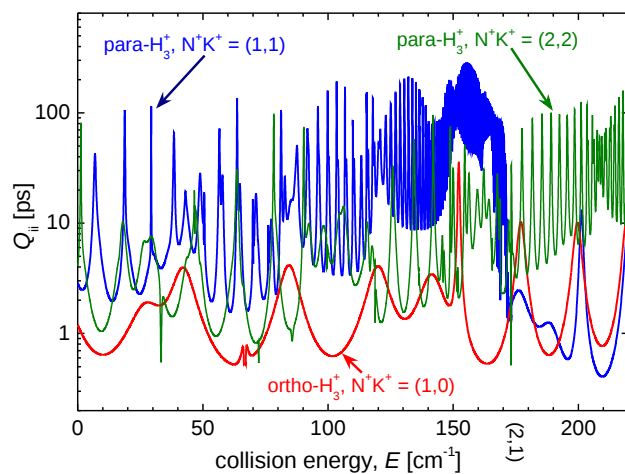
3.4 Experimentální metody

Cílem práce je studovat procesy odehrávající se mezi ionty, neutrálními molekulami a elektrony za nízkých teplot. Experimentální metody tedy musí splňovat několik předpokladů:

- dosažitelnost nízkých teplot, řádově několika kelvinů, přičemž měnitelnost směrem k vyšším, až pokojovým, teplotám je vhodná;



Obrázek 3.4: Rychlostní koeficient rekombinace p/o- H_3^+ s elektrony. Převzato z Dos Santos et al. (2007).



Obrázek 3.5: Diagonální prvky *lifetime matrix* Q_{ii} (doba života H_3^+) pro tři nejnižší (rotační) vstupní kanály srážky $\text{H}_3^+ + e^-$ (Glosík et al., 2009)

- schopnost chlazení nejen translačních, ale také vnitřních (rotačních, vibračních) stupňů volnosti;
- zajištění dostatečně dlouhé doby reakce, (v případě „uvěznění“ částic v pasti: dostatečná doba zachycení částic);
- malý počet reagujících iontů, aby byly sebemenší změny v počtu markantní;
- vakuová čistota, aby byla interpretace měření jednoznačná.

3.4.1 Obecný pohled na zachycování částic

Nároky kladené na experiment z oddílu 3.4 by se daly splnit, budeme-li mít past, v níž bychom částice zachytili a vychladili na požadovanou teplotu, např. heliovou chladičí hlavou (obr. 4.4). Past může fungovat na principu vysokofrekvenčního elektrického pole (sekce 3.4.2) nebo páru magnetických zrcadel (sekce 3.4.3). V ní bychom udržovali nabitě částice – elektrony, ionty, nebo obojí – po předem stanovenou dobu, během níž budeme čekat, než dotyčné částice zreagují mezi sebou nebo s neutrálními reaktanty přivedenými z boku. Pak bychom obsah pasti extrahovali a analyzovali vzniklé nabitě částice. Zkoumat můžeme hmotnost vzniklých částic (pomocí hmotnostního spektrometru) nebo jejich energii. Grafické shrnutí možností viz v obr. 3.6.

3.4.2 Lineární multipólová past

Lineární multipólová past je založena na principu zachycení nabitě částice v efektivním elektrickém poli tvořeném válcovými elektrodami se superponovaným střídavým a stejnosměrným napětím. Její znázornění je na obr. 3.7. V axiálním směru jsou nabitě částice udržovány na místě pomocí prstencových elektrod, na nichž je zachován konstantní potenciál.

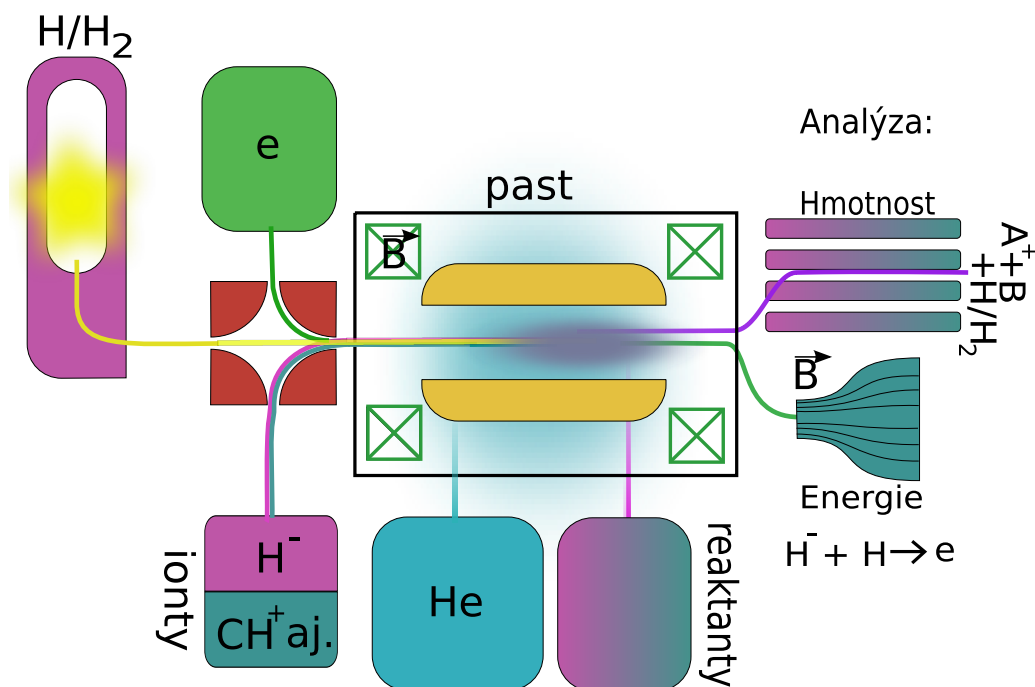
Jednotlivé pasti se liší v detailech, jako způsob chlazení reaktantů, zdroje iontů a neutrálních molekul či diagnostické nástroje, jinak jsou založeny na stejných principech.

3.4.2.1 Pohyb v radiofrekvenčním poli a efektivní potenciál

V pastech využívajících radiofrekvenční pole jsou částice udržovány Lorentzovou silou

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q \cdot (\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)), \quad (3.39)$$

kde m je hmotnost částice, \mathbf{r} její poloha, \mathbf{E} , resp. \mathbf{B} , intenzita vnějšího elektrického, resp. magnetického, pole. Tato diferenciální rovnice může být analyticky



Obrázek 3.6: Experimentální možnosti iontové pasti. Zleva: zdroj neutrálních H a H₂, zdroj elektronů a zdroj iontů, past s magnety (**B**) či elektrodami a vstupy neutrálních reaktantů, analyzátoři hmotnosti nebo energie. Popis jednotlivých částí na různých místech v textu.

vyřešena jen v několika případech. Můžeme však přistoupit k aproximacím: v případě multipólové pasti se budeme téměř výhradně pohybovat v oblasti slabých elektrických polí a malých rychlostí, těžkých iontů (v porovnání s elektrony), takže vliv magnetického pole můžeme zanedbat. Kvazistacionární magnetické pole odstraníme z naší situace úplně.

Dále zavedeme kvazistacionární elektrické pole $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_0 \cos(\Omega t + \delta)$, kde Ω je úhlová frekvence oscilujícího pole. Rovnice

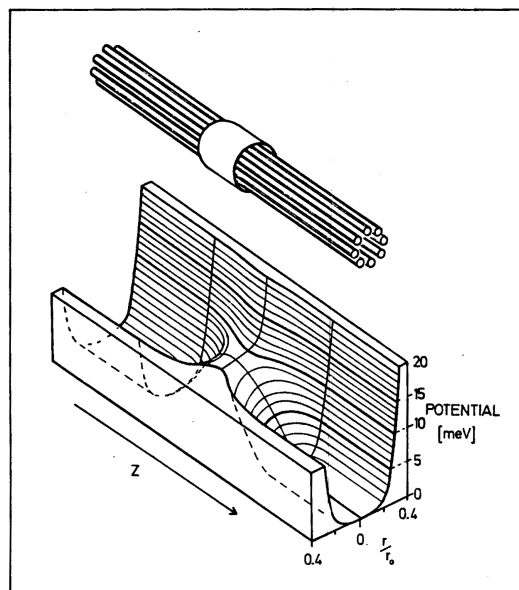
$$m\ddot{\mathbf{r}} = q \cdot (\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_0 \cos(\Omega t + \delta)) \quad (3.40)$$

pak udává pohyb částice v takovémto prostředí.

Amplituda kmitavého pohybu nabitě částice v homogenním kvazistacionárním poli nechť je

$$a = \frac{qE_0}{m\Omega^2}. \quad (3.41)$$

Předpokládáme-li, že se elektrické pole mění v prostoru plynule a že jeho frekvence je natolik velká, že amplituda pohybu částice (3.41) zůstává malá v po-



Obrázek 3.7: Perspektivní pohled na část oktopólové pasti a efektivní potenciál tvořený válcovými elektrodami a prstencovou elektrodou se stejnosměrným napětím. Převzato z Gerlich (1992).

rovnání se zakřivením nehomogenního pole, můžeme vyjádřit pohyb částice jako součet driftu nehomogenním polem a rychlé oscilace v kvazistacionárním poli:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}_0(t) + \mathbf{R}_1(t), \quad (3.42)$$

kde

$$\mathbf{R}_1(t) = -\mathbf{a}(t) \cos(\Omega t). \quad (3.43)$$

Za předpokladu, že prostorová změna \mathbf{E}_0 je malá, vyjádříme $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ rozvojem kolem \mathbf{R}_0 :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0 - \mathbf{a} \cos \Omega t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) - (\mathbf{a} \cdot \nabla) \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos \Omega t + \dots \quad (3.44)$$

Z malé časové změny \mathbf{a} i \mathbf{R}_0 dále vyplývá, že $\dot{\mathbf{a}} \ll \Omega \mathbf{a}$ a $\ddot{\mathbf{R}}_0 \ll \Omega \dot{\mathbf{R}}_0$. Dosazením tohoto rozvoje do rovnice (3.40) dostaneme

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0 + m\Omega^2 \mathbf{a}(t) \cos \Omega t = q\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos \Omega t - q[\mathbf{a}(t) \cdot \nabla] \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos^2 \Omega t. \quad (3.45)$$

Za předpokladu, že amplituda \mathbf{a} se mění hlavně pohybem po \mathbf{R}_0 , můžeme nahradit $\mathbf{a}(t)$ vyjádřením $\mathbf{a}(\mathbf{R}_0)$ použitím (3.41). Členy s $\cos \Omega t$ lze pak v (3.45) navzájem odečíst.

Po dalších úpravách (3.45) a vystředováním členů s $\cos^2 \Omega t$ v čase dostaneme pohybovou rovnici pro neoscilativní pohyb:

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0 = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \nabla \mathbf{E}_0^2. \quad (3.46)$$

Tato síla (*field gradient force*, Gerlich (1992)), získaná tzv. *adiabatickou aproximací*, tedy nezávisí na polaritě náboje. Částice jsou směřovány do oblastí se slabším polem.

Zavedeme-li si navíc elektrostatický potenciál od statického pole $\mathbf{E}_s = -\nabla \Phi_s$, podle (3.40), lze formulovat pohybovou rovnici jako

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \nabla \mathbf{E}_0^2 - q\nabla \Phi_s, \quad (3.47)$$

z čehož již lze vyzorovat mechanický, tzv. *efektivní potenciál*:

$$V^*(\mathbf{R}_0) = \frac{q^2}{4m\Omega^2} \mathbf{E}_0^2 + q\Phi_s. \quad (3.48)$$

Pohybová rovnice pro plynulý driftový pohyb tak nabývá zcela jednoduché podoby

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0 = -\nabla V^*(\mathbf{R}_0). \quad (3.49)$$

Vyřešením (3.49) pro \mathbf{R}_0 a použitím (3.43) a (3.41) získáme předpis pro superponovaný sinusoidální pohyb v proměnlivém poli

$$\mathbf{R}_1(t) = -q\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0)/m\Omega^2 \cos \Omega t. \quad (3.50)$$

3.4.2.2 Podmínky stability

Zintegrujeme-li (3.49) jednou, získáme

$$\frac{1}{2}m\dot{\mathbf{R}}_0^2 + \frac{q\mathbf{E}_0^2}{4m\Omega^2} + q\Phi_s = E_m, \quad (3.51)$$

kde E_m je konstanta. Navíc lze ukázat, že střední hodnota v čase

$$\left\langle \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{R}}_1^2 \right\rangle = \frac{q\mathbf{E}_0^2}{4m\Omega^2}. \quad (3.52)$$

Můžeme tak učinit závěr, že pohyb v nehomogenním poli sestává z neustálé výměny mezi třemi různými energiemi: elektrostatického pole, oscilace a driftového pohybu.

Toto tvrzení však platí za splnění všech předpokladů, které jsme si v adiabatické aproximaci položili: neskokové plynulé změny pole, $\dot{a} \ll \Omega a$ a $\dot{\mathbf{R}}_0 \ll \Omega \mathbf{R}_0$. Tyto nároky splníme, budeme-li požadovat, aby během celého cyklu oscilace, tj. na cestě po dráze $2|a|$, změna pole byla menší než pole samo, tj.

$$|2(\mathbf{a} \cdot \nabla)\mathbf{E}_0| < |\mathbf{E}_0|. \quad (3.53)$$

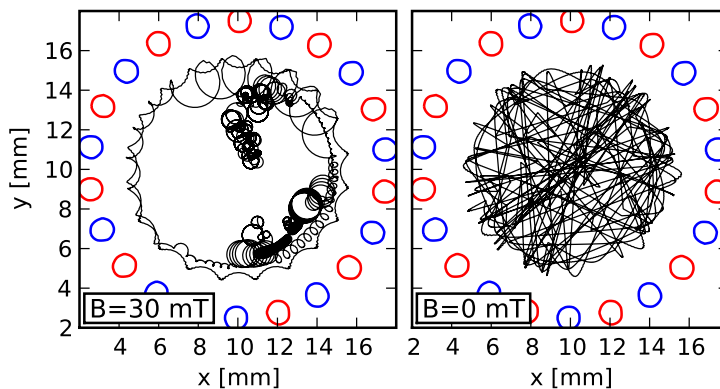
Míru splnění této podmínky vyjádříme *parametrem adiabaticity* (Gerlich, 1992)

$$\eta = |2(\mathbf{a}\nabla)\mathbf{E}_0|/|\mathbf{E}_0| = 2q|\nabla\mathbf{E}_0|/m\Omega^2. \quad (3.54)$$

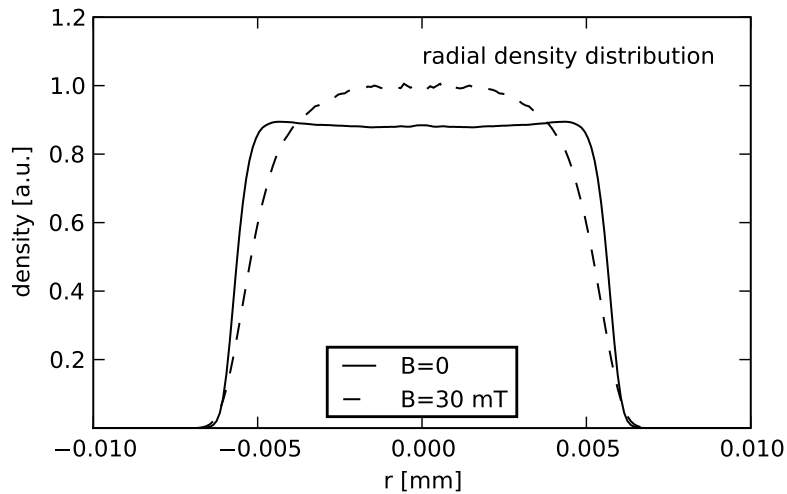
Heuristicky bylo zjištěno, že pro praktické aplikace jsou nejvhodnější hodnoty $\eta \leq 0,3$. Rigorózně matematické odůvodnění tohoto požadavku nebylo dosud vypracováno, byly však provedeny numerické výpočty (viz Gerlich, 1992) poměru změny rychlosti k velikosti rychlosti ($\Delta v/v$) s různými konfiguracemi (q, m, Ω) v multipólových pastech (obr. 3.7). Z nich vyplývá, že při hodnotách $\eta < 0,3$ neexistují žádné *nestability* měnící skokově rychlost částice.

