



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Daniel Hájek

Experimentální studium rekombinace astrofyzikálně významných iontů s elektrony

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Petr Dohnal Ph.D.

Studijní program: Fyzika povrchů a plazmatu

Studijní obor: FPPP

Praha rok 2023

Poděkování

Chtěl bych poděkovat lidem z laboratoře. Za příjemné chvíle s nimi strávené a za ochotu pomoci, kdykoliv to bylo potřeba. Především pak vedoucímu své diplomové práce, RNDr. Petru Dohnalovi Ph.D., za trpělivost a ochotu při vedení práce. V neposlední řadě chci pak poděkovat své rodině, které mě při studiu podporovala.

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

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 04.05.2023

Daniel Hájek

Název práce: Experimentální studium astrofyzikálně významných iontů s elektrony

Autor: Daniel Hájek

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Petr Dohnal Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Byl vytvořen model chemické kinetiky na přípravu měření rekombinace H_2D^+ a HD_2^+ . Model odhadoval, jak se bude vyvíjet chemie uvnitř aparatury, aby bylo možné vytvořit ideální počáteční podmínky pro měření. Kvalita tohoto modelu byla porovnána s dřívějším měřením. Následně byla pomocí absorpční spektroskopie změřena koncentrace kationtu H_3^+ ve výboj. Během tohoto měření byla ověřena kinetická teplota, kterou kationty během měření měly. Teplota byla srovnána s měřenou teplotou držáku výbojové trubice, ve které se ionty nacházely. Poté byl ve třech měřeních vyhodnocen koeficient rekombinace kationtu H_3^+ na podobných teplotách mírně pod 60 K a na tlacích 450 Pa a 550 Pa. Následně byl koeficient upraven o hodnotu ternárního koeficientu rekombinace. Výsledný koeficient byl porovnán s dřívějšími měřeními a s teoretickým koeficientem binární rekombinace. Náš výsledek se v rámci chyby shodoval s porovnávanými měřeními i s teoretickou predikcí.

Klíčová slova: plazma, rekombinace, spektroskopie Cavity Ring-Down

Title: Experimental study of recombination of astrophysically relevant ions with electrons

Author: Daniel Hájek

Department: Department of surface and plasma science

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

Abstract: Chemical kinetics model for preparation of H_2D^+ and HD_2^+ recombination was created. Model predicted, how the chemistry inside of the apparatus will develop so the best initial conditions for the measurement could be set. Quality of our created model was tested by comparison with previous measurements. Afterward, concentration of H_3^+ ions in discharge was measured using absorption spectroscopy. During this measurement the kinetic temperature of ions was calculated using Doppler broadening of spectral lines. This measured temperature was compared to the one measured by a temperature sensor positioned on the discharge tube holder. Then, three measurements to find the dissociative recombination rate of kation H_3^+ were done. These measurements were done on temperatures near 60 K and on pressures of 450 Pa and 550 Pa. When the coefficient was measured, ternary recombination rate was subtracted. The obtained binary recombination rate coefficient was compared to previous measurements and to theory. Our recombination rate, taking uncertainty in to account, well agreed with measurement and theory.

Keywords: plasma, recombination, Cavity Ring-Down spectroscopy

Obsah

1	Úvod.....	1
1.1	Cíle práce.....	2
2	Teoretický základ.....	2
2.1	Rekombinace	2
2.1.1	Radiativní rekombinace	3
2.1.2	Disociativní rekombinace	3
2.1.3	Trojčásticová rekombinace	5
2.2	Metody měření rekombinace	6
2.2.1	Stacionární dohasínající plazma	6
2.2.2	Proudící dohasínající plazma	7
2.2.3	Metoda absorpční spektroskopie a CRDS (cavity ring down spectroscopy).....	9
2.2.4	Iontové akumulární prstence	13
2.3	Deuterium ve vesmíru	14
3	Použitá aparatura a dřívější měření.....	17
3.1	Aparatura	17
3.2	Využití aparatury na kalibraci	19
3.2.1	Plány pro kalibraci	19
3.2.2	Rizika spojená s HCN	20
3.2.3	Výsledky kalibrace	20
3.2.4	Diskuze výsledků kalibrace	23
3.3	Předchozí měření	24
4	Kinetický model.....	26
5	Výsledky práce	30
5.1	Množství H_3^+ při měření a jeho kinetická teplota	30

5.2	Měření rekombinace H_3^+	33
5.2.1	Vyhodnocení koeficientu rekombinace	34
5.2.2	Výsledky měření.....	34
6	Doslov/Závěr	38
7	Bibliografie	39
	Seznam tabulek	44
	Seznam použitých zkratk.....	46
	Přílohy	47

1 Úvod

Ve vesmíru jsou pozorovány deuterované molekuly. Zajímavostí však je, že relativní výskyt deuterovaných molekul vůči jejich nedeuterovaným izotopologům je mnohonásobně vyšší, než by se dalo předpokládat podle poměru H/D ve vesmíru. Například u trojnásobně deuterovaného amoniaku nebo metanolu je, oproti očekávané hodnotě poměru deuterovaných molekul a jejich nedeuterovaných forem který činí 10^{-15} , tento poměr pouze 10^{-4} .

Ve vesmíru má také veliký význam H_3^+ . Tento molekulárním iont je nejhojněji produkovaným molekulárním iontem v mezihvězdném prostoru, který je důležitý pro předávání protonů dalším molekulám (Oka, 2006). Měřením rekombinace tohoto iontu se fyzikové zabírají již desítky let. Pokud se tento iont setká s molekulou HD, je vysoká šance, že zareagují a vytvoří molekulu H_2D^+ , dalšími reakcemi s HD pak můžou vzniknout HD_2^+ a D_3^+ . Molekulární ionty H_2D^+ a HD_2^+ pak hrají zásadní roli při vzniku deuterovaných molekul. Dalších jejich výhodou je, že mají permanentní dipólový moment a mohou být snadno detekovány. Hustoty ortho a para- H_2D^+ byly také využity k odhadování stáří mračen tvořících Slunci podobné hvězdy (Brünken, 2014). V mračnecích obsahujících molekuly H_2D^+ a HD_2^+ má zásadní roli jejich rekombinace s elektrony.

Znalost rekombinačních koeficientů zmíněných molekul má zásadní vliv na tvorbu chemických modelů mezihvězdných mračen. Poněvadž v mezihvězdném prostoru jsou nízké teploty, podstatné je měření těchto rekombinačních koeficientů v teplotách v řádech desítek kelvinů. Měřením těchto rekombinačních koeficientů za nízkých teplot se bude tato diplomová práce zabývat.

Práce je rozdělena na šest kapitol. První kapitolou je tento úvod, na jehož konci jsou vyjmenovány cíle práce.

Následuje kapitola 2, jež se zabývá teoretickým základem k rekombinaci, pojednávajícím o základních druzích rekombinace a o způsobech, jakými fungují plazmatické metody a CRDS¹, krátce pojedná o měření pomocí akumulárních prstenců

¹ Cavity ring-down spectroscopy

a metodách používajících FA², případně SA³. Pojednává o výskytu deuterovaných molekul ve vesmíru.

Kapitola 3 se zabývá námi použitou aparaturou s metodou CRDS. Příkladem jejího využití na kalibraci tlakové lahve. Kapitola shrnuje předchozí měření rekombinace H₂D⁺ a HD₂⁺.

V kapitole 4 se věnujeme kinetickému modelu a jeho přípravě pro plánovaná rekombinační měření s výsledky, jaké jsme z kinetického modelu dostali.

Kapitola 5 pak obsahuje vlastní měřené výsledky práce. Jedná se o měření množství H₃⁺ v aparatuře a o měření jejich kinetické teploty. Na konci je rozebrán průběh měření rekombinace kationtu H₃⁺.

Poslední kapitolou je pak závěr.

1.1 Cíle práce

Cílem této práce je změřit rekombinační koeficient astrofyzikálně významného iontu H₃⁺. Připravit vhodné podmínky pro měření a upravit aparaturu, aby byla k tomuto měření vhodná. K tomuto měření bude využita vysoce citlivá metoda absorpční spektroskopie CRDS. Před měřením také proběhne ověření kinetické teploty iontů v aparatuře a kontrola jejich množství.

2 Teoretický základ

Tato kapitola krátce pojedná o základní teorii, která je potřeba pro studium rekombinace iontů. Dále pak pojedná o metodách používaných na studium rekombinace iontů.

2.1 Rekombinace

Rekombinace je děj, kdy se z kladně nabitých iontů stávají neutrály. Tento děj probíhá procesem srážky a zachycením elektronu. Rekombinace může proběhnout různými způsoby, kupříkladu k ní může dojít pouze za přítomnosti elektronu a iontu nebo k rekombinaci dochází za přítomnosti třetí částice. Touto třetí částicí může být neutrál nebo další elektron. Příklady binární rekombinace (tedy té rekombinace, kde

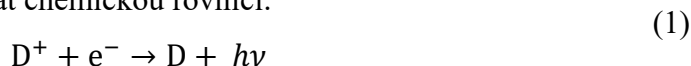
² Flowin afterglow, proudící dohasínající plazma

³ Stationary afterglow, stacionární dohasínající plazma

jsou přítomny pouze kladný iont a elektron) jsou radiativní rekombinace a disociativní rekombinace. Rekombinace s třetí částicí se pak dělí podle druhu třetí částice.

2.1.1 Radiativní rekombinace

Jedná se o druh rekombinace, při kterém je po přijetí elektronu kladným iontem přebytečná energie vyzářena fotonem. Pokud kladný iont označíme D^+ a elektron e^- , pak je možné tento proces popsat chemickou rovnicí:



Kde $h\nu$ je zmíněný foton s přebytečnou energií, kterou excitovaný atom/molekula po rekombinaci s elektronem obsahoval.

Pokud k vyzáření nedojde okamžitě, proces může probíhat také tak, že přebytečná energie je předána jinému elektronu v nyní vzniklém neutrálu, který je excitován do vyšších energetických hladin. I tato energie je následně vyzářena fotonem. Tomuto procesu se říká dielektronická rekombinace.

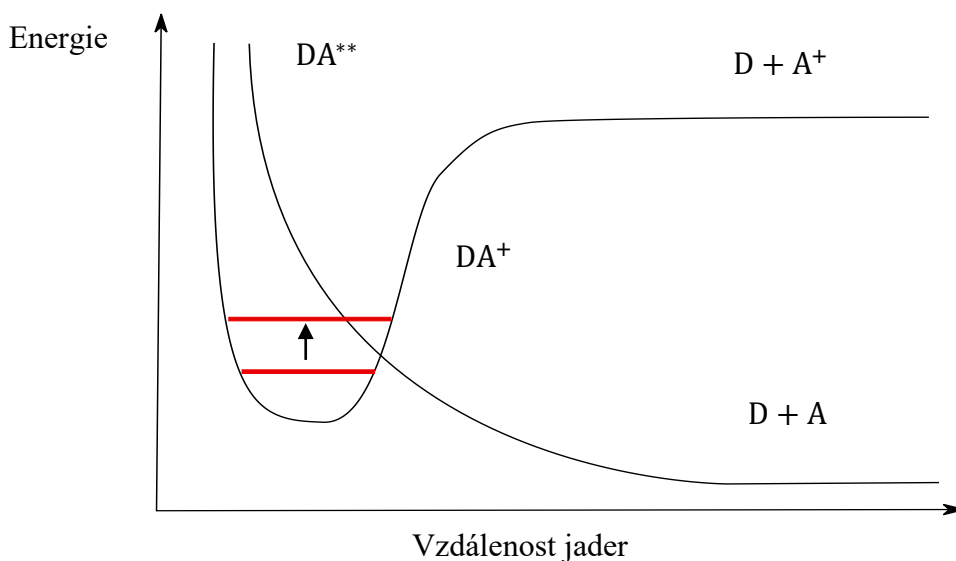
2.1.2 Disociativní rekombinace

Jedná se o rekombinaci elektronu a kladně nabitě molekuly, při které přebytečná energie způsobí rozpad molekuly na více neutrálů. Chemická rovnice zobrazující tento proces je následující:



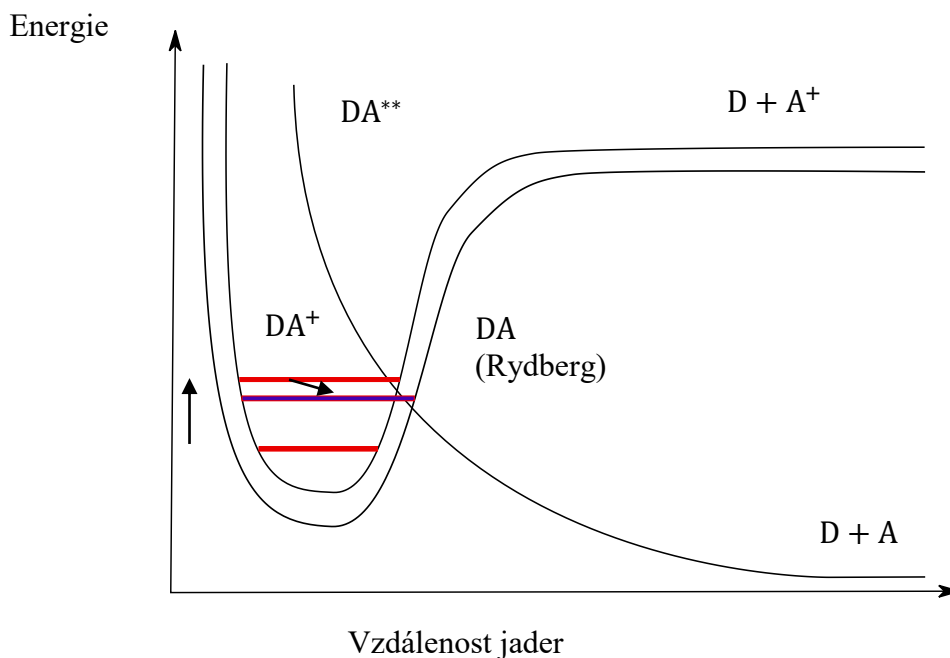
Kde DA^+ je původní molekula před srážkou a D a A jsou produkty rekombinace v neznámých energetických stavech. V polovině minulého století pak bylo zjištěno, že rekombinační koeficient pro tento druh rekombinace řádově převyšuje rekombinační koeficienty u rekombinace radiativní (Bates, 1950).