Nové počítačové simulace (Asvany – Schlemmer, 2009) multipólových pastí kromě nutnosti zachování adiabatických podmínek zdůrazňují i jiné aspekty. Ukazují, že výška axiální potenciálové bariéry může mít vliv na kinetickou teplotu zachycených částic a rovněž na jejich prostorové rozdělení. Je-li totiž statická axiální potenciálová bariéra příliš vysoká, zachycené ionty jsou tlačeny blíže k elektrodám. Sama pozice blízko elektrod může kromě častějšího úniku iontů z pasti způsobit pro experiment nežádoucí ohřev iontů (viz 3.4.4.2).

Dalším přístupem (Roučka et al., 2009), jak zajistit stabilitu trajektorií částic, je přiložení axiálního magnetického pole. Tento přístup však naráží na problém, že kvůli magnetickému poli se částice hůře odrážejí od stěny efektivního potenciálu (trajektorie viz v obr. 3.8, radiální rozložení částic v obr. 3.9), což zase může způsobovat ohřívání, jak bylo zmíněno v předchozím odstavci.



Obrázek 3.8: Trajektorie iontu v 22pólové pasti s axiálním magnetickým polem. Převzato z Roučka et al. (2009).



Obrázek 3.9: Radiální prostorové rozložení iontů v 22pólové pasti s axiálním magnetickým polem. Vzato z Roučka et al. (2009)

3.4.2.3 *Stabilita*

zmíněná v souvislosti s hledáním vhodných hodnot koeficientu adiabaticity by měla být pro experimentální účely dobře definována. Pro dynamicky se měnící systém však formulace stability není triviální. Matematický popis pomocí definic podle Lagrange – omezení pohybu na oblast fázového prostoru – či Liapunova – zkoumání chování systému po malém vychýlení z rovnováhy – je možný provést jen pro několik málo jednoduchých případů.

Z praktického hlediska znamená stabilita to, že částice neuteče z multipólové pasti ani při driftovém, ani při oscilačním pohybu. Takže budeme chtít, aby efektivní potenciál blízko elektrod byl vyšší než maximální energie částice, což se dá formulovat modifikováním (3.51):

$$qE_0(\mathbf{r}_m)^2/4m\Omega^2 + q\Phi_s(\mathbf{r}_m) > E_m, \quad (3.55)$$

kde \mathbf{r}_m je poloha s nejmenší přípustitelnou vzdáleností od elektrody, kde ještě nedojde ke srážce s elektrodou při oscilačním pohybu.

3.4.2.4 *Multipól*

Dvourozměrný (tj. kolmý na osu multipólu) potenciál ideálního multipólu s $2n$ elektrodami lze za použití polárních souřadnic a redukované souřadnice vzdálenosti od osy $\hat{r} = r/r_0$ vyjádřit jako

$$\Phi(r, \phi) = \Phi_0 \hat{r}^n \cos n\phi, \quad (3.56)$$

kde $\Phi(r = r_0, \phi) = \Phi_0 \cos n\phi$ a $\Phi(r = 0, \phi) = 0$. Intenzita elektrického pole je gradientem potenciálu.

K určení efektivního potenciálu potřebujeme znát amplitudu oscilujícího elektrického pole tvořeného multipólem a gradient této veličiny (Gerlich, 1992). Uvažujme-li, že $\Phi_0 = U_0 - V_0 \cos \Omega t$, pak

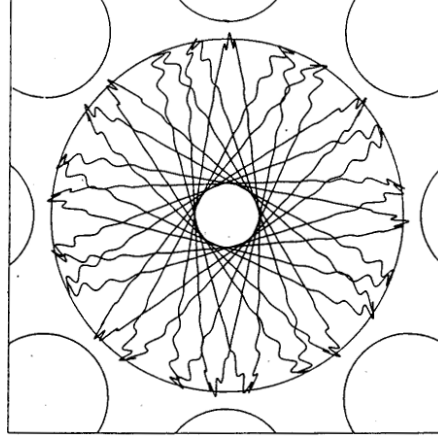
$$|E_0| = \frac{V_0}{r_0} n \hat{r}^{n-1}. \quad (3.57)$$

Přidáme-li nyní do (3.48) statický potenciál multipólu $qU_0 \hat{r}^n \cos n\phi$ a (3.57),

$$V^* = \frac{n^2}{4} \frac{q^2}{m\Omega^2} \frac{V_0^2}{r_0^2} \hat{r}^{2n-2} + qU_0 \hat{r}^n \cos n\phi, \quad (3.58)$$

takže energetická bilance (3.51) dostane tvar

$$E_m = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{R}}_0^2 + V^*(\mathbf{R}_0) \quad (3.59)$$



Obrázek 3.10: Typická trajektorie iontu v oktopólu získaná numerickou integrací pro $\eta = 0,3$. Na ose je patrné zachování momentu hybnosti. Převzato z Gerlich (1992)

a adiabaticita (Gerlich, 1992)

$$\eta = 2n(n-1) \frac{qV_0}{m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{n-2}. \quad (3.60)$$

Mějme nyní $\eta < 0,3$, což podle nás znamená stabilní podmínky a zkoumejme pohyb částice v multipólové pasti v rovině kolmé na její osu. Zjistíme, že částice se pohybuje jako na obr. 3.10. Kružnice na obrázku vyznačuje místa, kde $1/2m\dot{\mathbf{R}}_0^2 = 0$. Je patrné, že ztráta kinetické energie driftového pohybu je kompenzována oscilačním pohybem. „Díra“ na ose je důsledkem zachování momentu hybnosti částice. Je tedy možné prohlásit, že ve vysokofrekvenční aproximaci lze interakci nabitě částice s radiofrekvenčním polem popsat jako centrální sílu.

Při absenci statického pole U_0 tedy existuje integrál pohybu zvaný moment hybnosti \mathbf{L} a celková kinetická energie sestává z radiální a centrifugální složky

$$\frac{1}{2}m\dot{\mathbf{R}}_0^2 = \frac{1}{2}m\dot{R}_{0r}^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{2mR_{0r}^2}. \quad (3.61)$$

Složky vektoru v radiálním směru jsou označeny indexem r .

Zavedeme-li *charakteristickou energii*, což je kinetická energie iontu kroužícího ve fázi s radiofrekvenčním polem na poloměru r_0 ,

$$\epsilon = \frac{1}{2n^2}m\Omega^2 r_0^2, \quad (3.62)$$

(3.58) přejde na

$$V^* = \frac{1}{8} \frac{(qV_0^2)}{\epsilon} \hat{r}^{2n-2} + qU_0 \hat{r}^n \cos n\phi \quad (3.63)$$

a

$$\eta = \frac{n-1}{n} \frac{qV_0}{\epsilon} \hat{r}^{n-2}. \quad (3.64)$$

Pro adiabatickou aproximaci musí být energie iontu daleko menší než ϵ .

3.4.2.5 Provozní podmínky

závisí obecně na parametrech n , r_0 , Ω , V_0 , m a E_m . Trajektorie musí ležet uvnitř pasti, tudíž maximální hodnota redukované radiální souřadnice \hat{r}_m by měla být menší než 1. Kvůli oscilačním pohybům částice je však vhodné (Gerlich, 1992), aby

$$\hat{r}_m < 0,8,$$

a tedy

$$\eta(\hat{r}_m = 0,8) < 0,3. \quad (3.65)$$

Uvážíme-li, že v bodě obratu částice u elektrody je radiální složka rychlosti $\dot{\mathbf{R}}_0$ z (3.61) nulová, centrifugální složka klesá s druhou mocninou vzdálenosti od centra a že většina částic začíná svůj pohyb v blízkosti centra, takže moment hybnosti L je nulový, pak maximální pohybová energie

$$E_m = \frac{1}{8} \frac{(qV_0^2)}{\epsilon} \hat{r}_m^{2n-2}. \quad (3.66)$$

Charakteristická energie pak může být popsána třemi parametry \hat{r}_m , E_m a η_m :

$$qV_0 = 8 \frac{n-1}{n} \frac{E_m}{\eta \hat{r}_m^n}, \quad (3.67)$$

takže

$$\epsilon = 8 \frac{(n-1)^2}{(n\eta \hat{r}_m)^2} E_m. \quad (3.68)$$

V jednotkách eV, atomová hmotnostní konstanta (amu), cm a MHz můžeme (3.62) přepsat do podoby (Gerlich, 2008a)

$$\epsilon = 1,036 \frac{1}{2n^2} m\Omega^2 r_0^2. \quad (3.69)$$

3.4.3 Past Penningova

využívá statického magnetického a prostorově nehomogenního statického elektrického pole, které je v principu tvořeno třemi elektrodami v podobě rotačních hyperboloidů: dvě postranní vytvářejí potenciálovou stěnu proti úniku nabitých částic z pasti, třetí – prostřední – produkuje lokální potenciálové minimum. Pro zachycení částic se záporným nábojem tedy potřebujeme mít dvě postranní elektrody na záporném potenciálu, prostřední na potenciálu kladném. Shlukem negativních částic uprostřed pasti vzniká prostorový náboj, který vytváří potenciálové minimum pro částice kladně nabitě.

Difúzi částic ke stěnám se zabraňuje polem statickým magnetickým, vytvářeným například permanentními magnety, doplněným elektrostatickým z elektrod. Statické magnetické pole nutí nabitě částice obíhat po kružnici o poloměru

$$r = \frac{\sqrt{2mk_B T}}{qB_0}, \quad (3.70)$$

kde m a q jsou hmotnost a náboj částice, T její kinetická teplota. Tvar elektrostatického potenciálu závisí na tvaru použitých elektrod; každopádně je nutné, aby působil na částice tak, aby mezi vnějšími elektrodami uvnitř pasti oscillovaly. V ideální konfiguraci s hyperboloidními elektrodami působí výsledné pole na nabitě částice tak, že se pohybují – při projekci na plochu kolmou na osu pasti – po epitrochoidách. Nicméně i v ostatních konfiguracích můžeme pozorovat tři různé pohyby částic (viz obr. 3.11) se svými charakteristickými frekvencemi: magnetronový (frekvence ν_m) – kolem osy pasti, cyklotronový (ν_c) – v podobě epicyklů, oscilační (ν_T) – od jedné elektrody k druhé. Každá z frekvencí je nezávislá na poloze částice v pasti.

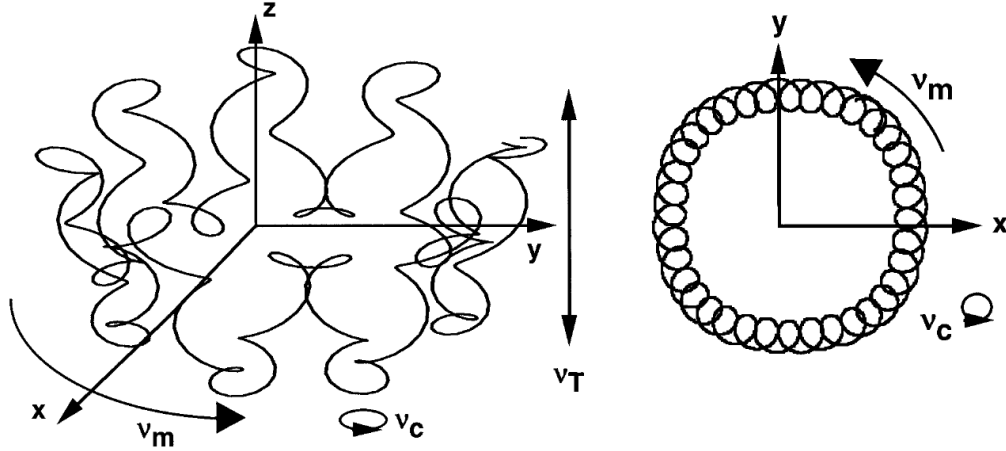
3.4.4 Chlazení iontů

3.4.4.1 Chlazení srážkami s chladicím plynem

je schopno snížit nejen teplotní translační, ale také teploty vnitřních stavů. Nevýhodou je, že složitější ionty (klastery), mohou srážkami s molekulami plynu disociovat.

Nejčastěji se při pokusech s iontovými pastmi používá He, normální, či para- H_2 o koncentracích od 10^7 až 10^{16}cm^{-3} , nebo pomalé paprsky H.

V ideálním případě zachycené ionty nabudou po čase stejné teploty jako chladicí plyn, jenž je zchlazen na teplotu stěn pasti T . Většinou tomu tak není, a tak translační teploty iontů T_1 a chladicího plynu T_2 se i v rovnovážném stavu liší. V tomto případě distribuční funkce relativní rychlosti g sice vypadá jako (Gerlich,



Obrázek 3.11: Pohyby částice v Penningově pasti. Frekvence: magnetronová ν_m – kolem osy pasti, cyklotronová ν_c – v podobě epicyklů, oscilační ν_T – od jedné elektrody k druhé. Převzato z Marshall et al. (1998).

2008b)

$$f(g) = f_M(g; \mu, T) = (4\pi)^{1/2} (\mu/2kT)^{3/2} g^2 \exp\left(-\frac{\mu}{2kT} g^2\right), \quad (3.71)$$

kde μ je redukovaná hmotnost, ale kolizní teplota T , která rovněž určuje teplotu vnitřních stavů iontů, zde nabývá podoby

$$T = \frac{m_1 T_2 + m_2 T_1}{m_1 + m_2}, \quad (3.72)$$

kde m_1 je hmotnost iontu a m_2 hmotnost molekuly chladicího plynu.

Zjednodušíme-li si proces chlazení na výměnu kinetické energie mezi dvěma tuhými částicemi při elastické srážce, pro rychlost v_1 iontu po srážce s chladicí neutrální molekulou o rychlosti u_2 (vše v laboratorní vztažné soustavě) dostaneme

$$v_1 = \frac{u_1(m_1 - m_2) + 2m_2 u_2}{m_1 + m_2}, \quad (3.73)$$

kde m_1 , resp. m_2 , je hmotnost iontu, resp. neutrální molekuly, a u_1 rychlost iontu před srážkou. Víme-li, že pro střední rychlosti částic v plynu s Maxwellovým rychlostním rozdělením platí

$$v \sim \sqrt{\frac{T}{m}}, \quad (3.74)$$

pak pro poměr rozdílů mezi kinetickými teplotami iontového plynu a chladicího plynu po a před srážkou většiny částic dostaneme

$$\xi = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_0} = \frac{T_0 \left(2 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} m_2 \sqrt{\frac{T_2}{T_0}} - m_2 + m_1 \right)^2}{(m_2 + m_1)^2 (T_0 - T_2)} - \frac{T_2}{T_0 - T_2}, \quad (3.75)$$

kde T_0 je teplota iontového plynu před srážkami iontů s molekulami chladicího plynu, T_2 teplota chladicího plynu. $\Delta T_1 = T_1 - T_2$, kde T_1 je teplota iontů po srážce, a $\Delta T_0 = T_0 - T_2$.

Pro ilustraci vypočítáme ξ pro ionty Ar^+ , CH^+ a elektrony o počáteční teplotě 300 K při použití 10kelvinového helia jako chladicího plynu:

	m_1 [amu]	ξ
e^-	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,99
CH^+	13	0,47
Ar^+	40	0,88.

3.4.4.2 Nežádoucí ohřev iontů

může být způsoben několika faktory. K zahřívání v radiofrekvenční pasti může např. dojít při srážkách s chladicím plynem během intenzivní výměny kinetické energie s efektivním polem v blízkosti elektrod. (Vývoj translační energie během odrazu od tzv. *radiofrekvenční stěny* je zobrazen na 3.12.)

Dalším důvodem jsou deviace efektivního potenciálu od ideální podoby, především v důsledku nepravidelnosti tvaru elektrod či usazení nečistot na nich. Ionty pak mohou být zataženy trvale do oblastí s vysokou frekvenční změnou pole (dále jen *vysokofrekvenční oblast*) a tam ohřívány.

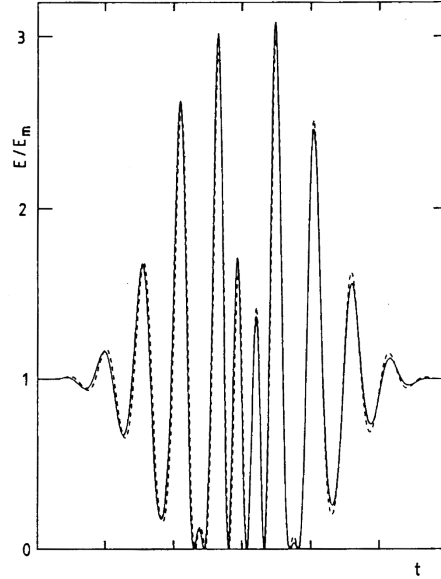
Při nedodržení provozních podmínek z 3.4.2.1 dochází k přenášení energie radiofrekvenčního pole na ionty.

3.4.5 Detekce nabitých částic

Hmotnostní analýza se často provádí pomocí **kvadrupólového hmotnostního spektrometru**. Z hlediska odstavců sepsaných výše je přitom kvadrupól pouze jiným použitím lineární multipólové pasti, konkrétně se dvěma páry elektrod.

Princip lze popsat tzv. *Mathieuho rovnicí*. V praxi se její řešení znázorňuje *diagramem stability* (a,q) (obr. 3.13), kde

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega_0^2}, \quad (3.76)$$



Obrázek 3.12: Kinetická energie iontu během odrazu od stěny efektivního potenciálu. Převzato z Gerlich (1992).

$$q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega_0^2}, \quad (3.77)$$

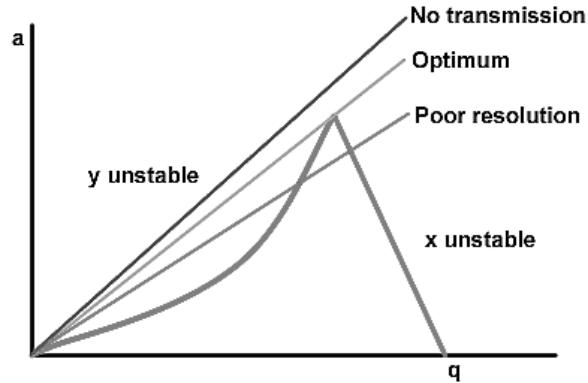
máme-li na každém páru elektrod napětí $U' = U + V \cos \omega_0 t$ a e je náboj zachycované částice, r_0 poloměr „pole“ (prostoru uvnitř pasti). Je zřejmé, že

$$\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V}, \quad (3.78)$$

což je směrnice pracovní přímky. Všechny ionty, které svou hmotností spadají do oblasti vymezené křivkami diagramu stability a pracovní přímkou, mají stabilní trajektorii uvnitř kvadrupólu a projdou jím až k detekčnímu zařízení vybavenému scintilátorem a fotonásobičem. Hmotnost takovýchto iontů je menší než

$$m_C = \frac{eV^2}{\omega^2 r_0^2 U^2}. \quad (3.79)$$

Dalyho detektor je zařízení na detekci iontů. Sestává z masivní elektrody a scintilátoru. Mezi tyto dvě části je přivedeno vysoké napětí (zhruba -20000 V). Ionty jsou urychleny na elektrodu a nárazem je vyprodukováno množství sekundárních elektronů, které pak dopadají na scintilátor, z něž je signál zesílen foto-



Obrázek 3.13: Diagram stability (a, q) s pracovní přímkou s různými směrnici pracovní přímkou

násobičem. Výhodou zařízení je, že fotonásobič může být umístěn vně odčerpané komory.

Analýza kinetické energie Abychom mohli pomocí jakéhokoliv energetického analyzátoru (např. *surface barrier detector* (Larsson – Orel, 2008)) analyzovat kinetickou energii iontů, musíme všechny ionty učinit porovnatelnými, tj. usměrnit jejich pohyb. To lze provést pomocí „obráceného“ magnetického zrcadla.

Mějme nehomogenní magnetické pole, jak je znázorněno na obrázku 3.6. Nabíť částice má ve směru osy takového pole kinetickou energii, která je rovna rozdílu celkové kinetické energie W a energie magnetického pole s indukcí B působící na ni:

$$\frac{mv_{\parallel}^2}{2} = W - \mu B, \quad (3.80)$$

kde $\mu = mv_{\perp}^2/2B$ je magnetický moment částice vykonávající gyrační pohyb v magnetickém poli a \parallel a \perp označují složky vektorů rovnoběžné či kolmé k ose magnetického pole, která je totožná s osou pasti. W a μ jsou konstantní.

Při přechodu z oblasti se silnějším magnetickým polem do oblasti s polem slabším pak podle (3.80) kinetická energie částice ve směru osy narůstá, tj. je redukována kolmá složka pohybu.

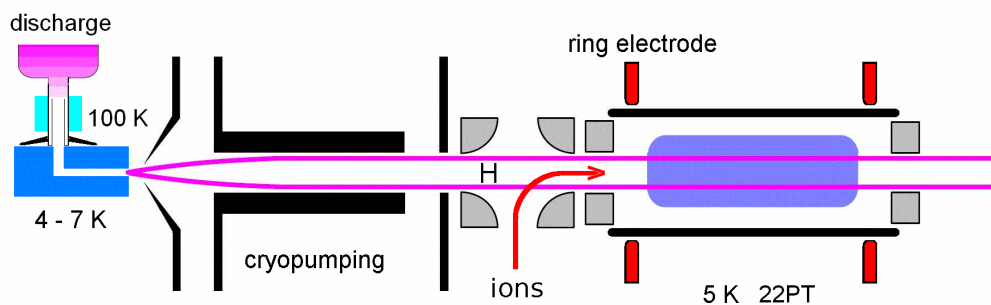
Tímto způsobem lze pohyb lehkých iontů a elektronů upravit pro energetickou analýzu (Roučka et al., 2009).

Kapitola 4

Aparatura AB22PT

Aparatura *AB-22PT* (*Atomic Beam 22-Pole Trap*) je kombinací lineární multipólové pasti a zdrojů molekul (nebo atomů) a iontů. Slouží ke zkoumání reakcí iontů s molekulami (atomy).

Aparatura sestává ze zdroje neutrálních molekul, v této práci hlavně H a H₂, kryosorpčního válce, kvadrupólového vychylovače svazku iontů, zdroje iontů, multipólové pasti a zařízení detekujících ionty vzešlé z reakcí uvnitř pasti (hmotnostní filtr a Dalyho detektor).

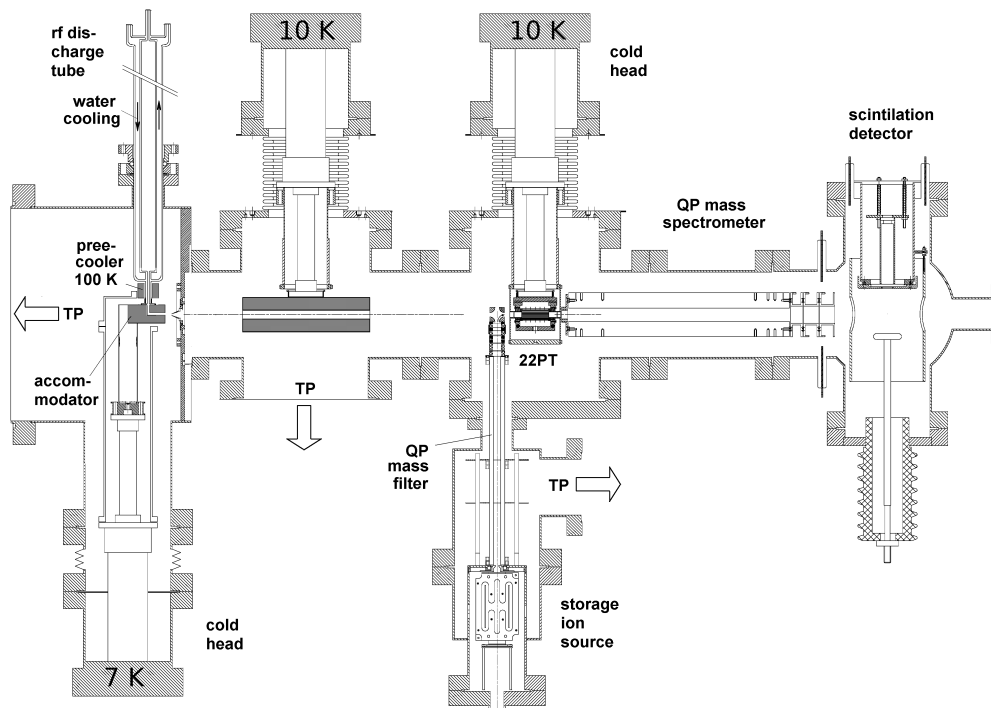


Obrázek 4.1: Schema aparatury AB-22PT (bez detekční části)

Schema aparatury znázorňuje obr. 4.1. Ve výbojové trubici (zcela vlevo) dochází podle potřeby k disociaci H₂. Takto vzniklé atomy H (nebo nedisociované H₂) jsou chlazené až na 7 K v *akomodátoru*, zahnuté měděné trubici, umístěné na *chladicí hlavě*. Dále se musí svazek neutrálních molekul fokusovat. Děje se tak buď pomocí hexapólového magnetu (na základě principu stejného jako ve Stern-Gerlachově experimentu), nebo adsorpcí rozbíhajících se paprsků na chlazeném válci, jak je tomu na obr. 4.2. Clonami mohou být vybrány molekuly o vhodné

rychlosti (anglicky *time-of-flight selection*). Před multipólovou past je umístěn vychylovací kvadrupól se statickým potenciálem, který navádí ionty do reakčního prostoru, kde jsou částice zchlazeny chladicím plynem (heliem, chlazeným v podstatě pastí připevněnou na chladicí hlavě) na požadovanou teplotu a kde dochází k reakci vybraných molekul s ionty. Ionty vzešlé z reakcí jsou analyzovány hmotnostním spektrometrem.

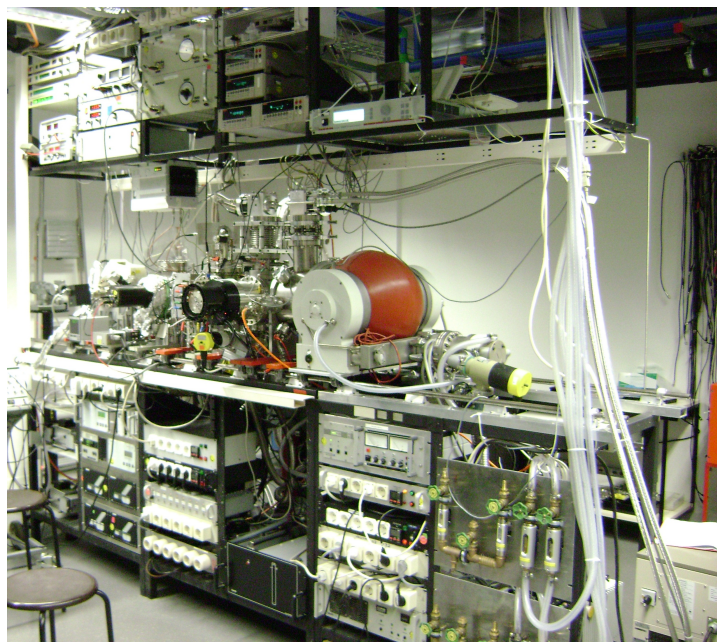
Celkový pohled na aparaturu s elektronikou je na obr. 4.3.



Obrázek 4.2: Aparatura AB-22PT s kryosorpčním válcem. Zde vykreslena bez komory zvané „beam catcher“ (viz text). U chladicích hlav jsou uvedeny teploty, jichž dosahují.

4.1 Vakuový systém

Aparatura je rozdělena do pěti diferenciálně čerpaných částí. V první je umístěna výbojová trubice s chladicím náhubkem (*akomodátorem*), kde se vytváří a chladí atomární vodík. Chlazení je prováděno heliovou chladicí hlavou (obr. 4.4), která kryosorpčí přispívá ke kvalitě vakua. O čerpání prostoru se však hlavně starají dvě turbomolekulární vývěvy o čerpacích rychlostech 2200 ls^{-1} (druhý stupeň)



Obrázek 4.3: Fotografie aparatury AB-22PT s řídicí elektronikou

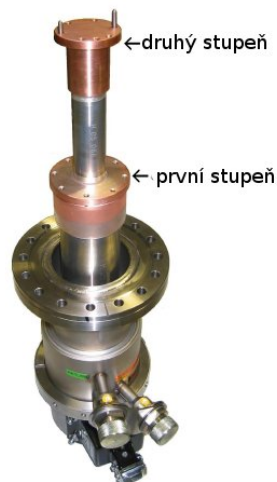
a 230 ls^{-1} (první stupeň). Od ostatních komor je tato oddělena otevíratelnou přepážkou. Typický provozní tlak je řádově 10^{-6} mbar.

Vedle je připojena komora s kryosorpčním válcem – chladičí hlavou chlazenou měděnou trubicí s vnitřní stěnou potaženou teflonem – na kterém jsou adsorbovány rozbíhající se paprsky vodíku. Je čerpána turbomolekulární vývěvou, z níž je plyn čerpán pomocí tzv. vývěvy *drag*, kompaktní turbomolekulární vývěvy. Typický provozní tlak je řádově 10^{-7} mbar.

Následuje komora s pastí, která je umístěna rovněž na chladičí hlavě. Do této komory jsou přivedeny skrze stěny reaktanty v podobě plynu z referenčních válcových nádob (balónů). Mezní tlak je řádově 10^{-8} mbar. Provozní tlaky se liší podle koncentrace reaktantů uvnitř.

Další zvlášť čerpanou komorou je komora s detekčními zařízeními – hmotovými spektrometry (provozní tlak 10^{-8} mbar). Na konec je umístěna komora pracovně nazývaná *beam catcher*, která dotváří gradient tlaku celou aparaturou. Typický provozní tlak je řádově 10^{-9} mbar.

Na jednotlivých komorách je tlak monitorován pomocí ionizačních a Piraniho vakuometrů. Provoz turbomolekulárních vývěv a elektromagnetických ventilů dělicích první stupeň vývěv od druhého je jistěn údaji z vakuometrů na komorách, takže vzroste-li náhodou tlak v komorách do té míry, že jej nebudou moci turbo-



Obrázek 4.4: Dvoustupňová chladičí hlava s uzavřeným oběhem helia

molekulární vývěvy čerpat, ventily se uzavřou a turbomolekulární vývěvy zastaví. Podrobnější obraz o aparatuře lze získat z obr. 4.5, kde je vakuové schéma.

4.2 Zdroj iontů

je vlastně kombinací radiofrekvenční iontové pasti a zdroje elektronů. Molekuly jsou drženy v prostoru, který je vymezen osmi na sobě naskládanými molybdenovými deskami, jež od sebe oddělují rubínové kuličky. Desky jsou střídavě zapojeny na protikladné póly generátoru vysokofrekvenčního napětí. Na horní a spodní strany je přiloženo statické napětí, aby produkty neunikaly ze zdroje, a je v nich otvor pro paprsek elektronů, jež jsou přiváděny zvenčí. V záchytném prostoru tak dochází k ionizaci molekul. Ionty jsou drženy v proměnlivém potenciálovém poli, dokud se neustálí jejich teplota na teplotě okolního prostoru. Na výstupu z pasti jsou umístěny elektrody s aperturou, na něž je dle potřeby přiváděno kladné (zadržení iontů) nebo záporné (extrakce iontů) napětí.

Před výstup iontů ze zdroje je umístěna čtveřice válcových elektrod (viz obr. 4.8), která funguje buď jako nástroj pro navádění iontů do pasti (pokud je na elektrody přiloženo pouze střídavé napětí), nebo jako hmotnostní filtr (pokud je na elektrody přiloženo také stejnosměrné napětí). Princip takového kvadrupólového hmotnostního filtru je obecně znám a byl popsán v odd. 3.4.5.

Jelikož je zdroj s naváděcím systémem umístěn kolmo na osu pasti, svazek iontů je nutné nějakým způsobem ohnout. To se provádí kvadrupólovým vychy-

lovačem. Celý systém elektrod zdroje s naváděcím systémem je schematicky znázorněn a popsán na obrázcích 4.7 (zdroj) a 4.8 (systém pro navádění iontů do pasti).