Existují dva hlavní způsoby disociativní rekombinace. Prvním z nich je přímá disociativní rekombinace (Bates, 1950). Při tomto způsobu je molekula excitována do dočasněho neutrálního stavu a následně dochází k rozpadu.



Obrázek 1: Průběh disociativní rekombinace, kdy elektron rekombinuje s iontem DA^+ . Po srážce s elektronem je iont excitován to vyššího vibračního stavu vyznačeného červenou čarou. Tam molekula přejde na rezonanční repulzivní potenciál znázorněný jako DA^{**} . Tento stav se následně disociuje na neutrály D a A.

Druhou možností, nazývanou nepřímá disociativní rekombinace, je přechod molekuly a elektronu do vyšší hladiny vibrační energie Rydbergova stavu (Bardsley 1968). Poté molekula a elektron přechází do rezonančního stavu, ten následuje rozpad molekuly na více neutrálů. Viz obrázek 2.



Obrázek 2: Vyobrazení nepřímé disociativní rekombinace. Na obrázku je vidět, jak po excitaci molekula postupně přechází do rezonančního stavu, kdy následně dojde k rozpadu na neutrální částice.

2.1.3 Trojčasticová rekombinace

Jedná se o druh rekombinace, kdy jsou při rekombinování přítomny tři částice. Třetí částicí může být další elektron (Stevefeld, a další, 1975), nebo například neutrál (Plašil, a další, 2018). Tato rekombinace začíná nabývat na roli při nižších teplotách a při vysokých koncentracích částic. Při těchto podmínkách pak koeficient trojčasticové rekombinace dosahuje hodnot porovnatelných s disociativní rekombinací.

Průběh této rekombinace je následující: nejprve se srazí elektron s kladným iontem, je vytvořen metastabilní stav. Tento stav může buďto vést na opětovné rozdělení elektronu a iontu, nebo se může srazit s další částicí. Touto částicí může být právě zmíněný elektron nebo neutrál. Po této srážce je přebytečná energie odnesena zmíněnou třetí částicí a molekula může přejít do stabilního stavu. Molekula nemusí přejít do stabilního stavu ihned po první srážce, proto je časté, že při trojčasticové rekombinaci je potřeba větší množství srážek s třetí částicí, aby byla odnesena všechna přebytečná energie.

Tento proces může být popsán chemickou rovnicí:



Kde A^+ značí kladný iont, e^- je elektron a B je při srážce přítomnou třetí částicí, která by klidně mohla být dalším elektronem. Tato reakce probíhá s rychlostním koeficientem obvykle značeným pomocí písmene k , v tomto textu dále k_{ter} .

V případě předání energie neutrálu se však musí brát v potaz, že hmotnost neutrálu je mnohem větší, nežli hmotnost elektronu. To způsobuje mnohem pomalejší předávání energie neutrálům, než elektronům a rychlostní koeficient pro rekombinaci asistovanou neutrální částicí je zpravidla mnohem nižší, než pokud je rekombinace asistovaná elektronem.

Měření ternárního koeficientu rekombinace probíhá tak, že se změří koeficient efektivní rekombinace (Johnsen, a další 2013). Pokud tento koeficient změříme na dostatečném množství tlaků, můžeme z něj vyvodit i ternární koeficient rekombinace. Za předpokladu, že se binární a ternární koeficient rekombinace sečtou, budeme mít

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{bin}} + k_{\text{ter}}n_3, \quad (3)$$

kde α_{eff} je koeficient efektivní rekombinace, α_{bin} je koeficient binární rekombinace a n_3 je koncentrace třetích částic, se kterými trojčasticová rekombinace probíhá.

2.2 Metody měření rekombinace

V následující kapitole budou krátce shrnuty metody používané k měření rekombinačních koeficientů. Mezi tyto metody budou patřit metody plazmatické, proudícího dohasínajícího plazmatu a stacionárního dohasínajícího plazmatu a metody používající iontové akumulární prstence. Popsán bude princip, na kterém funguje metoda CRDS.

2.2.1 Stacionární dohasínající plazma

První technikou vymyšlenou pro studování disociativní rekombinace byla technika, při které je sledován pokles iontů v dohasínající plazmě. Tato technika byla vymyšlena již v roce 1949 a zasluhují se o ni Biondi a Brown (Biondi & Brown, 1949).

Metoda stacionární dohasínající plazmy funguje na následujícím principu:

Směs plynů je vpuštěna do kavity. Následně je vyslán mikrovlnný pulz s frekvencemi s hodnotami v jednotkách až desítkách GHz. Tento pulz zapálí výboj, čímž vznikne plazma. Protože je v dutině i neutrální plyn, během několika mikrosekund vznikne srážkami teplotní rovnováha. Poté bude docházet k rekombinaci s elektrony. S časem se pak plyn stane opět neutrálním. Toto funguje za předpokladu ideálních podmínek v kavitě.

Při našich předpokladech dochází ke změně hustoty elektronů n_e , hustotu bereme jako počet částic na jednotku objemu, následujícím vztahem:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\alpha(T_e)n_en_i \quad (4)$$

V tomto vzorci jsou dalšími veličinami n_i , což je hustota iontů, následně čas t a poslední je rychlostní rekombinační koeficient $\alpha(T_e)$, jenž je závislý na teplotě elektronů (předpokládáme již stejnou teplotu iontů a elektronů) (Larsson & Orel, 2008). Dále je počítáme s kvazineutralitou plazmatu, při které bude platit $n_e = n_i$. V kavitě pak měříme hustotu elektronů. To je prováděno pomocí mikrovln. Známá rezonanční frekvence kavity se změní přítomností elektronů uvnitř. Ionty jsou těžké a frekvenci mění minimálně. Pomocí změněné rezonanční frekvence získáme počet elektronů v kavitě.

Ve výsledku je reciproký vývoj koncentrace elektronů po vypnutí výboje a ustálení teploty dán jako:

$$\frac{1}{n_e(t)} = \frac{1}{n_e(0)} + \alpha(T_e)t \quad (5)$$

Kde konstanta $n_e(0)$ je počet elektronů před začátkem rekombinování. Pokud by byl vytvořen graf závislosti reciproké koncentrace elektronů na čase, bylo by možné rekombinační koeficient získat lineární regresí jako lineární člen této regrese (Larsson & Orel, 2008).

Při tomto postupu je však nutné si uvědomit, že byl odvozen při ideálních podmínkách a obecně postup měření rekombinace bude komplikovanější nebo výsledek bude zatížen velikou chybou.

Příkladem efektu, který kazí tento postup, by například byl vznik nových elektronů (například při Pennigově ionizaci), který následně pozmění diferenciální rovnici. Další možností jsou ztráty iontů vlivem iont-molekulových reakcí.

2.2.2 Proudící dohasínající plazma

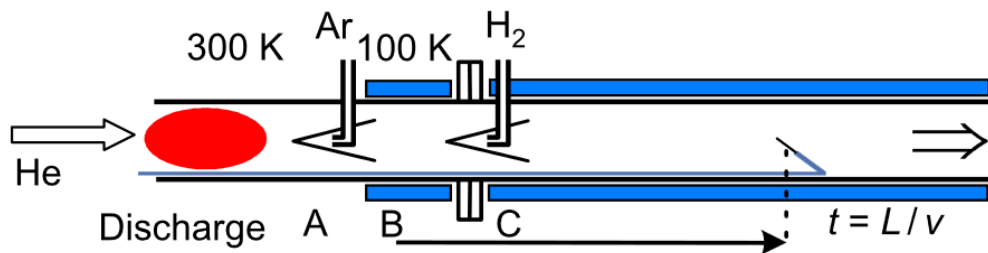
Po technice využívající stacionární dohasínající plazmu byla vytvořena další technika, tentokrát využívající proudící plazmu. Vývoj této techniky začal ke konci roku 1962 v Boulderu v Kolorádu. Tato technologie byla původně vyvinuta pro studium iontů v Zemské ionosféře (Fehsenfeld, a další, 1966, Ferguson, a další, 1998).

Postup měření v proudícím dohasínajícím plazmatu by byl následující (předpokládáme použití Langmuirovy sondy):

Pomocí mikrovlnného výboje vytvoříme plazma. Toto plazma následně proudí skrze trubici, kde do něj po cestě mohou být přidávány různé příměsi. V určité vzdálenosti (tuto vzdálenost je možné měnit během měření) je pak usazena Langmuirova sonda. Tou můžeme měřit různé vlastnosti plazmatu, jako jsou teplota elektronů, hustota elektronů a do jisté míry i hustota kladných iontů (v roce 1994 bylo dokázáno, že hustota kladně nabitých iontů nemůže být, za podmínek používaných k měření disociativní rekombinace, měřena s dostatečnou přesností (Johnsen, a další, 1994)).

Pokud bychom chtěli pomocí této techniky měřit disociativní rekombinaci, bude měřena jako změna hustoty elektronů v závislosti na tom, jak daleko se nachází Langmuirova sonda od místa vzniku dohasínající plazmy (Larsson & Orel, 2008).

Jak již bylo zmíněno, do trubice jsou v různých místech vpouštěny reaktanty. Díky tomu můžeme iontovou chemii ovládat lépe, než ve výše rozebrané metodě stacionární dohasínající plazmy.



Obrázek 3: Přibližné zobrazení aparatury proudící dohasínající plazmy. Schéma není správně naškálováno. Vlevo vstupuje do aparatury helium, které je ionizováno mikrovlnným výbojem, dále prochází do aparatury. Následně je do aparatury vpuštěn argon a další reagující plyny. Na obrázku je také vyznačena pohyblivá Langmuirova sonda, často bývá na konci aparatury zabudován i hmotnostní spektrometr. Trubice s proudícím dohasínajícím plazmatem může být chlazena na nízké teploty, to je na obrázku vyznačeno modrým obalem. Obrázek převzat z (Hejduk, a další 2015).

Pro uvedení způsobu, kterým jsou reakce uvnitř aparatury měřeny, si dáme příklad. Řekněme, že v aparatuře nám v místě, na obrázku 3 označeném jako Ar nebo H_2 , vznikají reakcí s nosným plynem ionty AB^+ . Za předpokladů, že nebudeme mít v trubici žádné další ionty a iont AB^+ bude zanikat pouze disociativní rekombinací, můžeme získat rovnici pro změnu elektronové hustoty:

$$v_p \frac{dn_e}{dz} = D_a \nabla^2 n_e - \alpha(T_e) n_e n_i \quad (6)$$

V této rovnici je z vzdálenost od místa, kde je do trubice přidán reagující plyn a v_p je rychlost dohasínající plazmatu uvnitř trubice. Dva členy na pravé straně jsou jednak pro iont-elektronovou rekombinaci a také pro ambipolární difuzi.