4.3 Lineární 22pólová past

Princip pasti byl podrobně popsán v oddílu 3.4.2. V popisované aparatuře je na válcové elektrody v pasti přivedeno střídavé pole o frekvenci 18 MHz.

Past je chlazená chladicí hlavou až na 10 K. Chladicí plyn, který vyplňuje prostor uvnitř pasti, je na téže teplotě jako past. Srážkami s chladicím plynem se chladí ionty přítomné uvnitř pasti. Proces chlazení byl popsán v sekci 3.4.4.1.

Past lze provozovat v několika režimech přísunu reaktantů a chladicího plynu:

1. chladicí plyn i neutrální reaktant jsou trvale přítomny;
2. chladicí plyn trvale přítomen, neutrální reaktanty doplňovány v podobě svazku;
3. chladicí plyn je přidáván do pasti v pulzech přes *piezoelektrický ventil* a neutrální reaktanty jsou dodávány v podobě svazku.

První způsob je technicky nejjednodušší, ale má nevýhodu, že ionty reagují i v blízkosti elektrod, čímž dochází ke zvětšení míry nežádoucího ohřevu iontů (ve smyslu kinetické teploty, viz odd. 3.4.4.2). K deformaci efektivního pole pasti, která rovněž k ohřevu iontů přispívá, dochází namrazováním reaktantů na elektrody (pokud jsou použity reaktanty, které při nastavené teplotě pasti kondenzují).

Druhý vyjmenovaný režim řeší tento problém jenom částečně. Jednou z výhod popisované aparatury totiž je, že pomocí clon lze ze svazku neutrálních částic (jehož zdroj je popsán v sekci 4.5.1) vybrat jenom ty molekuly a atomy, jež mají požadovanou kinetickou energii. Dosáhneme-li stavu, kdy kinetická energie částic ve svazku je menší než kinetická energie chladicího plynu, může chladicí plyn kinetickou teplotu neutrálních částic naopak zvyšovat. Proto popisovaná konfigurace může být použita jenom v případech, kdy kinetická teplota neutrálních částic ve svazku je větší než teplota chladicího plynu.

Třetí režim je technicky nejnáročnější: vyžaduje použití piezoelektrického ventilu, který je schopen do komory s pastí vpustit v krátkých pulzech chladicí plyn v množství ekvivalentním tlaku řádově 10^{-8} mbar. Výhodou je však skutečnost, že chladicí plyn vychladí ionty na nízkou teplotu, aniž na svazek neutrální působí vůbec nebo jen krátkodobě. Svazek neutrálních částic tedy není ohříván, a chlazení iontů paprskem samým (jak bylo zmíněno v předchozím odstavci) je umožněno.

Umístění uzavíracích elektrod je zaneseno do schématu 4.10.

Teplota chladicí hlavy je měřena pomocí silikonových diod. Její znalost je důležitá nejen kvůli určení teploty reaktantů, ale také kvůli určení koncentrace chladicího plynu (v režimech 1. a 2. také neutrálních reaktantů) uvnitř pasti (nikoliv komory). Mějme následující modelovou situaci: past je udržována na teplotě T_{22PT} a vnější prostor je vyplněn chladicím plynem, který však není chladicí hlavou chlazen, a tak má teplotu T přibližně rovnu teplotě stěn komory, typicky pokojovou. Toky částic z okolí do pasti (j_2) a z pasti do okolí (j_1) musí být stejné, tj.

$$j_1 = \frac{1}{4}n_{22PT}\langle v_{22PT} \rangle = \frac{1}{4}n\langle v \rangle = j_2; \quad n = \frac{p}{k_B T}, \quad (4.1)$$

přičemž obecně pro střední hodnotu rychlosti molekul plynu platí

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (4.2)$$

V předchozích dvou rovnicích jsou n koncentrace, p tlak měřený vakuometrem u stěny komory, T teplota, m hmotnost molekuly tvořící tlak; indexy 22PT značí hodnoty uvnitř pasti. Dostaneme tedy

$$n_{22PT} = \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{T}{T_{22PT}}}. \quad (4.3)$$

Topení instalované na chladicí hlavě ji umožňuje zahřívat na libovolnou teplotu nepřekračující 50°C.

4.4 Detekce iontů

Ionty vzniklé v pasti jsou analyzovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem a detekovány Dalyho detektorem (viz sekci 3.4.5). Kvadrupólový hmotnostní filtr je umístěn přímo za výstupem z pasti. Vhodnou volbou parametrů (viz oddíl 3.4.5) lze měnit jeho rozlišení. Je však nutné dávat pozor na diskriminaci iontů těžších hmotností a zeslabení signálu od nich, které je právě na rozlišení závislé. Obecně lze říci, že čím menší rozlišení je nastaveno a čím těžší ionty jsou měřeny, tím více je signál od detekovaných iontů nižší. Při nevhodné volbě parametru tak může zeslabení signálu od hmoty 40 amu oproti hmotě 2 amu být až stonásobné. Před každým měřením je proto nutné parametry hmotnostního spektrometru nastavit tak, aby bylo možné vzniklé ionty od sebe odlišit, ale aby byl stále signál od detekovaných iontů dostatečně silný.

4.5 Zdroj neutrálních částic

4.5.1 Zdroj atomárního vodíku

K produkci atomárního vodíku se používá radiofrekvenčního výboje v H_2 . Disociací H_2 ve výboji lze docílit až 95procentního poměru n_H k celkové koncentraci plynů ve výbojové trubici ($n_H/(n_{H_2} + n_H) = 0,95$, Borodi (2008)). Výbojová trubice je zhotovena z pyrexu, vnitřní průměr má 19 mm a dlouhá je 330 mm. Výboj je udržován radiofrekvenčním polem o výkonu řádově desítek wattů při frekvenci 27,12 MHz v koaxiální rezonanční dutině. Ta sestává z měděného válce obepínajícího výbojovou trubici a 17závitové šroubovice (detaily viz Macalpine – Schildknecht (1959)). Výbojová trubice je chlazena proudem vody.

Tok plynu výbojovou trubicí je korigován jehlovým ventilem. Použitý vodík má čistotu 99,999% (podíl koncentrace vodíku k celkové koncentraci). Plyn z výboje je veden otvorem v měděném bloku umístěném na chladičí hlavě (tuto část nazýváme *akomodátorem*). Otvor je uvnitř měděného bloku lomen do tvaru písmene L, takže přímý průlet vodíkových atomů a molekul bez srážky se stěnami akomodátoru je vyloučen. Výměnou tepla se stěnami akomodátoru se H a H_2 chladí na teplotu akomodátoru. Akomodátorem prošlé částice jsou efuzivně vpuštěny do sousední komory, která je oddělena odstranitelnou clonou.

Podíl počtu atomů H k počtu molekul H_2 se průchodem akomodátorem může měnit hlavně asociací atomárních vodíků v molekulu H_2 na stěnách akomodátoru (viz 3.1.1 a Jackson – Persson (1992); Molinari (2001); Vankan et al. (2005)).

4.5.2 Generátor para-vodíku

V rámci této práce byl navržen a sestaven generátor para-vodíku. Je koncipován tak, aby mohl být nejen součástí aparatury *AB-22PT*, ale také další experimentálních aparatur.

4.5.2.1 Princip a metoda konverze orto- H_2 na para- H_2

Způsob konverze orto- H_2 na para- H_2 je znám již přes půl století. Principy jsou však známy méně. V roce 1933 uveřejnil E. P. Wigner v *Zeitschrift für Physikalische Chemie* první teorii o vlivu paramagnetických molekul na přechod para-orto u vodíku. Roku 1953 pak byla v práci Harrison – McDowell (1955) publikována první teorie popisující případ, kdy magnetické dipóly jsou přítomny v podobě molekul tvořících povrch pevné látky a vodík je na něj adsorbován. Ani tento popis není považován za dostatečný, a tak v dnešní době máme několik vylepšujících teorií (Ilisca, 1970; Yucel, 1989; Ishii – Sugano, 1984).

Jako nejlepší (nejúčinnější) katalyzátor se jeví Fe_2O_3 (Svadlenak – Scott, 1957; Bing, 2006). V generátoru je umístěn do konverzní komory (dále jako konvertor), která je udržována na teplotě 20 K. Tlak vodíku uvnitř konvertoru činí přibližně 1 bar, což je hodnota tenze par H_2 při dané teplotě. Při teplotě 20 K lze získat až 99,8% podílu vodíku ve stavu para k celkovému množství H_2 . Charakteristická doba konverze závisí na poměru celkové plochy zrn katalyzátoru k objemu, který katalyzátor v komoře zabírá (viz Svadlenak – Scott, 1957); při použití běžně komerčně dostupných zrn trvá konverze nejdéle řádově sekundy. Po této době se ventil u výstupu z konvertoru otevře a produkt uskladní ve speciální láhvi s vnitřní stěnou potaženou teflonem, aby přírodní rekonverze z para- na orto-vodík za pokojové teploty byla co nejvíce eliminována, konkrétně až na 1,7% týden⁻¹ (Tom et al., 2009). Výstupní cesta para-vodíku musí být prostá jakýchkoliv katalytických látek, proto je ideální mít například trubice a ventily zhotoveny z nemagnetické oceli.

4.5.2.2 Vakuový systém a jiné technické detaily

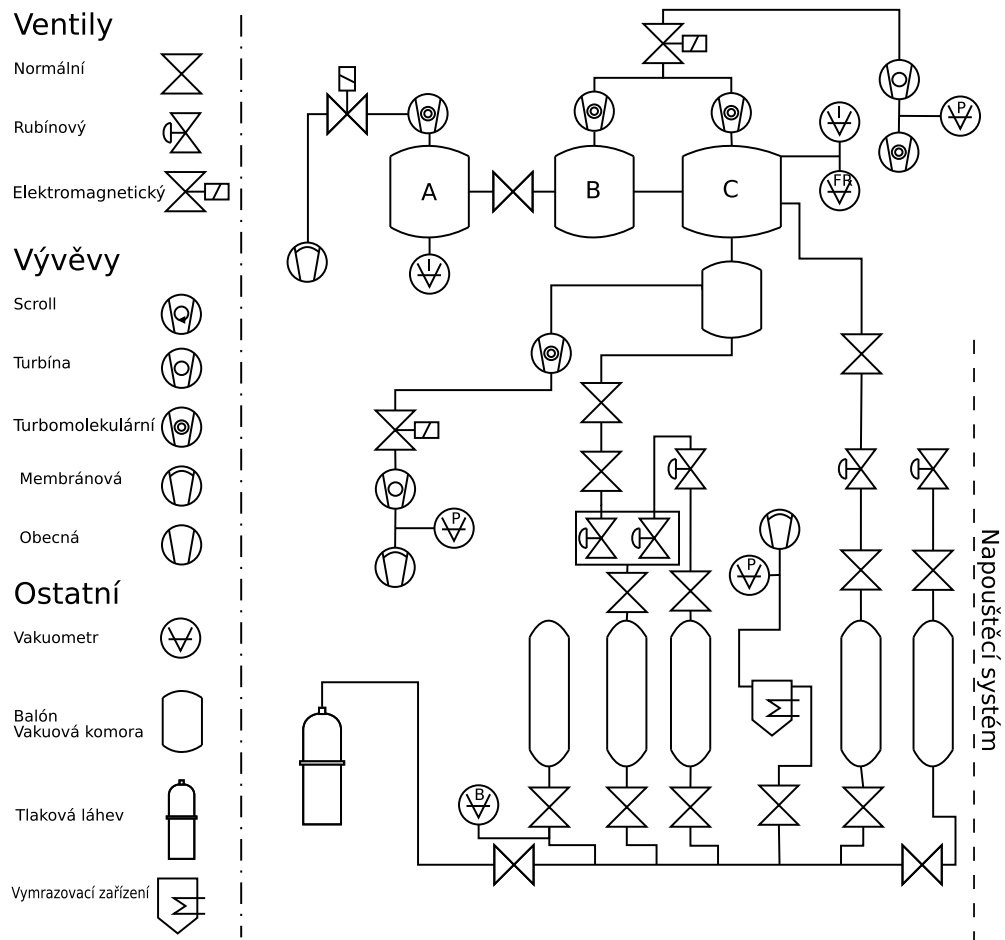
Vakuový systém je na obr. 4.11. Čerpány jsou dvě oblasti: trubice, jimiž je veden vodík, a komora, ve které je umístěn konvertor na chladicí hlavě (v dalším textu slovo „komora“ značí výhradně tuto komoru). Tlak v komoře je nutné udržovat dostatečně nízký ze dvou důvodů: aby se zbytečně mnoho plynu nenamrazovalo na chladicí hlavu a tím se nesnižoval chladicí výkon, a kvůli tepelné izolaci, tzn. aby molekuly plynu nepřenášely teplo ze stěn na konvertor. Za účelem izolace konvertoru od tepelného záření je na druhý stupeň chladicí hlavy připevněn kryt. Konvertor umístěný na chladicí hlavě lze vidět na obr. 4.12.

Trubice, kudy je veden vodík, musí být, jak již bylo zmíněno v sekci 4.5.2.1, prosty jakýchkoliv nečistot, které by mohly způsobit zpětnou konverzi para-vodíku. Plyny z trubic pro vodík a z ostatních částí aparatury by se tedy během čerpání neměly mísit v prostorech vyhrazených pro čistý vodík. Vakuový systém byl navržen tak, aby tento požadavek splňoval.

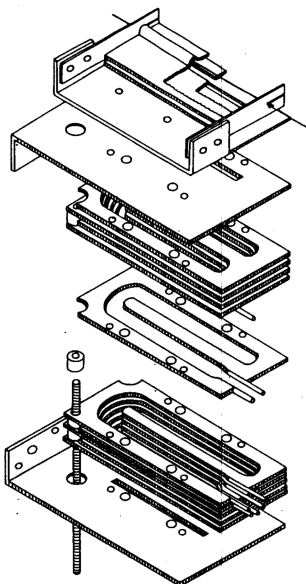
V zájmu zabránění úniku katalyzátoru do trubic odvádějících vyprodukovaný para-vodík jsou na výstup i vstup vodíku konverzní komůrky umístěny dvojice filtrů (sít). V porovnání s jinými technickými řešeními (Bing, 2006; Tom et al., 2009) je tak konverzní prostor od odváděcích trubic značně oddělen.

Tenze par vodíku při 10 K činí přibližně 10 mbar, při teplotě 20 K 1000 mbar. Rozdíl poměrů $p\text{-H}_2$ k celkovému množství vodíku při těchto teplotách je minimální, a proto budeme generátor para-vodíku provozovat při vyšší teplotě, která nám umožňuje vyprodukovat více $p\text{-H}_2$. Chladicí hlava chladí pouze na konstantní teplotu 10 K, takže je nutné ji zahřívat. K tomuto účelu je použito keramické topení o výkonu 50 W. Teplota se snímá pomocí silikonové diody a jako záložní teploměr je použit tranzistor. Kvůli tepelné vodivosti je konvertor zhotoven z mědi.

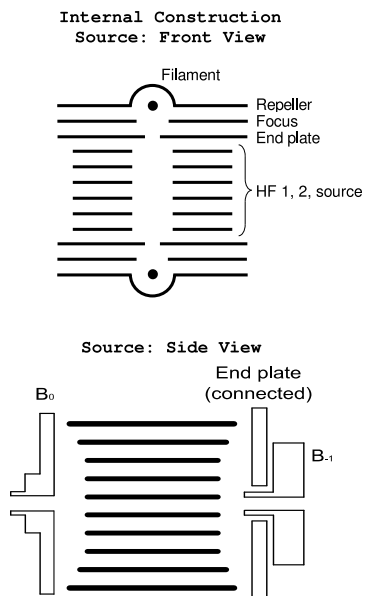
Prototyp generátoru para-vodíku (obr. 4.12 a obr. 4.13) prochází nyní provozními zkouškami. Byl vyzkoušen proces chlazení pomocí chladicí hlavy a zaznamenán její čerpací účinek (obr. 4.14).



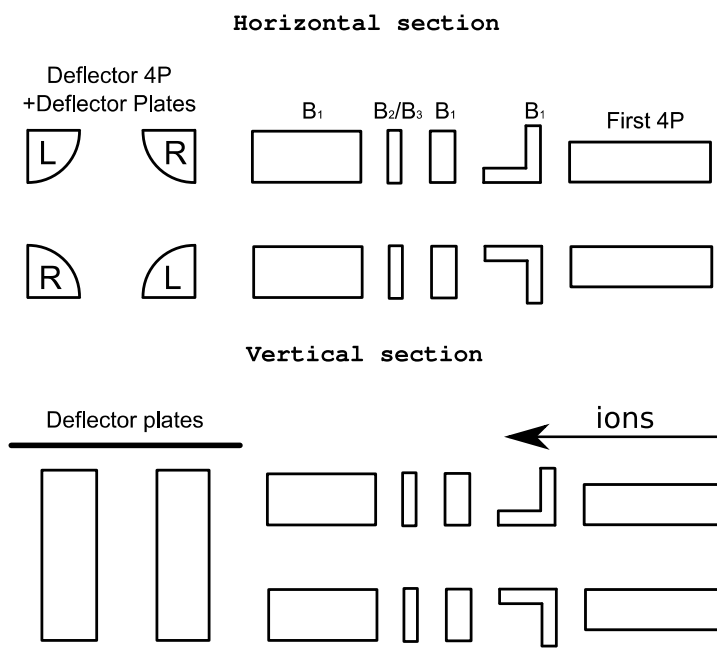
Obrázek 4.5: Vakuové schéma aparatury v konfiguraci bez zdroje atomárního vodíku. A: komora zvaná *beam catcher*, B: komora s hmotnostním spektrometrem, C: komora s pastí. Větší část schématu zabírá napouštěcí systém pro reaktanty a chladičí plyn (helium).



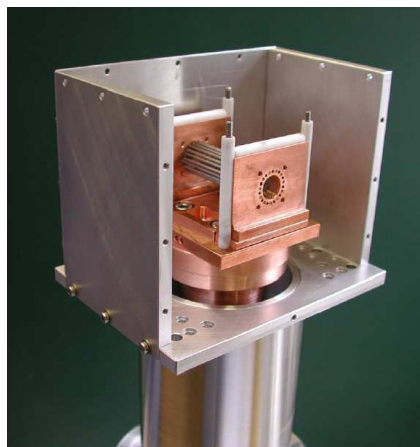
Obrázek 4.6: Zdroj iontů. Převzato z Gerlich (1992).



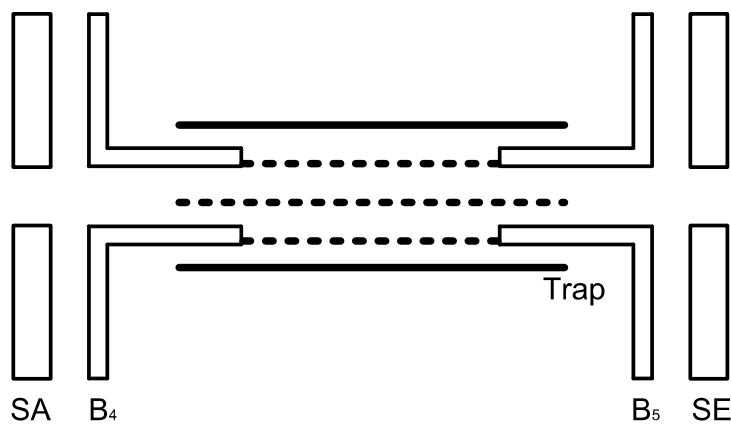
Obrázek 4.7: Schéma elektrod ve zdroji iontů. Nahoře: pohled ze směru paprsku, dole: pohled z boku. B_0 je elektroda na výstupu iontů, B_1 na zadní stěně.



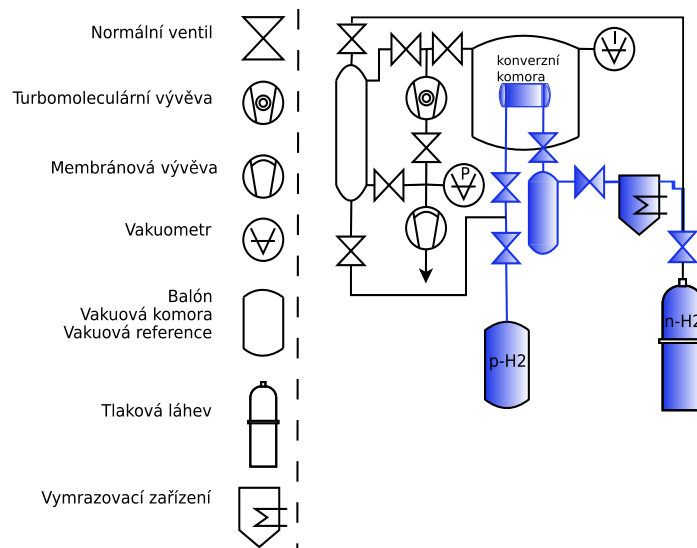
Obrázek 4.8: Schéma elektrod naváděcího systému pro ionty. Nahoře: horizontální řez, dole: vertikální řez. Zprava: *First 4P* – kvadrupól umístěný u výstupu ze zdroje iontů sloužící k navádění iontů (při absenci statického potenciálu na elektrodách) nebo k filtraci (je-li přiloženo kromě střídavého také statické napětí); série elektrod B_1 až B_3 usměrňuje paprsek iontů do pasti nebo jej naopak odklání; *Deflector 4P* – kvadrupólový vychylovač na odklánění proudu iontů do iontové pasti; *Deflector plates* – desky, na něž je přiloženo statické napětí, jimiž je svazek iontů vychylován ve vertikálním směru. Svazek iontů směřuje na obr. zprava doleva.



Obrázek 4.9: Fotografie 22pólové pasti připevněné na chladicí hlavě



Obrázek 4.10: Schéma elektrod 22pólové pasti. *SE* – clonící elektroda na vstupu iontů se statickým potenciálem; *SA* – clonící elektroda na výstupu se statickým potenciálem; *B₄* a *B₅* – elektrody vytvářející potenciálovou bariéru. Plnou a přerušovanou čarou jsou naznačeny elektrody 22pólové pasti.



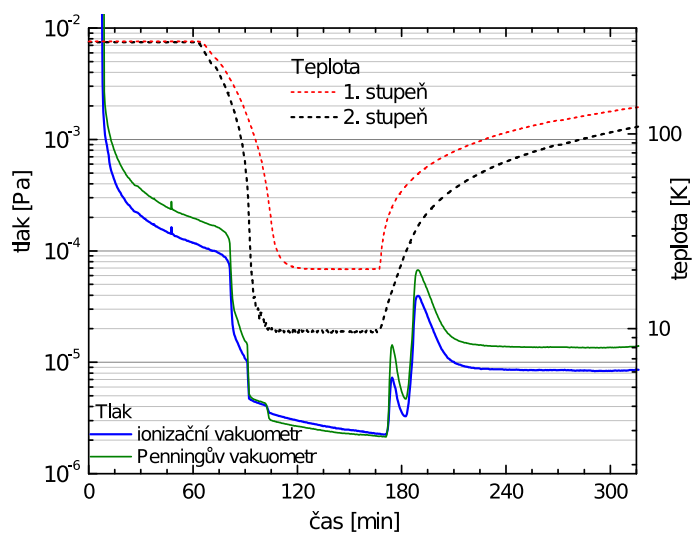
Obrázek 4.11: Vakuové schéma generátoru para-vodíku. Modře je označena trasa vodíku určeného ke konverzi.



Obrázek 4.12: Fotografie generátoru para-vodíku: konverzní komora s chladicí hlavou a vakuový systém. Komora obklopující konvertor a kryt chladicí hlavy jsou pro účely fotografie odstraněny.



Obrázek 4.13: Celková fotografie generátoru para-vodíku. Jsou zde vidět ionizační a Piraniho vakuometry. Vyprodukovaný para-vodík lze uskladnit v láhvi s poteflonovanou vnitřní stěnou.



Obrázek 4.14: Proces chlazení chladicí hlavou. Na obrázku je vidět rychlý pokles tlaku v komoře zapříčiněný kondenzací dusíku na chladicí hlavu. Po 165 minutách byla chladicí hlava vypnuta. Lokální maxima v průběhu tlaku jsou způsobena odpařováním vodíku a dusíku.

Kapitola 5

Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou prezentovány výsledky prvních měření na aparatuře *AB-22PT*. Experimenty byly uskutečněny převážně pro ověření funkčnosti nově zprovozněvané aparatury. Bylo rovněž uskutečněno první měření za účelem studia reakce $\text{CH}^+ + \text{H}/\text{H}_2$.

5.1 Metoda vyhodnocení chemické kinetiky

V této práci se prakticky výlučně setkáváme s reakcemi typu



Chceme-li matematicky získat průběh koncentrace chemické látky v čase, musíme znát rychlostní koeficient reakce k . Pak můžeme formulovat vztah pro časový vývoj např. molekuly A:

$$\frac{dn_{\text{A}^+}}{dt} = -kn_{\text{A}^+}n_{\text{B}}. \quad (5.2)$$

Řešením této diferenciální rovnice dostaneme (za podmínky, že $n_{\text{B}} \gg n_{\text{A}}$)

$$n_{\text{A}} = n_{\text{A}0} \exp(-kn_{\text{B}}t). \quad (5.3)$$

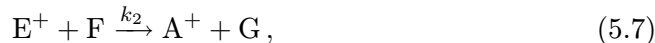
Pro další molekuly v rovnici (5.1) získáme stejným způsobem

$$\frac{dn_{\text{B}}}{dt} = -kn_{\text{A}^+}n_{\text{B}}, \quad (5.4)$$

$$\frac{dn_{\text{C}^+}}{dt} = kn_{\text{A}^+}n_{\text{B}}, \quad (5.5)$$

$$\frac{dn_{\text{D}}}{dt} = kn_{\text{A}^+}n_{\text{B}}. \quad (5.6)$$

V pasti se odehrává většinou více než jedna reakce. Přidáním dalších reakcí do řešené soustavy chemických rovnic dostaneme soustavu diferenciálních rovnic. Takže například, přidáme-li další reakci



dostaneme pro koncentraci iontu A^+

$$\frac{dn_{\text{A}^+}}{dt} = -kn_{\text{A}^+}n_{\text{B}} + k_2n_{\text{E}^+}n_{\text{F}}. \quad (5.8)$$

Jestliže po určitém čase v důsledku dalších reakcí se koncentrace iontu E^+ stane zanedbatelnou, řešení (5.8) přejde na (5.3) (zase za předpokladu $n_{\text{B}} \gg n_{\text{A}}$). Pak lze k získat jednoduše proložení exponenciály naměřenými hodnotami.

Občas se stává, že tomu tak není: chemické reakce jsou navzájem tak provázané, že předchozím způsobem není prakticky možné zjistit rychlostní koeficient k . Pak je nutné rychlostní koeficienty jednotlivých reakcí (k_i , $i = 1, 2, 3, \dots$) určit na základě kvalifikovaného odhadu a vyřešit soustavu diferenciálních rovnic numericky. Konstanty k_i by se pak musely opakovaně určovat tak dlouho, až se řešení (zde nazývané „model“) bude shodovat s experimentem.

Proto byl napsán program, který minimalizuje rozdíl mezi modelem a experimentálními hodnotami

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{n}_0) = \sum_{j=1}^m \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \varrho_i \frac{(n_j(t_i) - n_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{n}_0, t_i))^2}{n_j(t_i)^2 + \epsilon}, \quad (5.9)$$

kde m je počet druhů molekul, p počet naměřených bodů, ϱ váha experimentálních dat, ϵ libovolně malá konstanta, \mathbf{n} vektor naměřených koncentrací pro molekulu s indexem j a \mathbf{n}^* vektor vypočtených koncentrací pro molekulu s indexem j , tj. vektor řešení diferenciálních rovnic pro časy vykonaných měření (\mathbf{n}_0 je vektor počátečních koncentrací pro tuto soustavu). Jelikož numerické řešení je diskrétní, je jej nutné vyčíslit pro časy experimentálních bodů t_i :

$$n_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{n}_0, t_i) = \text{interp}_j(N_j(\mathbf{k}, \mathbf{n}_0), t_i), \quad (5.10)$$

kde \mathbf{N} je vektor řešení soustavy diferenciálních rovnic a *interp* je interpolační funkce.

Funkci (5.9) parametru o dimenzi $\dim \mathbf{k} + m$ lze minimalizovat např. Nelder-Meadovou simplexovou metodou (Press et al., 1992).

Sama tvorba soustavy diferenciálních rovnic z rovnic chemických je velice pracná, a tak byl použit zlepšený parser z práce Hejduk (2007).

5.2 Reakce $\text{Ar}^+ + \text{H}_2$

Experiment byl uskutečněn v konfiguraci, v níž je komora s pastí (a tedy i past) napuštěna neutrálním reaktantem H_2 a chladicím plynem He a v níž jsou ionty do pasti vstřelovány. Zdroj iontů (popsaný v odd. 4.2) byl naplněn Ar a elektro-novým bombardováním vytvořeny ionty Ar^+ . Teplota pasti $T_{22\text{PT}} = 10$ K. Byly zaznamenávány počty výskytu iontů Ar^+ , ArH^+ , H_2^+ , H_3^+ a H_2D^+ .

Při následujících koncentracích H_2 a He v pasti byla zkoumána reakce $\text{Ar}^+ + \text{H}_2$:

n_{H_2} (cm^{-3})	n_{He} (cm^{-3})	graf
$3,4 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{13}$	5.1
$1,5 \cdot 10^{12}$	$9,4 \cdot 10^{12}$	5.2
$1,5 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	5.3.

Ze zmíněných grafů lze pozorovat závislost doby růstu celkového počtu zachycených iontů na koncentraci chladicího plynu (He). Tento jev lze vysvětlit tak, že ionty Ar^+ při vstupu do pasti mají vysokou kinetickou energii a utíkají z pasti ještě před tím, než jsou detekovány detektorem. Čím četnější jsou srážky s heliem, tím rychleji se ionty termalizují na teplotu pasti. Srovnat nárůst celkového počtu iontů ze všech tří měření je možné v obr. 5.4. Z téhož grafu vidíme, že signál od Ar^+ klesá při koncentracích $n_{\text{He}} < 9,4 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ již v době, kdy celkový počet iontů ještě narůstá. To znamená, že Ar^+ reaguje ještě při vysoké kinetické teplotě. Proto jsou data naměřená při těchto koncentracích chladicího plynu nevhodná ke studiu chemické kinetiky při teplotě 10 K.

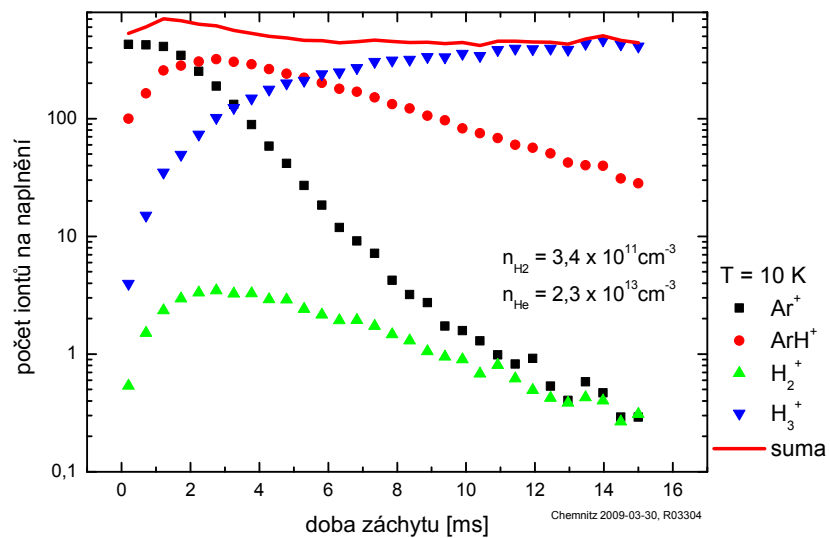
Hodnoty z grafu 5.1 byly srovnány s modelem chemické kinetiky. Pro tyto účely byly uvažovány reakce z tabulky 5.1. Z modelu vyšle rychlosti reakcí jsou vypsaný tamtéž. Srovnání modelu a naměřených hodnot viz v obr. 5.5.