Nyní provedeme dvě úvahy. Jednak budeme předpokládat, že plasma je kvazineutrální, a tedy $n_e = n_i$. Za druhé pak předpokládejme, že máme trubici s dostatečně velkým poloměrem. Pak můžeme zanedbat difuzní člen a rovnici přepsat jako:

$$v_p \frac{dn_e}{dz} = -\alpha(T_e) n_e^2 \quad (7)$$

Kdybychom tuto rovnici vyřešili, vyjde nám obdobně jako u rovnice (5):

$$\frac{1}{n_e} - \frac{1}{n_e(0)} = \alpha(T_e) \frac{z}{v_p} \quad (8)$$

$n_e(0)$ je koncentrace elektronů na počátku, neboli v místě které jsme určili jako $z = 0$. Tato lineární závislost $\frac{1}{n_e}$ na souřadnici z nebude přesná právě poblíž nuly.

Odvození této rovnice pak zanedbává některé reakce, příkladem může být iont molekulová reakce.

Je zajímavé si povšimnout, že se jedná o jinak zapsanou rovnici (5). To je očekávatelné, časový vývoj elektronů je stejný, jen je měřen jiným způsobem.

Pokud bychom zanedbali difuzní člen a počítali se základním difuzním módem, vyjde nám obdoba rovnice odvozené v kapitole [5.2.1](#).

2.2.3 Metoda absorpční spektroskopie a CRDS (cavity ring down spectroscopy)

Absorpční spektroskopie je druh spektroskopie, využívající absorpci záření kvantovým systémem, spojenou s přechodem kvantového systému do jiného energetického stavu. Na začátek této kapitoly budou popsány základní principy absorpční spektroskopie.

Pokud záření prochází skrz homogenní absorbující médium, dochází ke ztrátám intenzity tohoto záření podle Lambert-Beerova zákona (Vendatu, 2022):

$$\frac{dI(x, \nu)}{dx} = -\alpha(\nu)I(x, \nu) \quad (9)$$

Kde $I(x, \nu)$ je intenzita záření o vlnočtu ν a o poloze x . $\alpha(\nu)$ je pak koeficient absorpce závislý na vlnové délce záření.

Tento vztah je možné integrovat (je-li α nezávislé na poloze) a následně přepsat do tvaru:

$$I(d, \nu) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (10)$$

Kde jsme x nahradili za specifickou vzdálenost d , kterou záření v médiu zdolalo.

Spektrální čára charakterizovaná účinným průřezem fotoabsorpce je dána jako (Dohnal, 2013):

$$\alpha(x, \nu) = N(x)\sigma(\nu). \quad (11)$$

V tomto vzorci je $N(x)$ hustota částic absorbujícího média ve vzdálenosti x . Tvar absorpční čáry je dán funkcí $g(\nu)$ definovanou vztahem:

$$\sigma(\nu) = Sg(\nu). \quad (12)$$

S je integrální absorpční koeficient udávající sílu absorpční čáry. Funkce $g(\nu)$ je dále normována na jedničku, tedy platí pro ni vztah:

$$(13)$$

$$\int_0^{\infty} g(v) dv = 1$$

V praxi dochází k rozšiřování spektrálních čar, přesný tvar absorpčních čar je důležitý při vyhodnocování hustoty částic či jejich kinetické teploty. V plazmatu může dojít k rozšířením vlivem mnoha efektů, nejpodstatnější z nich jsou Dopplerovské rozšíření, srážkové rozšíření a přirozené rozšíření (Dohnal, 2013)

Přirozené rozšíření je důsledkem omezené doby života kvantových stavů přítomných v přechodu. Výsledkem tohoto rozšíření je Lorentzova funkce. Tento tvar je dán vztahem:

$$g(v) = \frac{\frac{\Delta\nu}{2\pi}}{(v - \nu_{nm})^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} \quad (14)$$

V tomto vztahu ν_{nm} značí frekvenci přechodu mezi stavy s energiemi E_n a E_m (E_n je energie horního stavu). Pro $\Delta\nu$ platí:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m} \right). \quad (15)$$

τ_n, τ_m značí doby života vyššího a nižšího energetického stavu. V našich plazmatických podmínkách je tento typ rozšíření nejslabší ze zmíněných tří a většinou je ho možné zanedbat.

Dalším rozšířením spektrálních čar je srážkové rozšíření. To je způsobeno kolizemi pozorovaných částic. Dojde-li k neelastické srážce, sledovaná částice je excitována respektive deexcitována do jiného kvantového stavu. Elastická srážka vede k náhodným změnám fáze vlnové funkce. Výsledný tvar absorpční čáry je pak opět Lorentzova funkce s pološířkou:

$$\Delta\nu = \frac{f_{col}}{2\pi} \quad (16)$$

Kde f_{col} je srážková frekvence. Při nízkých tlacích a pro vlnočty používané při našich pokusech, je tento typ rozšíření zanedbatelný vůči Dopplerovskému rozšíření. Až při tlacích nad 1 kPa nebo u těžkých iontů začíná hrát srážkové rozšíření výraznou roli.

Pohyb sledovaných částic vůči světelnému zdroji způsobuje změnu frekvence absorbovaného respektive emitovaného světla pohybující se částice kvůli Dopplerovskému efektu. Sledovaný tvar čáry je pak dán rychlostním rozdělením

studovaných částic. Pokud budeme uvažovat Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí částic, bude výsledná funkce tvaru čáry Gaussova funkce ve tvaru:

$$g(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} \exp\left(-\frac{(v - v_{nm})^2}{2\sigma_D^2}\right)$$

kde pro σ_D platí vztah:

$$\sigma_D = v_{nm} \sqrt{\frac{k_B T_{kin}}{M c^2}} \quad (18)$$

k_B je Boltzmannova konstanta, T_{kin} je kinetická teplota částic, M jejich hmotnost a c rychlost světla.

Metoda CRDS využívá absorpční spektroskopie. Dále tato kapitola krátce pojedná o metodě CRDS.

Na okrajích dutiny jsou dvě silně odrazivá zrcadla (typicky s reflektivitou alespoň $R = 99,9\%$ nebo vyšší), za jedním zrcadlem je umístěn fotodetektor. Mezi zrcadla se pak pustí světelný paprsek, který v rezonátoru putuje od jednoho zrcadla ke druhému a klesá na intenzitě tím, jak nejsou zrcadla dokonale odrazivá. Pokles intenzity je také způsobem prostředím mezi zrcadly, respektive jeho absorpcí záření. Vývoj intenzity světelného signálu na detektoru má charakter exponenciály (viz dále) a nazývá se ring-down (RD). V některých plynech je možné díky metodě CRDS (a až několikakilometrové efektivní délce cesty světelného paprsku skrz prostředí) měřit absorpci s přesností až na ppt⁴.

Tato metoda souvisí s některými zásadními obtížemi, které bylo nutné vyřešit. Jedním z problémů je, že první zrcadlo na vstupu odráží většinu intenzity příchozího paprsku. Druhou obtíží je, že odrážející se světelný paprsek uvnitř rezonátoru interferuje sám se sebou.

Druhý problém je možné vyřešit, a vyřešen tak byl již v roce 1988 O'Keefem a kolektivem (O'Keefe & Deacon, 1988), tím, že se použijí krátké pulzy laseru. Pokud jsou tyto pulzy kratší, než je doba cesty světla mezi zrcadly, k interferenci nebude docházet.

Problém s odrážením paprsku při průchodu přes vstupní zrcadlo může být vyřešen interferencí (Romanini, a další, 1997). Pokud se nastaví správná vzdálenost vstupního zrcadla d , například jeho umístěním na piezo posuv, při vlnové délce

⁴ Particle per trilion (částice z trilionu) (19)

paprsku λ , bude docházet ke kladné interferenci a maximální transmisi paprsku skrz zrcadlo. Tato vzdálenost je dána jako:

$$d = m \frac{\lambda}{2}$$

Kde m je celé číslo.

Intenzita světla se v dutině vyvíjí následovně: po každé rezonanci klesne intenzita světla faktorem R^2 kvůli propustnosti zrcadel. Další ztráty jsou způsobeny prostředím v dutině. Intenzita po n cestách tam a zpět $I(\nu, n)$ pak bude popsána vzorcem:

$$I(\nu, n) = I(\nu, 0)R(\nu)^{2n}\exp(-2nA(\nu)) \quad (20)$$

$I(\nu, 0)$ je počáteční intenzita světla, $A(\nu)$ je pak absorbance světla o dané frekvenci ν .

Tento vzorec můžeme upravit tak, že nahradíme počet vykonaných cest za uběhlý čas, označme tento čas t . Pro t nyní platí $t = \frac{2dn}{c}$. Kde d značí délku mezi zrcadly, c je rychlost světla v prostředí mezi zrcadly. Nyní můžeme rovnici (20) přepsat jako:

$$I(\nu, t) = I(\nu, 0)\exp\left(-\frac{t}{cd}[A(\nu) - \ln(R)]\right) = I(\nu, 0)\exp\left(-\frac{t}{\tau(\nu)}\right) \quad (21)$$

Kde jsme zavedli $\tau(\nu)$ substitucí $\tau(\nu) = \frac{d}{c}[A(\nu) - \ln(R(\nu))]^{-1}$. Pokud by R bylo blízko jedné, můžeme pomocí Taylorova rozvoje přepsat $\ln(R(\nu))$ jako $1 - R$. Navíc předpokládáme, že $R(\nu)$ se s ν mění pomaleji než $A(\nu)$. Pak můžeme dále tvar pro $\tau(\nu)$ přepsat na

$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{1}{\tau_0(\nu)} + \frac{c}{d}A(\nu) \quad (22)$$

Kde jsme nahradili $-\frac{c}{d}\ln(R(\nu))$ pomocí $\frac{1}{\tau_0(\nu)}$. Tato část vzorce značí ztrátu prázdné dutiny, tedy ztrátu, ke které by docházelo, pokud by v dutině nebylo žádné prostředí, byla by vyplněna pouze vakuem.

Metoda užívající absorpční spektroskopie CRDS použitá ke zpracování námi naměřených dat bude popsána později v diplomové práci a to v kapitole [5.1](#) týkající se námi provedeného měření rekombinace kationtu H_3^+ .

2.2.4 Iontové akumulční prstence

V osmdesátých letech dvacátého století se přišlo s novým způsobem výzkumu iontů. Ionty byly udržovány v prstencích. Tento způsob vycházel z principu prstence v CERN. Touto technikou je možné studovat molekulární i atomové ionty. V angličtině je název této aparatury Ion storage ring.

Jedná se o princip založený na udržování stabilního paprsku nabitých částic v prstencích. Ionty v tomto prstenci krouží. V prstenci mohou být přidělány různé přístroje, které měří vlastnosti paprsků a tím i vlastnosti částic, které paprsek tvoří. Doby, které částice v prstenci tráví, jsou mnohem delší, než je potřeba k vývoji systému. V závislosti na různých parametrech mohou částice vydržet v prstencích mnoho hodin (Litvinov, a další, 2013).

Příkladem těchto prstenců mohou být prstence ESR (Franzke, 1987) nebo CSRe (Xia, a další 2002), dále pak CSR (von Hahn, a další, 2016) či projekt MAX IV (Tavares, a další, 2014).

Zásadní vlastností akumulčních prstenců je pak chlazení iontů, díky kterému můžeme zkoumat ionty v nízkých energetických hladinách. Používány jsou stochastické a elektronové chladicí metody. Pro paprsky chlazené elektrony je rozdělení hybnosti skladovaných iontů určeno rovností Coulombovy interakce mezi chladnými elektrony a paprskem iontů. Rozdíly v rychlosti pohybu elektronů a iontů vzniká třecí síla, která zrychluje pomalejší ionty, naopak ionty pohybující se rychleji než paprsek elektronů zpomaluje. Protože ionty v prstenci cirkulují s vysokými frekvencemi, někdy i v řádech megahertz, je toto chlazení pro ionty velmi hojně opakováno. Výsledné rozdělení hybností $\frac{\delta p}{p}$ pak může být dosaženo i v řádech 10^{-5} pro 10^7 molekul. Pro nižší množství molekul v prstenci je možné dosahovat hybnostního rozdělení i o dva řády nižšího. Chlazení paprskem elektronů trvá několik minut. Pokud je účinné stochastické chlazení, může tento čas být zkrácen až na několik vteřin (Litvinov, a další, 2013).

Původně se na udržení iontů v jejich nitru používalo magnetické pole. Novější prstence implementovaly techniku používající sil elektrostatických. Příkladem prstenců používajících magnetické pole mohou být Nizozemský ASTRID (Stensgaard 1988) nebo Švédský CRYRING (Abrahamsson, a další, 1993). Příkladem prstence používajícím elektrostatické síly necht' je ELISA (Møller, a další, 1998) či výše zmíněný CSR (von Hahn, a další, 2016).

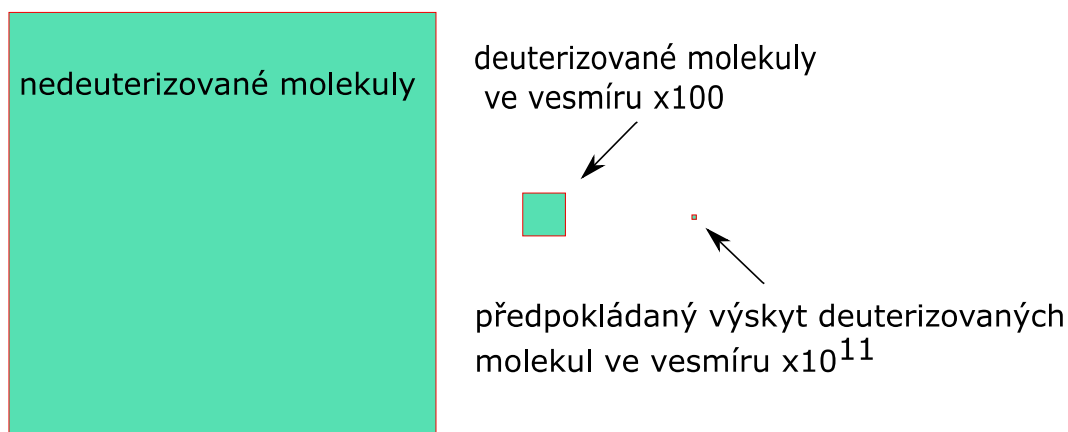
Protože jsou ionty uchovávány v paprscích po dlouhé doby, dochází k náhodným emitacím záření z vyšších rotačních či vibračních stavů a dochází k jejich odstranění. Pokud pro některé ionty k samovolnému odstranění vyšších excitovaných stavů nedochází, může k odstranění těchto stavů posloužit již výše zmíněný elektronový paprsek. Tento paprsek elektronů má jako další využití například měření reakcí iontů s elektrony.

2.3 Deuterium ve vesmíru

Tato podkapitola krátce pojedná o výskytu deuteria a deuterovaných molekul ve vesmíru. Pro obsáhlejší informace viz článek (Millar, 2005).

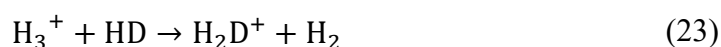
Deuterium je izotop vodíku, v jádře má kromě jednoho protonu také jeden neutron. Ve velkém množství deuterium ve vesmíru vzniklo pouze při jediné události, Velkém třesku. Poměr vodíku a deuteria ve vesmíru nám tak může přinést náhled na veliký třesk. Různé modely pak naznačují, že počet deuteria ve vesmíru se od Velkého třesku snížil 2 – 3krát.

Množství deuteria ve vesmíru je vůči vodíku v poměru 10^{-5} . Na počátku 21. století bylo však ve vesmíru pozorováno veliké množství deuterovaných molekul. Tyto molekuly se nacházejí ve větším množství, než by se vůči samotnému poměru vodíku a deuteria dalo odhadnout na základě prostých statistických úvah. Například trojnásobně deuterizované molekuly amoniaku a metanu jsou v poměru vůči svým nedeuterizovaným izotopologům 10^{-4} , oproti očekávaným 10^{-15} , pro představu viz obrázek 4. Tento jev je vysvětlován exoremicitou/endotermicitou příslušných reakcí a nízkou teplotou v daných prostředích kolem 10 K (Millar, 2005).



Obrázek 4: Vykreslené poměry izotopologů amoniaku ve vesmíru. Největší značka je vyobrazení pro počet nedeuterizovaných molekul, malý čtverec je udán jako množství trojnásobně deuterizovaných molekul, které by se mělo podle jednoduchých výpočtů ve vesmíru nacházet, střední čtverec pak značí množství trojnásobně deuterizovaných molekul, které se ve vesmíru skutečně vyskytuje. Pro lepší viditelnost byly malé čtverce zvětšeny, reálný výskyt izotopologů byl zvětšen stokrát, předpokládaný výskyt pak sto miliardkrát.

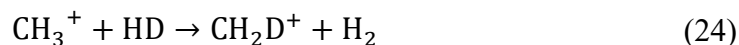
Hlavní reakcí, které obstarává deuterizované molekuly ve vesmírných mračcích, je reakce mezi iontem H_3^+ a molekulou HD. Tato reakce probíhá chemickou rovnicí:



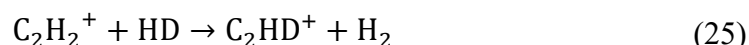
Tato reakce může proběhnout i zpětně, avšak při nízkých teplotách kolem 10 K je zpětná reakce minimální. (Millar, 2005)

H_3^+ a H_2D^+ velmi ochotně reagují se skoro všemi dalšími mezihvězdnými molekulami. Příkladem může být reakce s CO, které vede ke vzniku jak molekul HCO^+ tak ke vzniku DCO^+ .

Dalšími důležitými reakcemi, tvořícími vysoké procentuální zastoupení deuterizovaných molekul jsou:



a



Tyto reakce jsou efektivní do vyšších teplot, nežli reakce (23), a to do teplot 40 až 60 K. Při nízkých teplotách však mají malý vliv, neboť H_3^+ se vyskytuje v mnohem větším množství.

V roce 2000 bylo provedeno pozorování (Ceccarelli, 1998), při kterém byl změřen relativní výskyt deuterizovaných molekul vůči jejich nedeuterizovaným izotopologům. V tomto pozorování byl v mnoha regionech, kde se formují hvězdy

nižších hmotností, zjištěn výskyt D_2CO v poměru až 0,4 vůči H_2CO . Navíc trojnásobně deuterizovaný amoniak byl pozorován vůči normálnímu amoniaku v poměru 10^{-3} , což byl rozdíl 10^{11} oproti předpokládanému množství, které se mělo pozorovat. Vysoká frakce těchto molekul byla v rozporu s modely vytvořenými v devadesátých letech minulého století.

Na začátku 21. století se pak začalo zkoumat, že reakce H_3^+ s HD nemusí končit u H_2D^+ , ale může pokračovat k HD_2^+ a dokonce D_3^+ . Navíc, protože D_3^+ nereaguje s HD, je možné, že by bylo zastoupeno více, než H_3^+ (Millar 2005). Dokonce se ukázalo, že HD_2^+ se v některých mračnech vyskytují ve stejném množství, jako H_2D^+ (Vastel, a další, 2005). To však zvyšuje frakci deuterizovaných molekul ve vesmíru, neboť zatímco předání deuteria u H_2D^+ proběhne pouze v jedné třetině případů, u HD_2^+ tomu je již ve dvou třetinách a u D_3^+ dojde k předání deuteria pokaždé.

3 Použitá aparatura a dřívější měření

V následující kapitole bude krátce pojednáno o aparatuře, která byla použita k měření rekombinačního koeficientu pro kationt H_3^+ a na které je plánováno provést měření rekombinace H_2D^+ a HD_2^+ . Budou popsány její části a zmíněn optický obvod vedoucí infračervené světlo do aparatury.

V další části této kapitoly bude pak uveden příklad použití aparatury na kalibraci tlakové nádoby. Jako poslední budou v kapitole shrnuty dřívější provedená měření rekombinace H_3^+ .

3.1 Aparatura

Námi použitá aparatura (Plašil, a další, 2018) určená k výzkumu procesů v dohasínajícím plazmatu pracuje na principu metody stacionárního dohasínajícího plazmatu se zabudovaným systémem CRDS v blízké infračervené oblasti. Teplotní rozsah této aparatury je v rozmezí od 30 K do 300 K.

Aparatura je verzí kryogenické stacionární dohasínající plazmy. V kavitě je vygenerováno plazma pomocí mikrovlnného výboje a toto plazma je následně zkoumáno pomocí optické absorpce, jmenovitě pomocí metody CRDS. Z vývoje hustoty iontů je následně možné spočítat rekombinační koeficient.

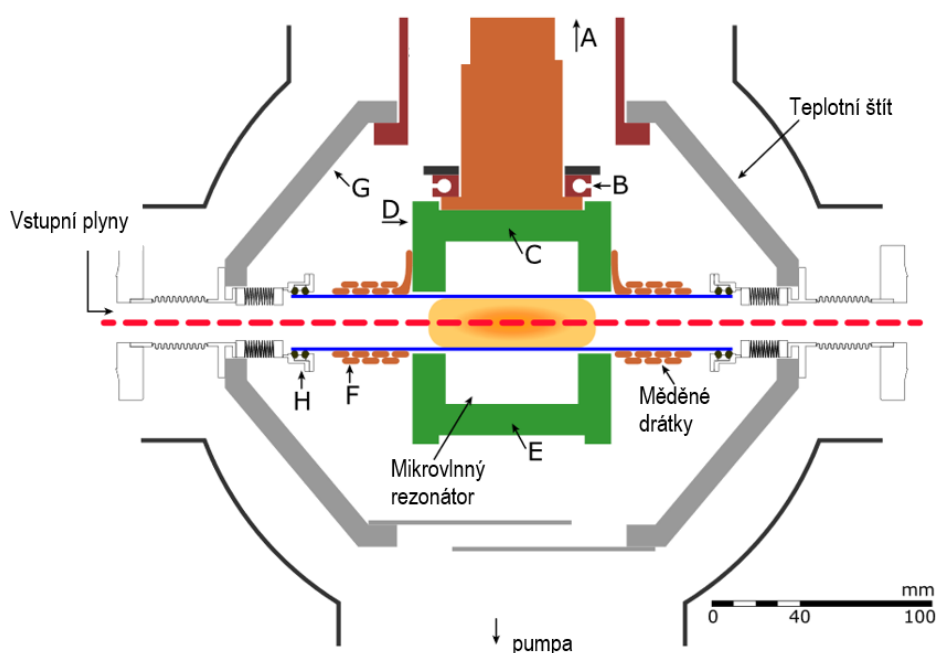
Plazma je vytvářeno v safírové trubici, okolo které je válcovitá kavita mikrovlnného rezonátoru (trubice je dlouhá 20 cm s vnitřním průměrem 2,2 cm). Na obou koncích je safírová trubice prodloužena vlnovci z nerezové ocele, směřujícími k zrcadlům CRDS. Zkoumané plazma neopouští oblast kavity a její nerezové prodloužení. Trubice, její prodloužení, zrcadla, a mikrovlnný rezonátor jsou uloženy v UHV⁵ komoře. K mikrovlnnému rezonátoru je safírová trubice připojena pomocí měděných drátků zajišťujících přenos tepla.

Rezonátor je připojen k chladicí hlavě Sumitomo RDK 408S. Střední část safírové trubice může být ochlazena až na teplotu 25 K. Vzhledem k práci na nízkých teplotách a k potřebě udržet plyny v trubici co nejčistší jsou rezonátor a safírová trubice umístěny ve vakuové komoře. Ta pomáhá s tepelnou izolací od okolí. Toto vakuum je pumpováno na tlaky nižší než 10^{-4} Pa pomocí pumpy Pfeiffer TMH 071P.

⁵ Ultra high vakuum (velmi vysoké vákuum)

Tlaky při měření se uvnitř trubice pohybují v řádech stovek pascalů. K proudění požadového plynu je využita Rootsova pumpa Pfeiffer® WKP 1000 A. Požadový plyn a reagující plyny jsou čištěny před vniknutím do safírové trubice. K čištění jsou použity pasti s tekutým dusíkem.

Mikrovlnný rezonátor je vytvořen z duralové slitiny En Aw 6082. Teplotní štít je vytvořen z jiné duralové slitiny a to ze slitiny EN AW 2030.



Obrázek 5: schematické vyobrazení vnitřní části použité aparatury. Na obrázku jsou mimo jiné písmeny od A do H zobrazeny body, kde probíhá měření teploty. Modře je vyznačena safírová trubice, zeleně mikrovlnný rezonátor, uprostřed nahoře pak oranžovou barvou chladicí hlavice.

Teplota výbojové trubice může být upravena pomocí změn elektrického proudu proudícího skrz teplotní elementy 3039-001 cartridge heaters od firmy Cryo-Con®. Tyto elementy jsou nainstalovány v horní části mikrovlnného rezonátoru a pomáhají během měření udržovat požadovanou teplotu s přesností $\pm 0,5$ K. To není nezbytně nutné, během měření může být hlava vypnuta, růst teploty je přibližně 2 – 3 K za 40 minut.