V seznamu zjištěných rychlostních koeficientů vidíme, že reakce

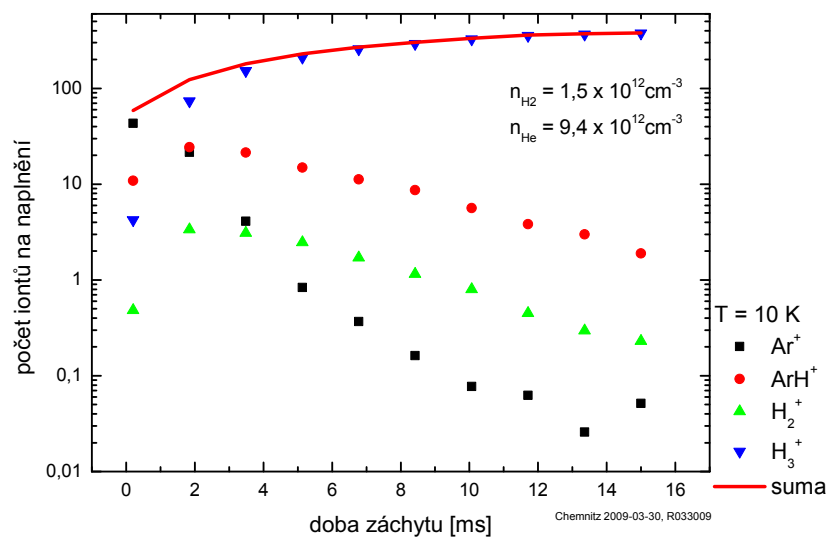


je v porovnání s výsledkem získaným při teplotě 80 K na aparatuře typu *SIFT* rychlejší. To by mohlo znamenat, že velká část Ar^+ zreaguje s H_2 při vysoké kinetické energii, tj. ve stavu, kdy ještě není dostatečně zchlazena srážkami s chladicím plynem. Kvůli vysoké kinetické energii Ar^+ postupně z pasti uniká – my pak pozorujeme jeho úbytek, jako by se jednalo o úbytek v důsledku reakcí.

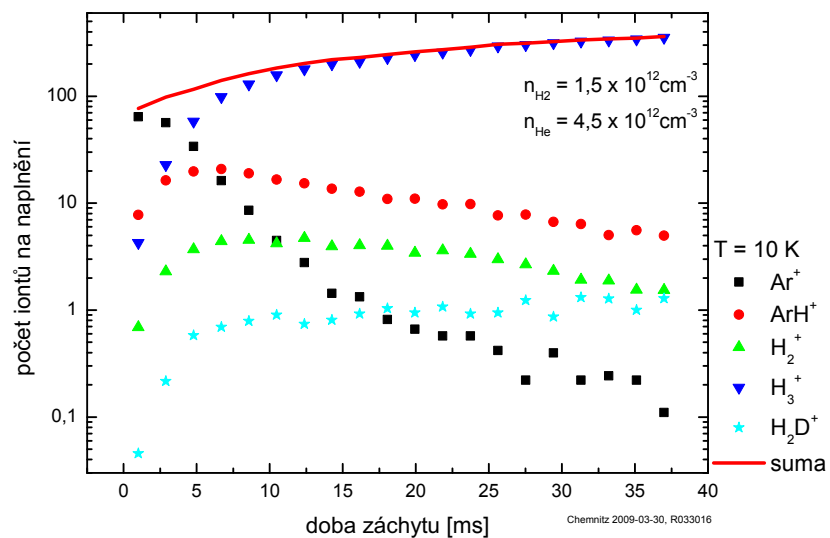
Ukazuje se tedy, že by bylo vhodné, kdyby bylo v pasti více chladicího plynu He a molekuly H_2 dodávány v podobě svazku do již vychlazeného plynu Ar^+ . Je otázkou, zda by nepomohlo přiložit napětí s vyšší amplitudou na elektrody pasti, a tak zdvihnout potenciálovou bariéru a zabránit úniku částic.



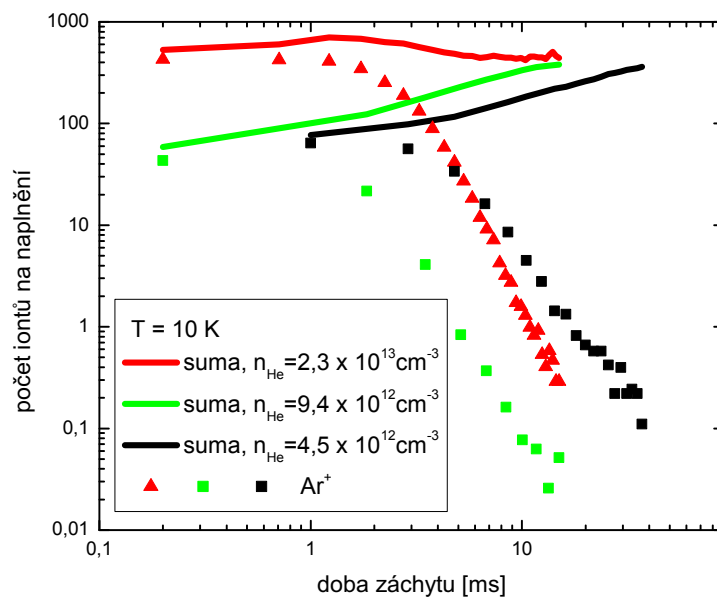
Obrázek 5.1: Časový vývoj výskytu jednotlivých iontů při koncentraci helia $2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$



Obrázek 5.2: Časový vývoj výskytu jednotlivých iontů při koncentraci helia $9,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$



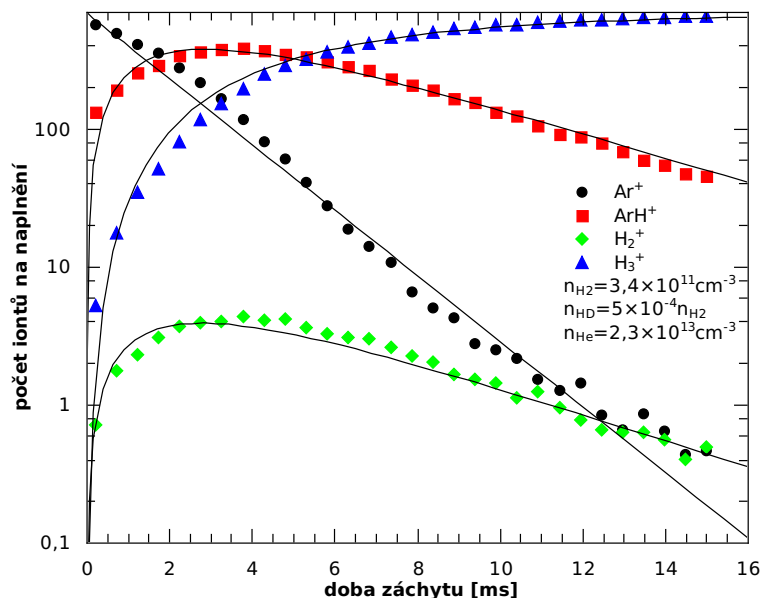
Obrázek 5.3: Časový vývoj výskytu jednotlivých iontů při koncentraci helia $4,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$



Obrázek 5.4: Časový vývoj výskytu iontů Ar^+ zachycených v pasti při různých koncentracích helia

reakce	$k_{\text{model}} (10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	$k(T) (10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, \text{K})$
$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	16	$8,0(300)^D$
$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Ar}$	0,2	$6,7(80), \text{SIFT}$ $1,0(300)^D$ $0,5(80), \text{SIFT}$
$\text{Ar}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{D}$	3,0	$3,2(80), \text{SIFT}$
$\text{Ar}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{ArD}^+ + \text{H}$	4,4	$3,1(80), \text{SIFT}$
$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	6,0	$9,5(80), \text{SIFT}$ $6,0(300), \text{SFDT}$
$\text{ArH}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{H}_2\text{D}^+ + \text{Ar}$	9,3	$9,8(80), \text{SIFT}$ $8,6(300), \text{SIFT}$
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	6,5	$17(11), \text{PIT}$

Tabulka 5.1: Reakce uvažované v modelu a jejich rychlostní koeficienty. Jsou zde také uvedeny hodnoty z Anicich (2003) pro různé teploty. Zakomponovány byly také reakce s HD, jehož je v přírodní směsi přítomno z 0,05%. Tyto reakce nejsou tudíž zanedbatelné a ovlivňují počty iontů ArH^+ a Ar^+ . Hodnoty $k(T)$ jsou zde uvedeny pro srovnání a pocházejí ze seznamu Anicich (2003) (zkratky původního experimentu jsou uvedeny u hodnot). Šedě jsou označeny reakce, které nebyly experimentem zkoumány, ale zahrnuty do modelu. D: vzato z Dotan – Lindinger (1982).



Obrázek 5.5: Časový vývoj výskytu jednotlivých zachycených iontů a srovnání s modelem

5.3 Reakce $\text{CH}^+ + \text{H}_2$

5.3.1 Příprava paprsku CH^+

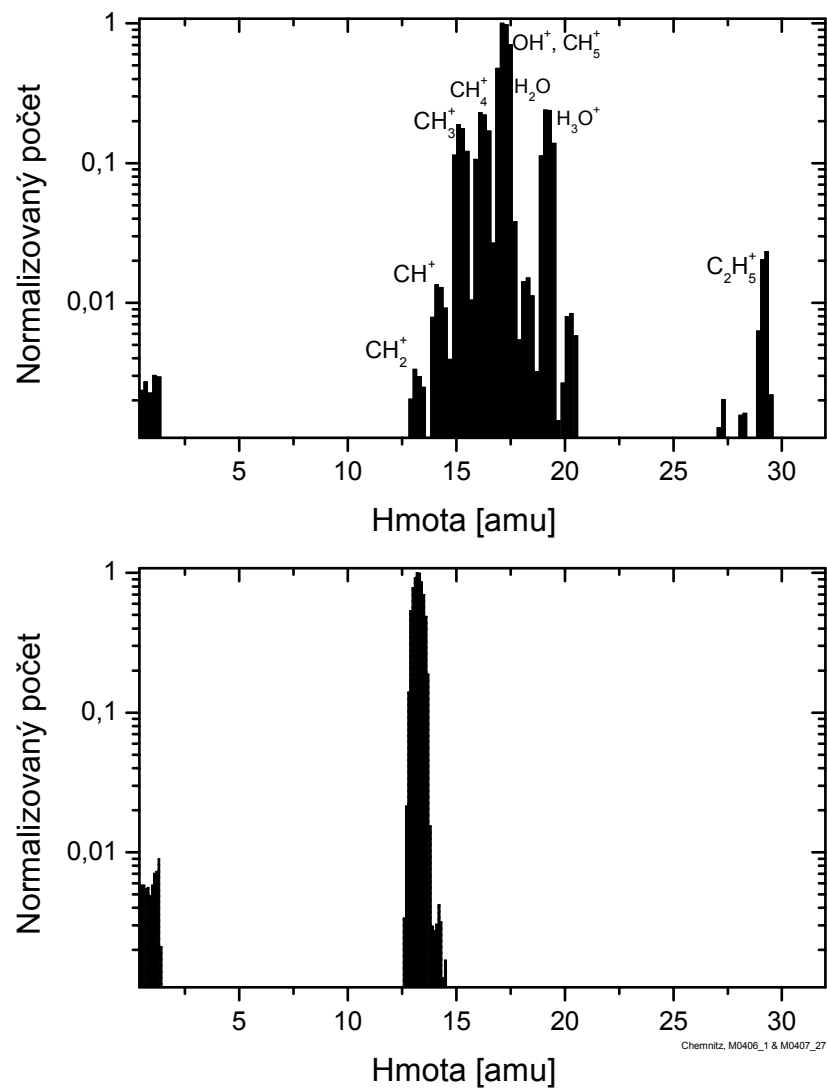
Tento experiment byl proveden ve stejném režimu jako předchozí. Zdroj iontů byl napuštěn plynem CH_4 o tlaku $2,3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Elektronovým bombardováním (energie elektronů $\approx 30\text{eV}$) byly vytvořeny ionty CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_5^+ aj. Naměřené hmotnostní spektrum je zobrazeno v obr. 5.6 nahoře. Pomocí kvadrupolového filtru byly extrahovány převážně molekuly CH^+ (viz obr. 5.6 dole).

5.3.2 Studium chemické kinetiky

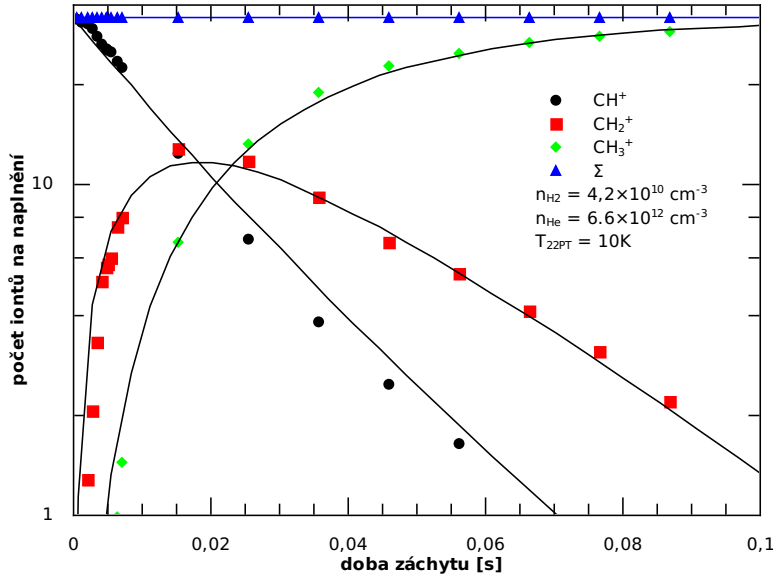
Při koncentraci vodíku $n_{\text{H}_2} = 4,2 \cdot 10^{10}\text{cm}^{-3}$ a helia $n_{\text{He}} = 6,6 \cdot 10^{12}\text{cm}^{-3}$ v pasti byl naměřen průběh reakcí ve směsi těchto plynů a iontů CH^+ – viz obr. 5.7.

Naměřené hodnoty byly srovnány s modelem z tabulky 5.2. Rychlostní konstanty získané proložení modelů experimentálními hodnotami jsou uvedeny tamtéž. Modelové průběhy koncentrací jsou vykresleny v grafu 5.7.

V této práci naměřená rychlost první reakce z tabulky 5.2 je blízko Langevinově hodnotě $1,6 \cdot 10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ a dá se tedy usuzovat, že CH^+ se podařilo efektivně



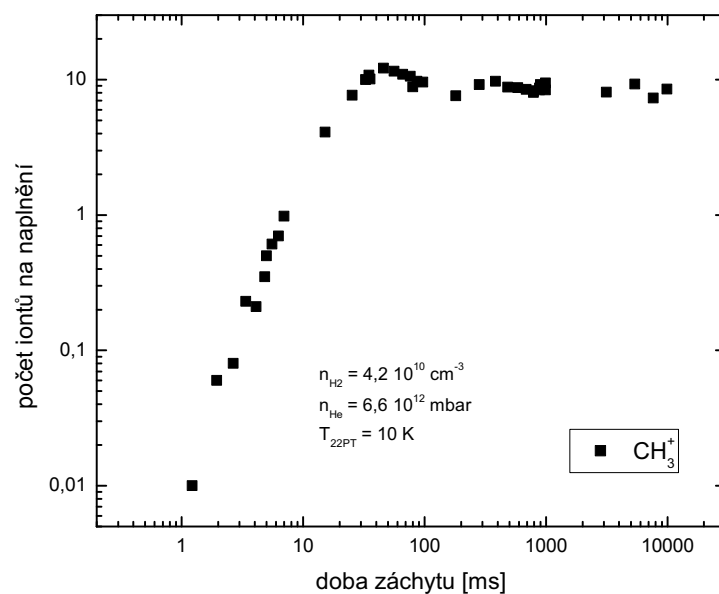
Obrázek 5.6: Hmotnostní spektrum vzniklé ve zdroji bombardováním CH_4 elektrony (nahore) a filtrace (dole). Horní spektrum bylo pořízeno v režimu, kdy na kvadrupól na výstupu ze zdroje iontů je přivedeno jenom střídavé napětí.