K monitorování teploty jsou použity různé teplotní senzory. Písmeny A a B a C na obrázku 4 jsou označeny a k monitorování použity křemíkové diody LakeShore® DT-471-CU. V aparatuře jsou použity platinové odporové měřáky od Cryo-Con, CP

100 označen na obrázku písmenem D a XP-1K pod písmenem E, G a H. V místě písmena F je senzor XP-100 RTD.

Cílem mikrovlnné dutiny je vyprodukovat téměř homogenní plazma výbojem o frekvenci 2,4 – 2,6 GHz. Pomocí numerického modelu byla spočítána rezonanční frekvence kavity, která činí $(2,475 \pm 0,050)$ GHz za pokojové teploty 300 K. Změřená rezonanční frekvence kavity při teplotě 300 K a 30 K činí $(2,434 \pm 0,001)$ GHz a $(2,458 \pm 0,001)$ GHz (Plašil, a další, 2018).

Paprsek uvnitř kavity se odráží od vysoce reflektivních zrcadel ve vzdálenosti 82 cm od sebe. Paprsek je upraven akusto-optickým modulátorem.

Pro podrobnější informace o aparatuře viz (Plašil, a další, 2018).

3.2 Využití aparatury na kalibraci

V této kapitole se podíváme na to, jak je možné využít aparatury i jinými způsoby, než jen na měření rekombinačních koeficientů. Zmíněným příkladem bude proběhlá kalibrace. V této kalibraci bylo nutné ověřit údaje o koncentraci HCN na tlakové lahvi, ve které byla směs HCN a He.

3.2.1 Plány pro kalibraci

Plánované měření, pro které byla kalibrace měřena, je rekombinace HCNH^+ s elektrony (na tvorbu HCNH^+ se použije právě HCN). Rekombinace HCNH^+ je v mezihvězdném prostoru důležitá, protože je prekurzorem molekul HCN a HNC, které jsou hojně se vyskytující molekuly v mezihvězdném prostoru, a zároveň se jedná o molekuly s vysokým probiotickým potenciálem (Fontani, a další, 2021).

Nicméně ve vesmíru není poměr HCN/HNC, který by bylo možné očekávat vzhledem k tomu, že HNC je méně stabilní než HCN (Talbi a Elinger, 1998). K vysvětlení tohoto jevu by mohla posloužit právě rekombinace HCNH^+ , při které tyto dva izomery vznikají. Při zmíněné rekombinaci izomery HCN a HNC vznikají v poměru 1: 1 (Mendes, a další, 2012) nebo 3: 1 (Amano, a další, 2008).

Tyto dvě hodnoty se neshodují, navíc byly provedeny pomocí dvou různých technik, první z roku 2008 pomocí absorpční spektroskopie a měření z roku 2012 pomocí techniky akumulárních prstenců.

Co se týče hodnoty rekombinačního koeficientu, nebyl příliš proměřen. K nalezení jsou dvě hodnoty, jedna z roku 1988 a druhá z roku 2001, obě měření jsou provedeny za pokojové teploty 300K. Měření z roku 1988 provedli (Adams a Smith,

1988) pomocí techniky FALP, výsledná hodnota jest $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$. Pozdější měření bylo provedeno na iontovém akumulacním prstenci CRYRING (Semaniak, a další, 2001) a vyšla jim hodnota $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Dalším měřením, pro které je možné použít HCN a které motivovalo kalibrace, je reakce $\text{C}_2\text{H}^- + \text{HCN}$, která vede k tvorbě uhlíkových řetězců.

3.2.2 Rizika spojená s HCN

Ačkoliv je HCN probiotický prvek, pro člověka je prudce jedovatý. Na usmrcení dospělého jedince postačí 50 mg tohoto prvku. Na výpočet však bylo potřeba znát koncentraci ve vzduchu, která je pro člověka smrtelná, tato koncentrace byla zjištěna online z (Hydrogen cyanide fact sheet, 2023) a činila $300 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Následně byla spočtena koncentrace, kterou by dosáhl kyanovodík, pokud by byla do místnosti vypuštěna celá tlaková láhev s tím, že byla známá uvedená koncentrace kyanovodíku na tlakové lahvi. Tato koncentrace byla podle tlakové lahve 2,5% HCN v He. Bylo spočteno, že i kdyby byla vypuštěna celá lahev, lidé pracující v laboratoři by nebyli v ohrožení. V lahvi bylo celkem 6,62 g kyanovodíku, smrtelné dávky by proto bylo dosaženo, pokud by místnost měla rozměry 22 m^3 . Místnost má však minimálně dvakrát tolik, spíš násobně více.

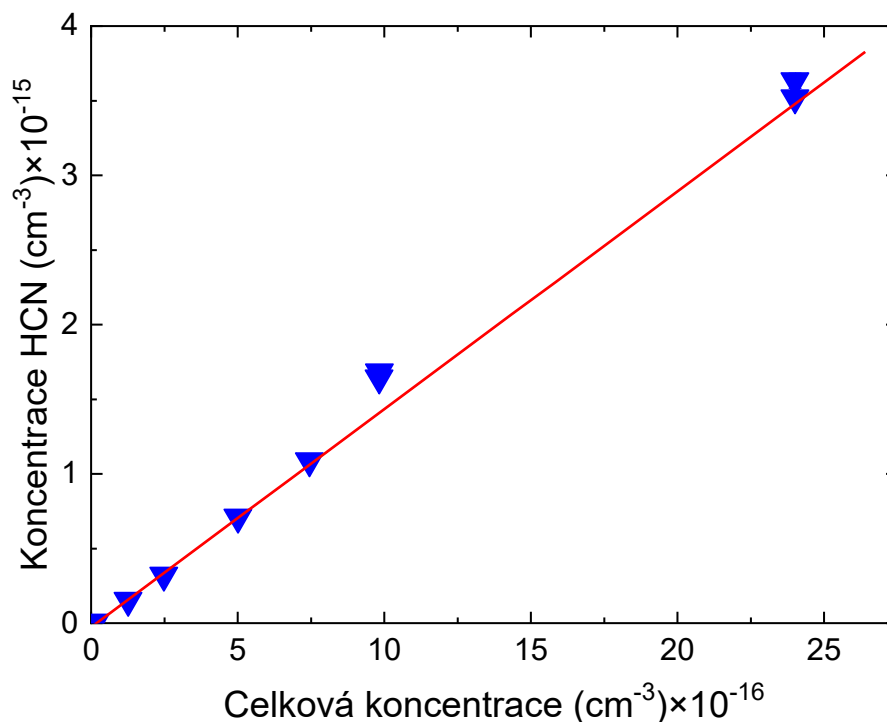
3.2.3 Výsledky kalibrace

Kalibrace měla ověřit, jestli je hodnota koncentrace kyanovodíku uvedená na tlakové lahvi správná. K tomu byly provedeny čtyři měření v CRDS aparatuře. Tato měření je možné rozdělit do dvou skupin podle toho, jestli byla tlaková láhev během měření zahřívána. K důvodu zahřívání se dostaneme později.

Na měření kalibrace byly použity dva rovibrační přechody. Jeden na vlnočtu $6540,538 \text{ cm}^{-1}$, jednalo se o přechod mezi vibračními stavy $0,1^1,0 \rightarrow 2,1^1,0$ a se změnou rotačního kvantového čísla $J'' = 23 \rightarrow J' = 24$. Tento přechod byl použit pro $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. Druhý použitý přechod byl na vlnočtu $6539,561 \text{ cm}^{-1}$ pro izotopolog $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. Jednalo se o přechod mezi kvantovými čísly: vibrační: $0,0,0 \rightarrow 2,0,0$ s $J'' = 23 \rightarrow J' = 24$. Pro spektroskopické značení viz (Arthur, a další, 1970).

Pomocí CRDS pak byly změřeny absorpční čáry kyanovodíku a následně byla z plochy pod absorpční čarou spočtena koncentrace. K tomu byly použity integrální absorpční koeficienty z (Harris, a další, 2006, Makhnev, a další, 2018).

První dvě měření proběhly s tlakovou lahví za pokojové teploty (teploty v laboratoři). Každé měření pak bylo provedeno pro několik různých tlaků. Pro každý tlak se změřila koncentrace HCN a následně byly, pro co nejlepší přesnost měření, hodnoty proloženy lineární regresí. Směrnice této regrese byla pak vzata jako výsledná hodnota kalibrace. Výsledky viz obrázek 6. Chyby dále uvedené v textu jsou statistické.



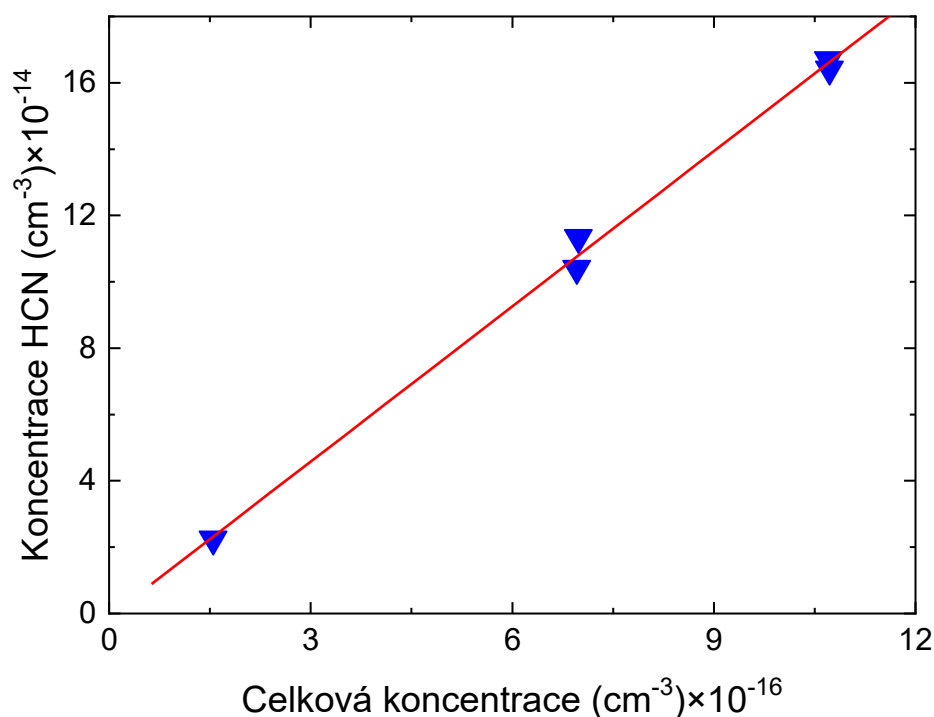
Obrázek 6: Závislost koncentrace HCN vzhledem k celkové koncentraci směsi v aparatuře. Závislost je proložena červenou přímkou, lineární regresí. V tomto případě vyšly hodnoty koncentrace jako $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,51 \pm 0,04)\%$.

V podobném stylu jako na obrázku 6 bylo provedeno i druhé měření. V tom koncentrace vyšla jako $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,69 \pm 0,03)\%$. Obě tyto hodnoty se však neshodují s hodnotami uvedenými na tlakové lahvi. Bylo potřeba najít důvod, proč jsou hodnoty rozdílné. Buďto chybu při měření kalibrace, nebo ověřit, že údaje na tlakové lahvi jsou uvedeny nesprávně.

Jako možný důvod nesrovnalostí nás napadl fakt, že HCN kapalní při teplotě 25,6°C. V místnosti, kde probíhalo měření, bylo mezi 23,4 °C a 24,1 °C v závislosti na měření. V tlakové lahvi tedy mohlo docházet ke kapalnění kyanidu a koncentrace ve směsi s Heliem proudící do aparatury tak mohla být nižší. K odstranění této

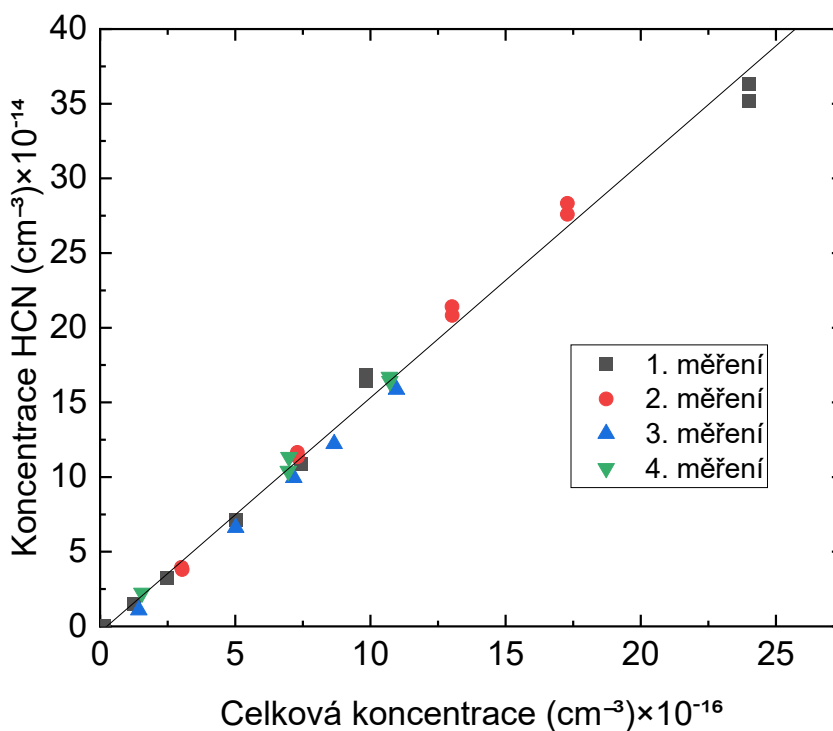
možnosti bylo vytvořeno externí zahřívání tlakové lahve. Toto topení bylo schopnost zvednout teplotu lahve a jejího obsahu dostatečně vysoko nad teplotu kondenzace HCN, k teplotám okolo 40°C.

Opět proběhla dvě různá měření. Způsob zpracování měření byl stejný, jako v případě bez zahřívání lahve. Výsledky jednoho z těchto měření jsou uvedeny na obrázku 7.



Obrázek 7: Závislost koncentrace HCN vzhledem k celkové koncentraci směsi v aparatuře. Závislost je proložena červenou přímkou, která značí lineární regresi. V tomto případě vyšly hodnoty koncentrace jako $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,56 \pm 0,05)\%$. V tomto případě bylo navíc při měření zapnuto externí zahřívání tlakové lahve s Heliem a HCN.

Pro aktuální dvě měření pak vyšly koncentrace HCN v tlakové lahvi jako $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,57 \pm 0,03)\%$ a $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,56 \pm 0,05)\%$. Tato dvě měření však vyšla takřka stejně, jako měření bez použití zahřívání tlakové lahve. Proto byla všechna měření z CRDS aparatury vzata dohromady a byl získán finální výsledek pomocí další lineární regrese. Všechna data daná dohromady a celkový výsledek kalibrace je pak zobrazen na obrázku 8.



Obrázek 8: kalibrace koncentrace HCN v talkové lahvi. Všechna měření jsou dána dohromady a proložena lineární regresí. Na obrázku jsou rozlišeny hodnoty pro měření se zahříváním tlakové lahve a pro měření, která byla provedena bez zahřívání. 1. a 2. měření bylo provedeno bez zahřívání, 3. a 4. měření pak bylo s vnějším zahříváním tlakové lahve. Je však vidět, že zahřívání mělo na měření minimální vliv. Výsledek lineární regrese pak dal $\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{He}}} = (1,57 \pm 0,03)\%$.

3.2.4 Diskuze výsledků kalibrace

Provedená kalibrace se neshodovala s koncentrací uvedenou na tlakové lahvi. Rozdíl mezi těmito dvěma koncentracemi byl přes 30%, což jsou vysoké hodnoty. Špatné koncentrace HCN v tlakové lahvi by pak mohly vést ke špatným výsledkům při měření rekombinace HCNH^+ . Vzhledem k rozdílným výsledkům jsou plánovány další kalibrační pokusy pomocí reakce se známou rychlostní konstantou. Tato další měření jsou naplánována na dvacet dvou pólové pasti. Tato měření finálně rozhodnou, jestli bylo měření v aparatuře správné, nebo bylo zatíženou nějakou opomenutou chybou.

Výsledná chyba pod obrázkem 8 je pouze statistická, při měření byla přítomna i chyba systematická. Jedná se o chybu určení tlaku použitým barometrem (ta však

byla podle výrobce barometru pouze 0,2% ze změřené hodnoty), či další chyby jako je nepřesně změřená vzdálenost zrcadel v aparatuře (opět v řádek desetin procenta).

3.3 Předchozí měření

H_3^+ je významným astrofyzikálním iontem, jedním z nejvíce se vyskytujících iontů v mezihvězdném prostoru. V mezihvězdném prostoru je to jeden z klíčových prvků v mezihvězdné chemii (Oka, 2006). Proto se měření jeho rekombinace lidé věnují už desítky let (Larson & Orel, 2008). V této kapitole budou shrnuty některé změřené výsledky.

V průběhu let byly výsledky rekombinačních koeficientů s elektrony poměrně nekonzistentní. Opravdu, koeficienty publikované pro teploty kolem 300 K se do sebe liší o více než o řád, viz některé uvedeny v tabulce níže.

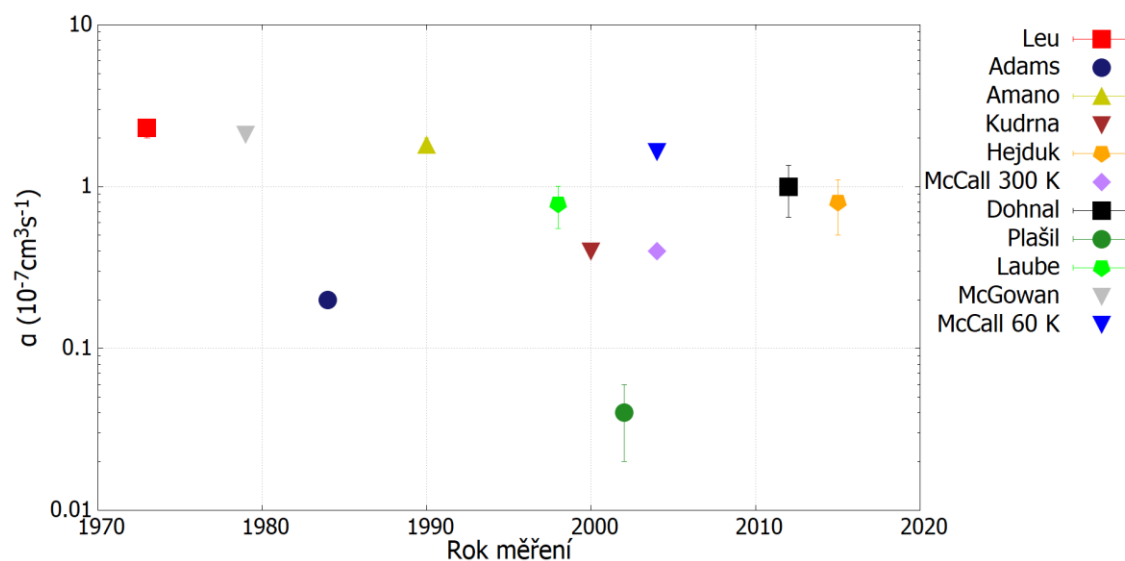
Tabulka 1: Tabulka některých dříve měřených hodnot rychlostního koeficientu rekombinace pro kationt H_3^+ . Tato měření jsou v rozmezí mezi lety 1973 a 2015. Měření jsou provedena pro různé teploty, zpravidla pro pokojových 300 K a nižší.

α ($10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Použitá metoda	Teplota (K)	Reference
$2,3 \pm 0,3$	SA	300	(Leu, a další, 1973)
2,1	MB	<1000	(McGowan, a další, 1979)
< 0,2	FALP	300	(Adams, a další, 1984)
$1,8 \pm 0,2$	IR	300	(Amano, 1990)
$0,78 \pm 0,23$	FA	300	(Laubé, a další, 1998)
< 0,4	SA	300	(Kudrna, a další, 2000)
$0,04 \pm 0,02$	SA	260	(Plašil, a další, 2002)
0,4	CRYRING	300	(McCall, a další, 2004)
1,65	CRYRING	60	(McCall, a další, 2004)
$1,0 \pm 0,4$	CRDS	82	(Dohnal, a další, 2012)
$0,8 \pm 0,3$	FA	60	(Hejduk, a další, 2015)

V tabulce je vidět, že se naměřené hodnoty opravdu příliš neshodují. Takovýchto různých měření bylo navíc provedeno mnohem více. Až v tomto století začalo postupně docházet ke konvergenci výsledkům k aktuálním předpokládaným přibližně $0,8 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

V dřívějších měření byly často opomíjeny různé efekty. Při měření (Amano 1990) a (Leu, a další, 1973) docházelo k trojčásticové rekombinaci, která zvyšovala měřený rekombinační koeficient (Glosík, a další, 2015). V jednom případě šlo o trojčásticovou rekombinaci s heliem a ve druhé šlo o trojčásticovou rekombinaci s molekulárním vodíkem. V měření od (McCall, a další, 2004) byly ionty rotačně excitované. V měření (Plašil, a další, 2002) bylo ve směsi velmi málo molekulárního vodíku a pravděpodobně nedocházelo k termalizaci kationtů H_3^+ .

Hodnoty z předchozí tabulky byly pro lepší přehled vykresleny na následujícím obrázku 9, kde je lépe vidět, jak jsou hodnoty rozdílné.



Obrázek 9: Na obrázku je patrné, že se s přibývajícím roky hodnota naměřených bodů přibližovala aktuálním měřeným hodnotám okolo $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ne všechny hodnoty jsou měřeny pro stejné teploty, viz tabulka výše.

4 Kinetický model

V této kapitole se budeme zabývat kinetickým modelem vytvořeným pro nalezení ideálních podmínek probíhajícího experimentu. Bude to hledání počátečních podmínek pro maximalizaci výskytu iontů H_2D^+ a HD_2^+ v aparatuře během měření.

Jak již bylo zmíněno, před měřením je potřeba nalézt vhodné počáteční podmínky. Jedná se o koncentrace částic, které budou vpouštěny do aparatury, aby po výboji vzniklo v plazmatu co nejvyšší množství nabitých částic, které potřebujeme. Při našem měření jsou do aparatury vpouštěny konstantní toky z tlakových lahví, obsahujících potřebné plyny. V případě měření H_2D^+ budeme chtít po výboji co nejvyšší koncentrace H_2D^+ a ideálně, aby tento iont byl v dohasínajícím plazmatu dominantní.

Vzhledem k tomu, že měření proběhne pro specifické stavy H_2D^+ respektive HD_2^+ , tedy pro ortho a para stavy, modelovali jsme (především) i to, v jakém stavu se budou molekuly nacházet. A opět jsme se snažili, aby výsledné složení dohasínajícího plazmatu mělo co nejvyšší procento iontů ve stavu, který budeme chtít měřit.

Kinetické modelování bylo provedeno v programovacím jazyce Python, pomocí programu (Munzar, 2016), který byl schopen vypisovat koncentrace jednotlivých prvků v závislosti na čase a počátečních podmínkách vložených do modelu.

K vytvoření kinetického modelu bylo potřeba sepsat reakce, které budou v aparatuře probíhat, respektive u kterých předpokládáme, že k nim bude docházet. Iont molekulové reakce byly vzaty z publikace: (Hugo, a další, 2009). Tyto reakce jsou pak vloženy do programu, počítajícího kinetický model. Tento model je řešen pomocí metody ISODA (Munzar, 2016).

Použité chemické reakce, jsou uvedeny v přílohách.