Obrázek 5.7: Časový vývoj výskytu jednotlivých iontů. $n_{\text{H}_2} = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $n_{\text{He}} = 6,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Plnou čarou jsou vykresleny hodnoty pocházející z modelu.

reakce	$k_{\text{model}} (10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	$k(T) (10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \text{ K})$
$\text{CH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$	1,4	1,4(80) ^{AS}
		1,2(50) ^{AS}
		1,6(50) ^B
$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$	1,2	1,6(300) ^{AS}
		1,2(300) ^F
		1,6(50) ^B
$\text{CH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_5^+ + h\nu$	10^{-5}	$< 10^{-3} (13 - 80)^{\text{GH}}$
$\text{CH}_3^+ + \text{HD} \rightarrow \text{CH}_2\text{D}^+ + \text{H}_2$	0,94	1,1(80) ^{AS}

Tabulka 5.2: Reakce uvažované v modelu a jejich rychlostní konstanty. Hodnoty $k(T)$, kde T je teplota, pocházejí z jiných prací, jež byly zmíněny v oddílu 3.2.5. Šedě jsou označeny reakce, které experimentem nebyly zkoumány, ale byly zahrnuty do modelu. HD je zastoupeno v přírodní směsi vodíku z 0,05%. Označení referencí: AS – SIFT, Anicich (2003); B – AB-22PT, Borodi (2008); GH – Gerlich – Horning (1992), F – SIFDT, Federer et al. (1984).

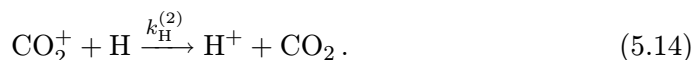
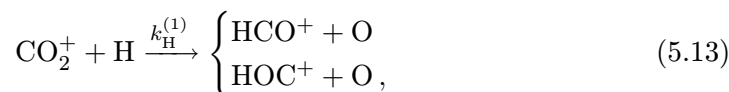
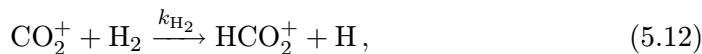


Obrázek 5.8: Vývoj výskytu iontů CH_3^+ v čase. Past v aparatuře AB-22PT je při správném seřízení schopna udržet částice po dobu až desítek sekund.

zchladit. Rychlosti dalších reakcí jsou menší než hodnoty naměřené při teplotě 80 K na ostatních aparaturách, i když se v rámci chyb metod navzájem shodují. Nabízí se spekulace, že došlo ke kolizím s H_2 v blízkosti elektrod pasti s namrazenou vrstvou vodíku, a tím k nežádoucímu ohřevu popsaném v oddílu 3.4.4.2. Na obr. 5.8 vidíme vývoj výskytu jednotlivých zachycených iontů CH_3^+ v čase od 1 ms do 10 s. Část vynesných dat pochází z obr. 5.7. Obrázek je ilustrativním příkladem, jak dlouho lze ionty v pasti udržovat.

5.4 Rozbor vodíkového svazku

V sekci 4.5.1 byl popsán zdroj svazku neutrálních vodíkových molekul a atomů. Ke zjištění zastoupení H v paprsku můžeme využít reakcí (Borodi et al., 2009)



Dvě větve reakce (5.13) jsou v používané aparatuře nerozlišitelné a H^+ z reakce (5.14) je těžké v používaném hmotovém spektrometru rozlišit. Nicméně rychlostní koeficient reakce (5.14) je o řád menší než $k_{\text{H}}^{(1)}$ (Anicich, 2003, *SIFT*), takže v našem případě ji nemusíme brát v úvahu.

Rychlostní koeficienty reakcí (5.12) a (5.13) je nutné k určení koncentrací H a H_2 v paprsku znát – jsou uvedeny v tab. 5.3.

Aparaturu budeme provozovat v režimu 3. z oddílu 4.3. To znamená, že chladicí plyn He budeme piezoelektrickým ventilem dodávat do komory v pulzech. Zaznamenávat se bude vývoj výskytu iontů CO_2^+ , HCO_2^+ a HCO^+ .

Výsledek jednoho takového měření je znázorněn na obr. 5.9. Tlak v komoře se zdrojem paprsku byl $6,9 \cdot 10^{-6}$ mbar, v komoře s akomodačním válcem $5,7 \cdot 10^{-7}$ mbar, v komoře s pastí $7,7 \cdot 10^{-7}$ mbar (střední hodnota), ve výbojové trubici 0,3 mbar. Teplota akomodátoru na zdroji atomárního vodíku byla nastavena na $T_{\text{ACC}} = 65$ K. Do rezonátoru byl dodáván výkon 60 W. CO_2^+ byl připraven ve zdroji iontů bombardováním CO_2 elektrony.

Kdyby se bylo měření podařilo, viděli bychom jasný rozdíl v počtu detekovaných iontů HCO^+ – po zapnutí výboje by byl signál od iontu HCO^+ výrazně zřetelnější. Bohužel z obr. 5.9 je vidno, že jsme při vypnutém výboji, kdy by množství H mělo být zanedbatelné, zaznamenali nezanedbatelný úbytek celkového počtu iontů – během měření jsme jich ztratili 44%. Tzn., že úbytek nelze interpretovat jako nedetekování HCO^+ . Označíme-li celkový počet iontů v čase $\Sigma(t)$,

$$\Sigma(t) = \Sigma(0) \exp(-t/\tau_{\text{D}}). \quad (5.15)$$

Pak při vypnutém výboji vychází $\tau_{\text{D}} = 1,9$ s.

Můžeme se pokusit interpretovat, i když velice nepřesně, výsledky z měření při zapnutém výboji tím, že výsledky vynásobíme hodnotami $\exp(t/\tau_{\text{D}})$. Pak získáme chemickou kinetiku z obr. 5.10. Vidíme, že se nám vskutku nedařilo zaznamenat počty HCO^+ . To lze pozorovat i na průběhu celkového počtu iontů. Za použití

reakce	k^a	α^b	β^c	T^d (K)	T_{ACC} (K)	reference
(5.12)	15,3					Langevin
		9,5	-0,15	15–300		Borodi et al. (2009)
		8,7		300		Scott et al. (1997)
		9,0		60–140 meV		Tosi et al. (1984)
		(5,8) ^e		neterm. st. ^f		Karpas et al. (1979)
(5.13)	19,4					Langevin
		4,7		125	300	Borodi et al. (2009)
		4,5		300	55	Borodi et al. (2009)
		4,7		300		Scott et al. (1997)
		2,9		60–140 meV		Tosi et al. (1984)
		(1,1) ^e		neterm. st. ^f		Karpas et al. (1979)
		6		300		Fehsenfeld et al. (1971)

Tabulka 5.3: Dosud zjištěné rychlosti reakcí $\text{CO}_2^+ + \text{H}/\text{H}_2$.

Poznámky

a: jednotky jsou $10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$;

b, c: $k(T) = \alpha \cdot (T_{22\text{PT}}/300 \text{ K})^\beta$, závislost byla zjištěna na aparatuře AB-22PT v režimu provozu č. 1 z odd. 4.3, v případě provozu v režimu č. 3 nechtě $T_{22\text{PT}}$ je nahrazeno kolizní teplotou (viz odd. 3.4.4);

d: T je buď $T_{22\text{PT}}$ nebo teplota v použité aparatuře, v případě experimentu s urychlovačem je použita střední kinetická energie;

e: údaj z *ICR*, používat opatrně (viz Karpas et al., 1979);

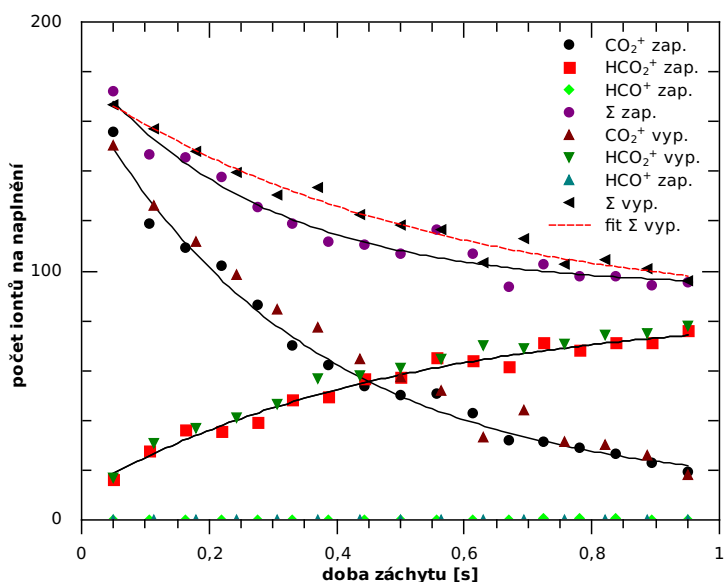
f: netermalizovaný stav.

rychlostí reakcí z tab. 5.3, lze pomocí programu z oddílu 5.1 odhadnout koncentrace H_2 a H : $n_{\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$, $n_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$. Podíl $n_{\text{H}}/(n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}}) = 0,45$. Vypočítaný průběh počtu HCO^+ lze z počáteční sumy počtu iontů odečíst a vidíme, že se celkový naměřený počet se s touto hodnotou slušně shoduje, i když s velkou chybou.

V práci Borodi et al. (2009) byla zmíněna domněnka, že po zapnutí výboje je H_2 reaktivnější, neboť počty HCO^+ jim narostly. Uvážíme-li, že H_2 by mělo být ve výboji v porovnání se stavem bez zapnutého výboje méně, a přesto jsme naměřili prakticky identickou chemickou kinetiku (obr. 5.9), můžeme nesměle tuto hypotézu podpořit.

Zarážející je, že se nám podařilo zachytit jenom řádově 100 iontů.

Příčin nezdaru experimentu je zřejmě několik:

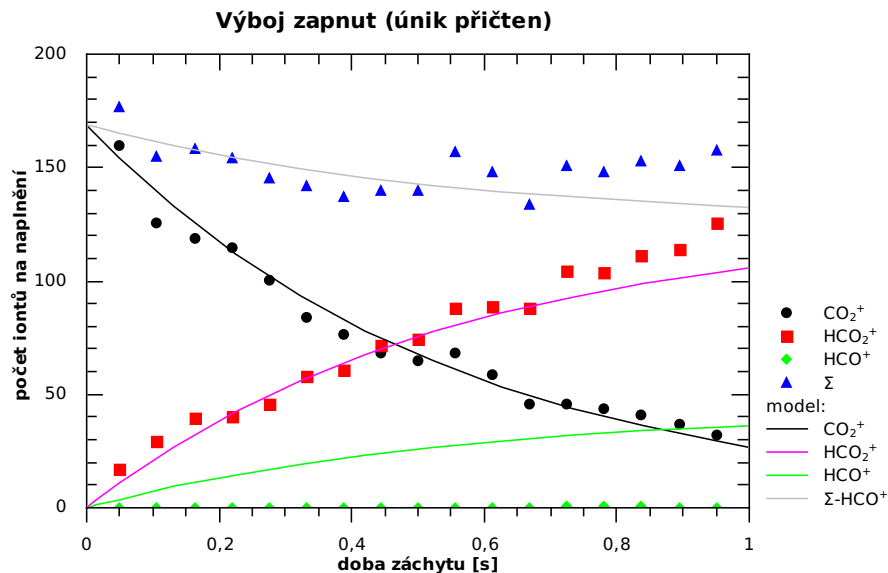


Obrázek 5.9: Vývoj výskytu jednotlivých iontů v čase při vypnutém a zapnutém výboji ve zdroji neutrálních molekul. $T_{\text{ACC}} = 65$ K. Vykreslena je funkce (5.15).

1. příliš málo chladicího plynu He dodávaného v pulzech, ionty se nestačily vychladit a unikly z pasti;
2. špatně nastavený hmotový spektrometr, při skenování hmot se jich hodně ztrácí;
3. špatně umístěná past; vstupní apertura by měla být o něco větší než výstupní, aby se snáze zachycovalo více částic, ale v tomto případě mohlo dojít při instalaci k pootočení pasti o 180° ;
4. rušení signálu z elektroniky polem z výboje.

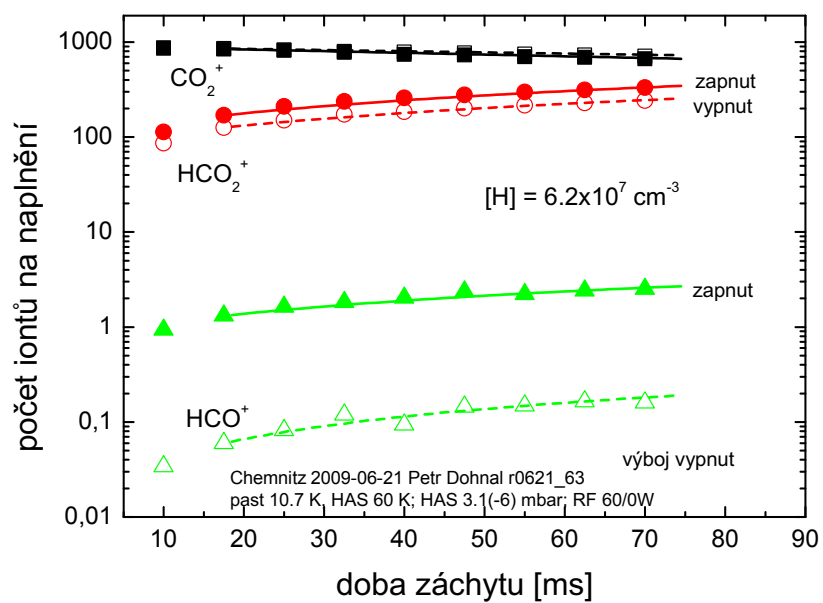
Malý podíl H v paprsku by mohl znamenat, že se někde na nějakém povrchu asociuje. Při této asociaci může vzniknout navíc H_2 ve vybuzeném stavu, které pak reaguje rychleji (viz Jackson – Persson, 1992; Molinari, 2001; Vankan et al., 2005).

V době ukončování psaní diplomové práce bylo celé měření zopakováno – výsledek je zobrazen na obr. 5.11. Ukázalo se, že byl špatně nastavený hmotnostní spektrometr. Rovněž byla nalezena vhodná koncentrace chladicího plynu. Nicméně, určité nejasnosti přetrvávají. Po zapnutí výboje vzrostl počet detekovaných iontů



Obrázek 5.10: Vývoj výskytu jednotlivých iontů v čase při zapnutém výboji ve zdroji neutrálních molekul s aplikovanou korekcí na únik iontů. $T_{\text{ACC}} = 65 \text{ K}$.

HCO_2^+ , které vznikají reakcí H_2 s CO_2^+ . H_2 by měl být ve svazku při zapnutém výboji zastoupen méně než v případě, kdy je výboj vypnut. Z naměřených hodnot však vyplývá, že pokud rychlostní koeficient reakce (5.12) zůstává neměnný, koncentrace H_2 po zapnutí výboje narostla přibližně třikrát. Pokud však naopak uvažujeme, že asociací dvou molekul H na kovových stěnách uvnitř aparatury vzniká H_2 ve vybuzeném stavu a koncentrace H_2 se příliš nemění, rychlostní koeficient reakce (5.12) vzrostl na trojnásobek. Úvahu, že na kovových površích uvnitř aparatury dochází k tvorbě H_2 , podporuje i znepokojující fakt, že podíl atomárního vodíku ve svazku je oproti očekávání relativně malý: $n_{\text{H}}/(n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}}) = 1 \cdot 10^{-3}$.



Obrázek 5.11: Časový vývoj výskytu jednotlivých iontů při zapnutém a vypnutém výboji ve zdroji neutrálních molekul

Kapitola 6

Shrnutí a závěr

V rámci této práce byla zprovozněna aparatura s Paulovou pastí a na ní provedena zkušební měření. Byl zkoumán vliv koncentrace chladicího plynu na počet zachycených částic a naměřeny průběhy reakcí iontů Ar^+ s molekulou H_2 . Vyzkoušen byl postup vytváření specifických iontů ve zdroji, konkrétně CH^+ , a jejich filtrace a extrakce. Následně byla zkoumána chemická kinetika systému $\text{CH}^+ + \text{H}_2$. Tyto výsledky jsou diskutovány v kapitole 5. V obou případech se ukázalo, že otázka koncentrace chladicího plynu je klíčová. Potvrdilo se, že dodávání neutrálních molekul v podobě svazku je v těchto případech více než vhodné při záměru, aby k reakcím docházelo pouze v místech, kde radiofrekvenční pole je vyrušeno, tj. na ose pasti.