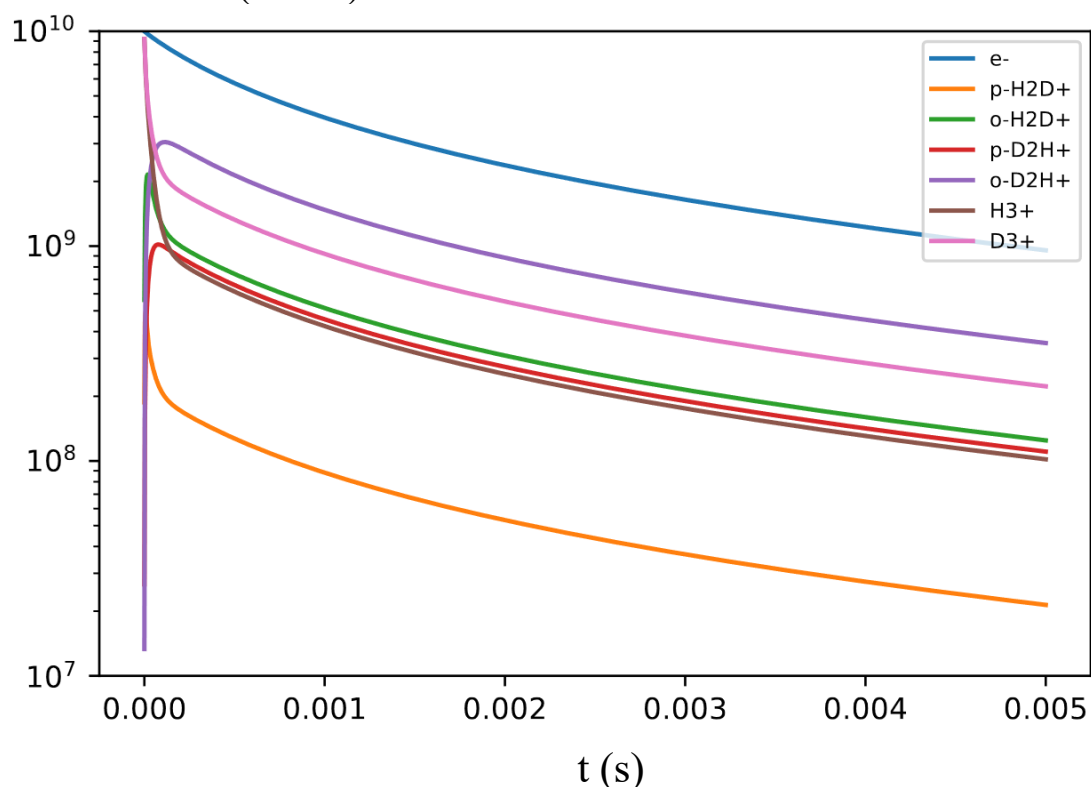
V modelu se nastavovaly počáteční podmínky, v případě přípravy na měření rekombinace kationtů HD_2^+ a H_2D^+ to jsou koncentrace plynů molekulárního vodíku H_2 a molekulárního deuteria D_2 . V kinetickém modelu používáme vodík a deuterium v normálním složení. To znamená, že poměr ortho a para stavů je takový, jaký se dá normálně zakoupit v tlakových lahvích.

Model funguje až po vyhasnutí výboje, je tedy nutné odhadnout, jaké množství iontů a elektronů bude během výboje vznikat. Z dřívějších měření máme informace, že elektronů vzniká řádově 10^{10} . Stejný počet, jako je v modelu elektronů, je pak do

modelu přidán ve formě různých kationtů. Odhad počátečních podmínek kationtů z (Dohnal, 2016)

V simulacích bylo požadováno, aby byly nejvíce přítomné ionty HD_2^+ a H_2D^+ a to ve specifických kvantových ortho a para stavech. Vytvořené simulace s výsledným výskytem HD_2^+ a H_2D^+ jsou pak na obrázcích níže.

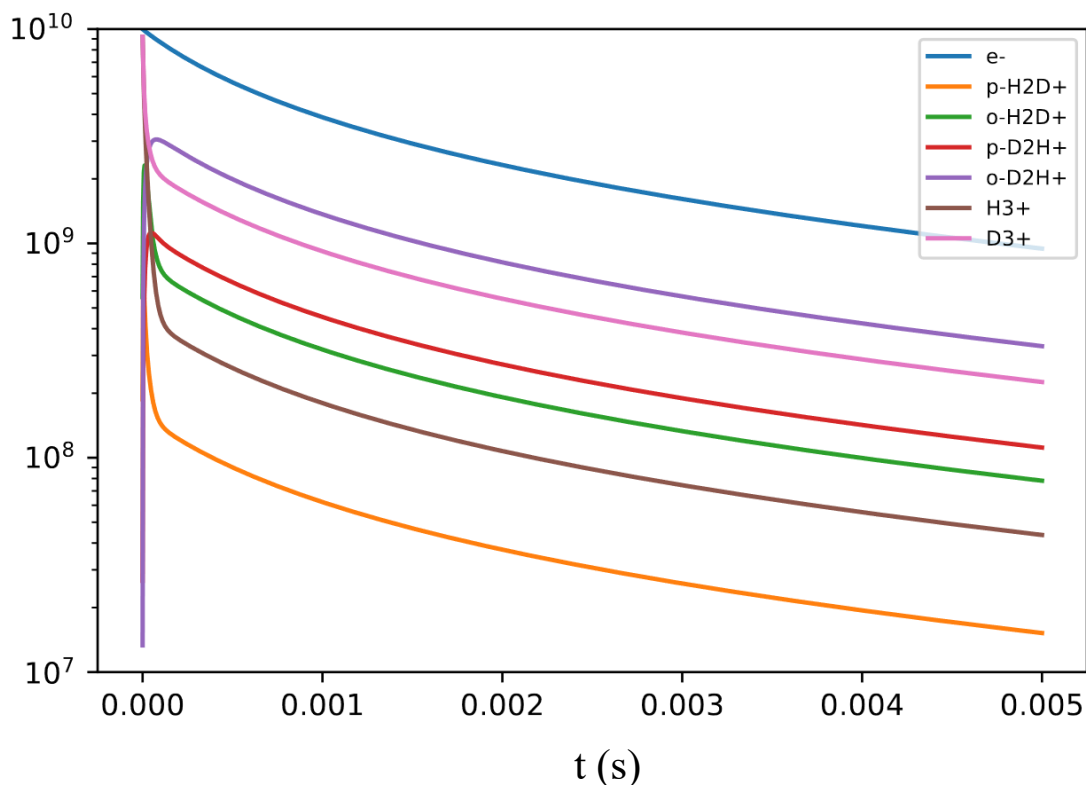
Koncentrace (cm^{-3})



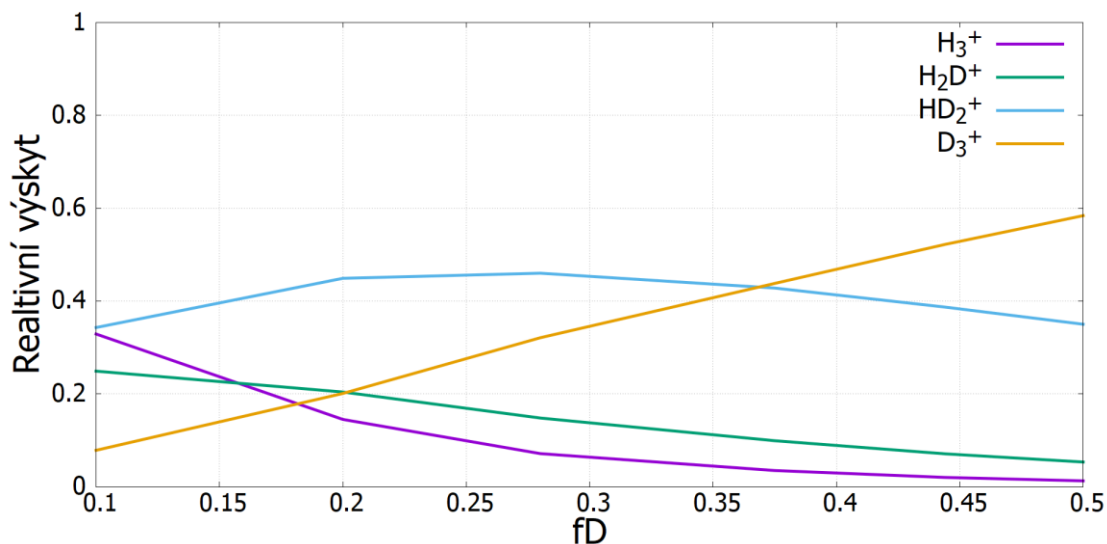
Obrázek 10: vývoj koncentrací iontů po výboji vytvořený kinetickým modelem za teploty 50 K. V tomto případě byl vytvořen v modelu dominantním kationt D_2H^+ , ve vyšším množství se již začíná vyskytovat D_3^+ , značné množství je také kationtu $\text{o-H}_2\text{D}^+$. Počáteční koncentrace vstupních plynů byly: p-H_2 $2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, o-H_2 $7,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, p-D_2 $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, o-D_2 $1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Tyto koncentrace jsou v naší aparatuře dosažitelné.

Bylo ověřeno, zdali námi vytvořený model odpovídá podmínkám, kterých je během měření dosahováno. K tomu bylo použito dříve provedené měření (Dohnal, a další, 2016). Námi modelovaný poměr iontů H_3^+ , H_2D^+ , HD_2^+ a D_3^+ je zobrazen na obrázku 12.

Koncentrace (cm^{-3})



Obrázek 11: vývoj koncentrací iontů po výboji vytvořený kinetickým modelem za teploty 50K. V tomto případě byl opět vytvořen v modelu dominantním kationt $o\text{-D}_2\text{H}^+$. Oproti předchozímu modelu je však vyšší množství $p\text{-D}_2\text{H}^+$ na úkor $o\text{-H}_2\text{D}^+$. Počáteční koncentrace vstupních plynů byly: $p\text{-H}_2$ $2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $o\text{-H}_2$ $7,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $p\text{-D}_2$ $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $o\text{-D}_2$ $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 12: Modelovaný vývoj koncentrací jednotlivých kationtů v dohasínajícím plazmatu. Na ose x fD značí, jaký byl poměr koncentrací $\frac{D_2}{D_2 + H_2}$ vpuštěný do aparatury. Na modelu je vidět, že již za relativně nízkého zastoupení D_2 v aparatuře je dominantním iontem D_3^+ , to se neshoduje s článkem (Dohnal, a další, 2016), se kterým bylo provedeno srovnání.

Námi vytvořený model chemické kinetiky tedy plně neodpovídá pozorování. V modelu mohou být použity chybné reakční koeficienty, nebo může v dohasínající plazmě docházet k nějakým dalším efektům, se kterými model není schopen počítat.

5 Výsledky práce

V této kapitole budou zobrazeny výsledky z měření v kryogenní SA-CRDS aparatuře. V rámci práce byla změřena efektivní rekombinační koeficient kationtu H_3^+ , také koncentrace kationtu H_3^+ a jeho kinetická teplota. Následně byl pomocí předchozích výsledků spočten binární rekombinační koeficient pro rekombinaci s elektrony pro kationt H_3^+ .

5.1 Množství H_3^+ při měření a jeho kinetická teplota

Při měření rekombinačního koeficientu je možné zjistit, v jakých koncentracích se nachází jednotlivé stavy H_3^+ . Myšleny jsou stavy jaderných spinů H_3^+ , ortho a para. Ortho je stav, kdy je spinová vlnová funkce symetrická a para je stav, kdy je výsledná vlnová funkce antisymetrická vůči operacím symetrie bodové grupy iontu H_3^+ .

Měření byla provedena na dvou různých blízkých vlnočtech. Jedná se o absorpční čáry pro iont H_3^+ . Jedna z nich má jako dolní stav energeticky nejnižší para stav a je na vlnočtu $7237,285 \text{ cm}^{-1}$ a druhá má jako dolní stav energeticky nejnižší ortho stav a je na vlnočtu $7241,245 \text{ cm}^{-1}$.

Absorpční čára na vlnové délce $7237,285 \text{ cm}^{-1}$ je rovibračním přechodem. Jedná se o druhý overtone, kde se vibrační kvantová čísla mění $v'' = 0,0^0 \rightarrow v' = 0,3^1$ a dochází k rotačnímu přechodu $J'' = 1 \rightarrow J' = 2$ s $G = 1$. Absorpční čára na vlnové délce $7241,245 \text{ cm}^{-1}$ je pak taktéž rovibračním přechodem. Jedná se o přechod mezi vibračními čísly jako v přechozím případě, rotační přechody jsou $J'' = 1 \rightarrow J' = 2$ s $G = 0$, pro spektroskopické značení viz (Lindsay & McCall, 2001).

Absorpční čáry byly měřeny během prvních dvou měření uvedených v tabulce 2 v kapitole: [Měření rekombinace \$H_3^+\$](#) . Absorpční čáry byly následně proloženy Gaussovou funkcí ve tvaru: $f(x) = a + A/(w * \sqrt{\frac{\pi}{2}}) * \exp(-2 * (\frac{x-x_0}{w})^2)$. V tomto tvaru jsou a, A, w , a x_0 parametry funkce, které byly fitovány. Pokud nafitovaný parametr A vydělíme integrálním absorpčním koeficientem (Neale, a další, 1996), specifickým pro danou absorpční čáru a aktuální teplotu, získáme koncentraci absorbujících částic. Jednotlivé integrální absorpční koeficienty byly spočteny pro naše podmínky a jejich hodnoty jsou vidět v tabulce 2.