Poprvé byla zkoušena konfigurace aparatury umožňující vpouštění chladicího plynu přes pulzní ventil a dodávání neutrálních reaktantů v podobě svazku. Jak ukázal nezdařený pokus s reakcí $\text{CO}_2^+ + \text{H}/\text{H}_2$, je získání potřebné praxe nezbytnou podmínkou pro plnohodnotné použití zařízení v tomto režimu. Rovněž vyvstaly otázky ohledně energetických stavů molekul H_2 a jejich reaktivity po zapnutí výboje ve zdroji atomárního vodíku. Vyjasnění tohoto problému je pro další používání aparatury velice důležité.

Generátor molekul ve specifikovaném kvantovém stavu čili zdroj para-vodíku, byl navržen a sestaven a je připraven k prvnímu zapojení nejen do aparatury *AB-22PT*.

Rešerší v kapitole 3. byl splněn úkol prostudovat teorii záchytu iontů a jejich chlazení.

Cíle diplomové práce tedy byly splněny.

Literatura

- ADAMS, N. G. – SMITH, D. Reactions of hydrocarbon ions with hydrogen and methane at 300 K. *Chemical Physics Letters*. April 1977, 47, s. 383–387. doi: 10.1016/0009-2614(77)80043-2.
- ANICICH, V. G. *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*. Pasadena, California : NASA JPL, listopad 2003.
- ASVANY, O. – SCHLEMMER, S. Numerical simulations of kinetic ion temperature in a cryogenic linear multipole trap. *International Journal of Mass Spectrometry*. Leden 2009, 279, s. 147–155. doi: 10.1016/j.ijms.2008.10.022.
- BATES, D. R. – HERBST, E. Radiative association. In MILLAR, T. J. – WILLIAMS, D. A. (Ed.) *Rate coefficients in astrochemistry*, 146 / *Astrophysics and Space Science Library*, s. 17–40, 1988.
- BEISER, A. *Úvod do moderní fyziky*. 1. vydání. Praha : Academia, 1975.
- BELL, M. B. et al. Detection of HC 11N in the Cold Dust Cloud TMC-1. *Astrophysical Journal Letters*. Červenec 1997, 483, s. L61+. doi: 10.1086/310732.
- BELL, M. B. et al. Observations of Long CnH Molecules in the Dust Cloud TMC-1. *The Astrophysical Journal*. 1999, 518, 2, s. 740–747. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0004-637X/518/740>.
- BING, D. *Kontrollierte Parawasserstoffzeugung zur Untersuchung der Spinsymmetrie bei gespeicherten Wasserstoffmolekuelionen*. Dizertační práce, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, 2006.
- BORODI, G. – LUCA, A. – GERLICH, D. Reactions of CO_2^+ with H, H_2 and deuterated analogues. *International Journal of Mass Spectrometry*. Únor 2009, 280, s. 218–225. doi: 10.1016/j.ijms.2008.09.004.

- BORODI, G. *On the Combination of a Low Energy Hydrogen Atom Beam with a Cold Multipole Ion Trap*. Dizertační práce, der Fakult at f ur Naturwissenschaften der Technischen Universt at Chemnitz, oct 2008.
- CAZAUX, S. M. et al. H₂ Formation on Grain Surfaces. *Proceedings of the International Astronomical Union*. 2005, 1, Symposium S231, s. 325–336. doi: 10.1017/S1743921306007344. Dostupné z: <http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=online&aid=415797&fulltextType=RA&fileId=S1743921306007344>.
- CHESNAVICH, W. J. – AKIN, V. E. – WEBB, D. A. Reevaluation of the rate constants for the reactions C⁺ + H₂ → CH⁺ + H and CH⁺ + H → C⁺ + H₂ at temperatures characteristic of ambient and shocked diffuse interstellar clouds. *Astrophysical Journal*. Prosinec 1984, 287, s. 676–680. doi: 10.1086/162725.
- CORDONNIER, M. et al. Selection rules for nuclear spin modifications in ion-neutral reactions involving H₃⁺. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, 113, 8, s. 3181–3193. doi: 10.1063/1.1285852. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/113/3181/1>.
- DICKENS, J. E. – LANGER, W. D. – VELUSAMY, T. Small-Scale Abundance Variations in TMC-1: Dynamics and Hydrocarbon Chemistry. *Astrophysical Journal Letters*. Září 2001, 558, s. 693–701. doi: 10.1086/322292.
- DOS SANTOS, S. F. – KOKOOLINE, V. – GREENE, C. H. Dissociative recombination of H₃⁺ in the ground and excited vibrational states. *Journal of Chemical Physics*. Září 2007, 127, 12, s. 124309–+. doi: 10.1063/1.2784275.
- DOTAN, I. – LINDINGER, W. Energy dependencies of the reactions of Ar⁺ with H₂, N₂, CO, O₂, CO₂, N₂O, and COS. *The Journal of Chemical Physics*. 1982, 76, 10, s. 4972–4977. doi: 10.1063/1.442843. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/76/4972/1>.
- EAKER, C. W. – SCHATZ, G. C. A surface hopping quasiclassical trajectory study of the H₂⁺ + H₂ and (H₂ + D₂)⁺ systems. *Chemical Physics Letters*. 1986, 127, 4, s. 343–346. doi: 10.1016/0009-2614(86)80293-7.
- FEDERER, W. et al. Reaction of O⁺, CO⁺, and CH⁺ Ions with Atomic Hydrogen. *Physical Review Letters*. Červen 1984, 52, s. 2084–2086. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.2084.
- FEDERER, W. et al. Laboratory Studies of Ion Reactions with Atomic Hydrogen. In DIERCKSEN, G. H. F. – HUEBNER, W. F. – LANGHOFF, P. W. (Ed.)

- NATO ASIC Proc. 157: Molecular Astrophysics: State of the Art and Future Directions*, s. 649–+, 1985.
- FEHSENFELD, F. C. – FERGUSON, E. E. Rate Constants for Reactions of $\text{CO}_2^+ + \text{H}$ and $\text{H}^+ + \text{CO}_2$. *Journal of Geophysical Research*. 1971, 76. doi: 10.1029/JA076i034p08453. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1029/JA076i034p08453>.
- GERLICH, D. et al. Dynamical constraints and nuclear spin caused restrictions in H_mD_n^+ collision systems. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*. Zář 2006.
- GERLICH, D. Inhomogeneous RF Fields: A Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions. In NG, C.-Y. – BAER, M. (Ed.) *State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics. Part 1: Experiment, LXXXII / Advances in Chemical Physics.* : John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- GERLICH, D. The Study of Cold Collisions Using Ion Guides and Traps. In *Low Temperatures and Cold Molecules*. London: Imperial College Press, 2008a. 3, s. 121.
- GERLICH, D. The Production and Study of Ultra-Cold Molecular Ions. In SMITH, I. W. M. (Ed.) *Low Temperatures and Cold Molecules*. London: Imperial College Press, 2008b. 6, s. 295.
- GERLICH, D. – HORNING, S. Experimental investigation of radiative association processes as related to interstellar chemistry. *Chemical Reviews*. 1992, 92, 7, s. 1509–1539. doi: 10.1021/cr00015a003. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00015a003>.
- GLOSÍK, J. et al. Temperature dependence of binary and ternary recombination of H_3^+ ions with electrons. *Physical Review A*. Květen 2009, 79, 5, s. 052707–+. doi: 10.1103/PhysRevA.79.052707.
- GOULD, R. J. – SALPETER, E. E. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *Astrophysical Journal*. Srpen 1963, 138, s. 393–+. doi: 10.1086/147654.
- GUPTA, H. et al. A Survey of C_4H , C_6H , and C_6H^- with the Green Bank Telescope. *The Astrophysical Journal*. 2009, 691, 2, s. 1494–1500. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0004-637X/691/1494>.

- HARRISON, L. G. – MCDOWELL, C. A. The Catalysis of the Para-Hydrogen Conversion by Zinc Oxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1955, 228, 1172, s. 66–82. doi: 10.1098/rspa.1955.0034. Dostupné z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/228/1172/66.abstract>.
- HEJDUK, M. Reakce iontů s molekulami a rekombinace v plazmatu. Bakalářská práce, MFF UK, 2007.
- HERBST, E. An update of and suggested increase in calculated radiative association rate coefficients. *Astrophysical Journal*. Duben 1985, 291, s. 226–229. doi: 10.1086/163060.
- HERBST, E. – MILLAR, T. J. The Chemistry of Cold Interstellar Cloud Cores. In SMITH, I. W. M. (Ed.) *Low Temperatures and Cold Molecules*. London: Imperial College Press, 2008. 1.
- ILISCA, E. Theoretical Calculation of a New Effect in Ortho-Para H₂ Conversion on Magnetic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* Duben 1970, 24, 15, s. 797–798. doi: 10.1103/PhysRevLett.24.797.
- ISHII, Y. – SUGANO, S. Dynamical aspects of ortho-para conversion on magnetic surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984, 17, 11, s. 2049–2062. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3719/17/2049>.
- JACKSON, B. – PERSSON, M. A quantum mechanical study of recombinative desorption of atomic hydrogen on a metal surface. *The Journal of Chemical Physics*. 1992, 96, 3, s. 2378–2386. doi: 10.1063/1.462034. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/96/2378/1>.
- KARPAS, Z. – ANICICH, V. – W. T. HUNTRESS, J. An ion cyclotron resonance study of reactions of ions with hydrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics*. 1979, 70, 6, s. 2877–2881. doi: 10.1063/1.437823. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/70/2877/1>.
- KIM, J. K. – THEARD, L. P. – HUNTRESS, W. T. J. ICR studies of some hydrogen atom abstraction reactions: X⁺ + H₂ → XH⁺ + H. *The Journal of Chemical Physics*. Leden 1975, 62, s. 45–52. doi: 10.1063/1.430236.
- LARSSON, M. – OREL, A. E. *Dissociative Recombination of Molecular Ions*. Cambridge : Cambridge University Press, 2008.

- LATTER, W. B. – BLACK, J. H. Molecular hydrogen formation by excited atom radiative association. *Astrophysical Journal*. Květen 1991, 372, s. 161–166. doi: 10.1086/169961.
- LOVAS, F. J. et al. Hyperfine Structure Identification of Interstellar Cyanoallene toward TMC-1. *Astrophysical Journal Letters*. Leden 2006, 637, s. L37–L40. doi: 10.1086/500431.
- LUCA, A. – BORODI, G. – GERLICH, D. Interactions of Ions with Hydrogen Atoms. In FAINSTEIN, P. D. et al. (Ed.) *Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, s. 494–+, 2006.
- MACALPINE, W. W. – SCHILDKNECHT, R. O. Coaxial Resonators with Helical Inner Conductor. In *Proceedings of IRE*, 47 / 12, s. 2099–2105, prosinec 1959. doi: 10.1109/JRPROC.1959.287128.
- MARSHALL, A. G. – HENDRICKSON, C. L. – JACKSON, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrometry Reviews*. 1998, 17, 1, s. 1–35. Dostupné z: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/10009487/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>.
- MAY, O. et al. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to acetylene and diacetylene. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*. 2008, 77, 4:040701. doi: 10.1103/PhysRevA.77.040701. Dostupné z: <http://link.aps.org/abstract/PRA/v77/e040701>.
- MCDOWELL, M. R. C. On the formation of H₂ in H I regions. *The Observatory*. Prosinec 1961, 81, s. 240–243.
- MILLAR, T. J. et al. Hydrocarbon Anions in Interstellar Clouds and Circumstellar Envelopes. *The Astrophysical Journal*. Červen 2007, 662, s. L87–L90. doi: 10.1086/519376.
- MOLINARI, E. Non-equilibrium vibrational kinetics and 'hot atom' models in the recombination of hydrogen atoms on surfaces. *Chemical Physics*. Srpen 2001, 270, s. 439–458. doi: 10.1016/S0301-0104(01)00388-3.
- OKA, T. Nuclear spin selection rules in chemical reactions by angular momentum algebra. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2004, 228, 2, s. 635–639. doi: 10.1016/j.jms.2004.08.015. Dostupné z: <http://fermi.uchicago.edu/publications/PDF/oka254.pdf>.
- PAGANI, L. et al. Chemical modeling of L183 (= L134N) : an estimate of the ortho/para H₂ ratio. *ArXiv e-prints*. Říjen 2008.

- PIACENTINI, R. D. – SALIN, A. Electron capture by protons in molecular hydrogen. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. 1978, 11, 10, s. L323–L328. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3700/11/L323>.
- PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes*. Cambridge (UK) and New York : Cambridge University Press, 2. vydání, 1992. ISBN 0-521-43064-X.
- RAWLINGS, J. M. C. – DREW, J. E. – BARLOW, M. J. Excited Hydrogen and the Formation of Molecular Hydrogen via Associative Ionization - Part One - Physical Processes and Outflows from Young Stellar Objects. *R.A.S. MONTHLY NOTICES*. Prosinec 1993, 265, s. 968–+.
- REMIJAN, A. J. et al. Methyltriacetylene (CH₃C₆H) toward TMC-1: The Largest Detected Symmetric Top. *Astrophysical Journal Letters*. Květen 2006, 643, s. L37–L40. doi: 10.1086/504918.
- ROUČKA, Š. et al. 22-Pole Trap With Electrostatic Spectrometer - Study of Associative Detachment $H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$. In *WDS Conference Proceedings*, 2009. In print.
- SCOTT, G. B. et al. Gas phase reactions of some positive ions with atomic and molecular hydrogen at 300 K. *The Journal of Chemical Physics*. 1997, 106, 10, s. 3982–3987. doi: 10.1063/1.473116. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/106/3982/1>.
- SMITH, D. – ADAMS, N. G. Some positive ion reactions with H₂ - Interstellar implications. *Royal Astronomical Society, Monthly Notices*. Říjen 1981, 197, s. 377–384.
- SMITH, W. H. On the ortho-para equilibrium of H₂ in the atmospheres of the Jovian planets. *Icarus*. Leden 1978, 33, s. 210–216. doi: 10.1016/0019-1035(78)90034-9.
- SVADLENAK, R. E. – SCOTT, A. B. The Conversion of Ortho- to Parahydrogen on Iron Oxide-Zinc Oxide Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1957, 79, 20, s. 5385–5388. doi: 10.1021/ja01577a013. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01577a013>.
- TELOY, E. Integral cross sections for ion-molecule reactions. I. The guided beam technique. *Chemical Physics*. Červen 1974, 4, s. 417–427. doi: 10.1016/0301-0104(74)85008-1.

- TOM, B. A. et al. Producing and quantifying enriched para-H₂. *Review of Scientific Instruments*. 2009, 80, 1:016108. doi: 10.1063/1.3072881. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?RSI/80/016108/1>.
- TOSI, P. et al. The reaction of CO₂⁺ with atomic hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*. 1984, 80, 5, s. 1905–1906. doi: 10.1063/1.446951. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JCP/80/1905/1>.
- TURNER, B. E. et al. The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. XII. More Complex Species Explainable by Gas-Phase Processes. *The Astrophysical Journal*. 1999, 518, 2, s. 699–732. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0004-637X/518/699>.
- DISHOECK, E. F. – BLACK, J. H. Comprehensive models of diffuse interstellar clouds - Physical conditions and molecular abundances. *Astrophysical Journal Supplement Series*. Zář 1986, 62, s. 109–145. doi: 10.1086/191135.
- VANKAN, P. – SCHRAM, D. C. – ENGELN, R. Atomic and molecular hydrogen densities in a plasma expansion. *Plasma Sources Science Technology*. Listopad 2005, 14, s. 744–750. doi: 10.1088/0963-0252/14/4/013.
- YUCCEL, S. Theory of ortho-para conversion in hydrogen adsorbed on metal and paramagnetic surfaces at low temperatures. *Physical Review B*. Únor 1989, 39, s. 3104–3115. doi: 10.1103/PhysRevB.39.3104.