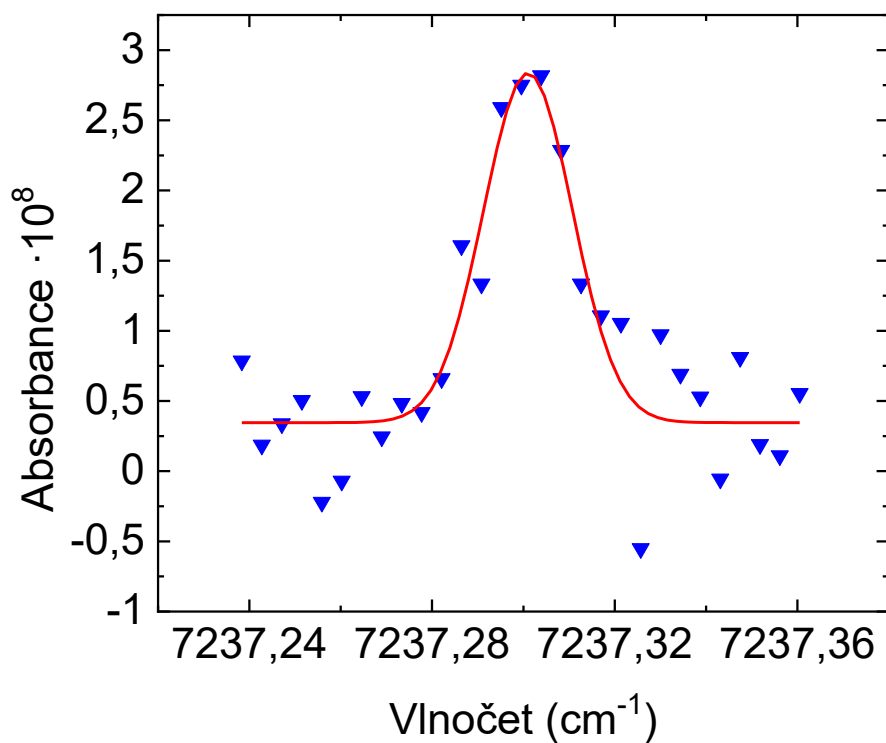
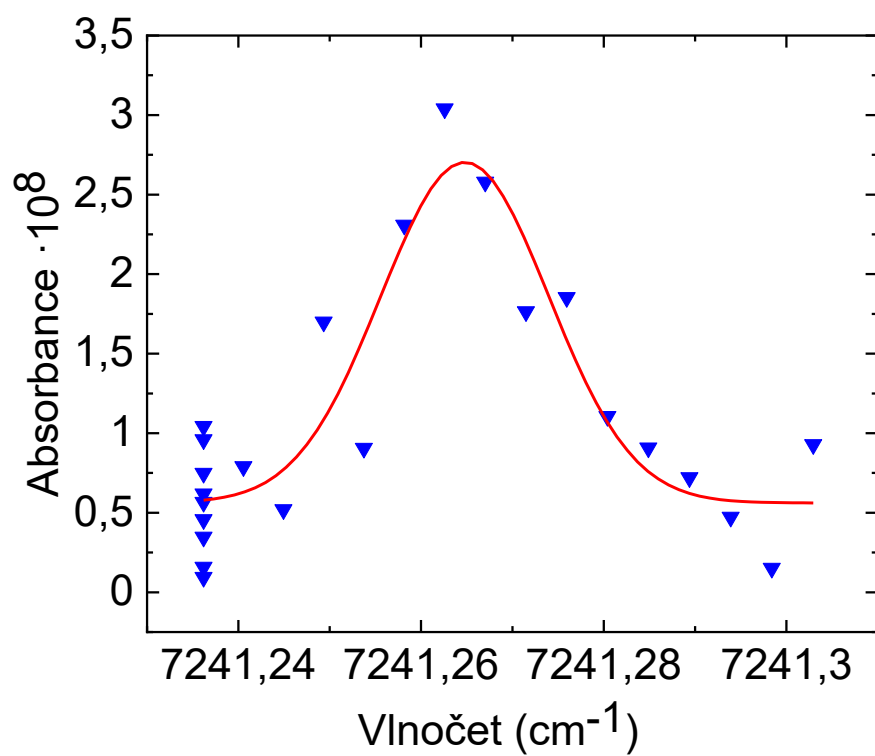
Tento postup je možné použít, pokud máme v měřeném mediu tepelnou rovnováhu. Neboli rotační, vibrační a kinetická teplota měřených molekul se rovnají teplotě neutrálů. Z dřívějších zkušeností víme, že ionty H_3^+ jsou v aparatuře v dobré rovnováze s neutrálním He. (Hejduk, a další, 2015, Dohnal, a další, 2019) Je to způsobena relativně vysokou koncentrací molekul He a nízkým výkonem využitým na výboj, který ionizuje malé procento molekul.

Naměřené profily absorpčních čar jsou zobrazeny na obrázku 9 níže. Pro jednotlivé čáry byly pak spočteny nejprve právě integrální absorpční koeficienty a následně i koncentrace ortho a para H_3^+ . Jednotlivé údaje jsou uvedeny v tabulce 2. Integrální absorpční koeficienty jsou počítány pro všechny energetické hladiny ortho a para stavů, tedy ve výpočtu je započtena i možnost, že některé stavy H_3^+ budou více excitované.

Tabulka 2: Výsledné hodnoty pro měření koncentrace jednotlivých stavů H_3^+ IAK značí integrální absorpční koeficient spočtený pro dané podmínky měření. V tabulce je opět počítáno s termalizací kationtů H_3^+ . Proměřené rozsahy okolo absorpčních čar jsou vidět na obrázku 13.

Stav H_3^+	Teplota kavity (K)	Parametr A	σ_A	IAK	Koncentrace (cm^{-3})
para	57,0	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-19}$	$3,41 \cdot 10^9$
ortho	60,4	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$3,73 \cdot 10^{-19}$	$1,32 \cdot 10^9$

Během měření absorpčních čar je možné zjistit, jaká byla kinetická teplota pozorovaných molekul. Z profilů absorpčních čar jich změřených, a uvedených v minulé kapitole, je možné zjistit kinetickou teplotu kationtů H_3^+ , pro podrobnější informace o rozšíření absorpčních čar viz kapitola [2.2.3](#).



Obrázek 13: změřené profily absorpčních čar pro dva různé vlnočty. Horní graf pro ortho stavy kationtu H₃⁺ a dolní graf pro para stavy. Grafy jsou proloženy Gaussovou funkcí.

Tato kinetická teplota je spočtena pomocí vzorce:

$$T_{\text{kin}} = \frac{\frac{w^2}{2} c^2 M}{k_b \nu_{\text{nm}}^2}$$

Kde c je rychlost světla, M hmotnost iontů, k_b Boltzmannova konstanta a ν_{nm} frekvence přechodu mezi energetickými stavy.

Opět je potřeba proložit absorpční čáry Gaussovou funkcí. Tentokrát, po vyhodnocení parametrů, můžeme kinetickou teplotu spočítat. Pro spočtení je potřeba vědět, jaký je parametr w nafitované Gaussovy funkce. V našich dvou měřeních jsou hodnoty parametru následující: $w = 0,018 \pm 0,003$ a $w = 0,019 \pm 0,002$.

Pomocí těchto hodnot pak přímo spočteme teploty při měření získané z rozšíření absorpčních čar a to jako:

$$T_{\text{kin}} = 50 \pm 12 \text{ K a } T_{\text{kin}} = 55 \pm 8 \text{ K,}$$

měřená teplota pomocí teplotních čidel (teplota kavity) byla pro tato dvě měření postupně:

$$T_{\text{H}} = 57,0 \text{ K a } T_{\text{H}} = 60,4 \text{ K.}$$

Z předchozích hodnot je vidět, že teplotními čidly změřené teploty se shodují s hodnotami, kterým odpovídá rozšíření absorpčních čar. Tedy kinetická teplota měřených iontů v aparatuře je opravdu uvedených cca. 60 K.

Celkové výsledky získané v této kapitole jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 3: Změřené a spočtené parametry při měření absorpčních čar. Sloupec koncentrace vyjadřuje koncentrace všech ortho respektive para stavů za předpokladu termalizace iontů.

Stav H_3^+	Vlnočet čáry (cm^{-1})	Změřená Teplota (K)	Spočtená Teplota (K)	Koncentrace (cm^{-3})
para	7237,285	58,4	50 ± 12	$3,41 \cdot 10^9$
ortho	7241,245	58,9	55 ± 8	$1,32 \cdot 10^9$

5.2 Měření rekombinace H_3^+

V této kapitole se zaměříme na měření rekombinace H_3^+ , pomocí CRDS spektroskopie. Provedeny byly tři měření na různých tlacích, ze kterých je možné spočítat binární rekombinační koeficient pro rekombinaci molekuly H_3^+ s elektrony.

5.2.1 Vyhodnocení koeficientu rekombinace

Nyní bude zkráceně vysvětlen postup, který byl použit k vyhodnocení rekombinačního koeficientu kationtu H_3^+ (Shapko, a další, 2021).

Pokud v aparatuře již nedochází k další tvorbě H_3^+ , bude se jeho vývoj řídit podle rovnice níže:

$$\frac{dn_{H_3^+}}{dt} = -\alpha_{\text{eff}}n_e n_{H_3^+} - \frac{n_{H_3^+}}{\tau}$$

V této rovnici $n_{H_3^+}$ je měřená koncentrace kationtu H_3^+ , n_e je hustota elektronů. α_{eff} značí efektivní rekombinační koeficient, neboli: $\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{bin}} + k_{\text{ter}}n_{\text{He}}$ kde α_{bin} je koeficient binární rekombinace a k_{ter} je koeficient ternární rekombinace. $\frac{n_{H_3^+}}{\tau}$ je pak člen, který zohledňuje ambipolární difúzi a další iont-molekulové reakce.

Když tuto diferenciální rovnici vyřešíme, tak získáme pro koncentraci kationtu H_3^+ následující vztah:

$$n_{H_3^+} = n_{H_3^+}(t_0)e^{-\alpha_{\text{eff}}X(t_i) - \frac{Y(t_i)}{\tau}}$$

Kde ve vztahu pro funkce $X(t_i)$ a $Y(t_i)$ platí vztahy:

$$Y(t_i) = t_i - t_0,$$

$$X(t_i) = \int_{t_0}^{t_i} n_e(t)dt$$

Vztahem výše je následně proložen experimentálně získaný vývoj iontů. Z proložení pak již přímo získáme koeficient α_{eff} a se znalostí ternárního rekombinačního koeficientu a tlaku při měření jsme schopni dopočítat binární rekombinační koeficient.

5.2.2 Výsledky měření

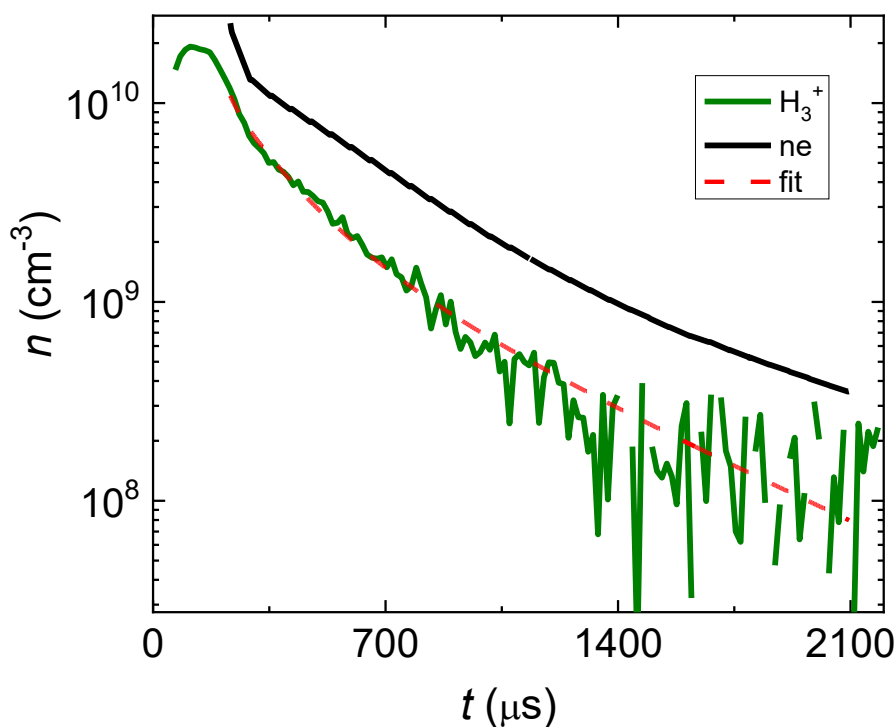
Měření byla prováděna za teplot blízkých 60 K, aby se podmínky co nejvíce přiblížily podmínkám v mezihvězdném prostoru. Postupně byla provedena tři měření pro tři různé tlaky a teploty. Tato měření jsou shrnuta v tabulce 4 níže.

Tabulka 4: parametry tří měření rekombinace kationtu H_3^+ , sloupec absorpční čára říká, na jakém vlnočtu bylo provedeno měření

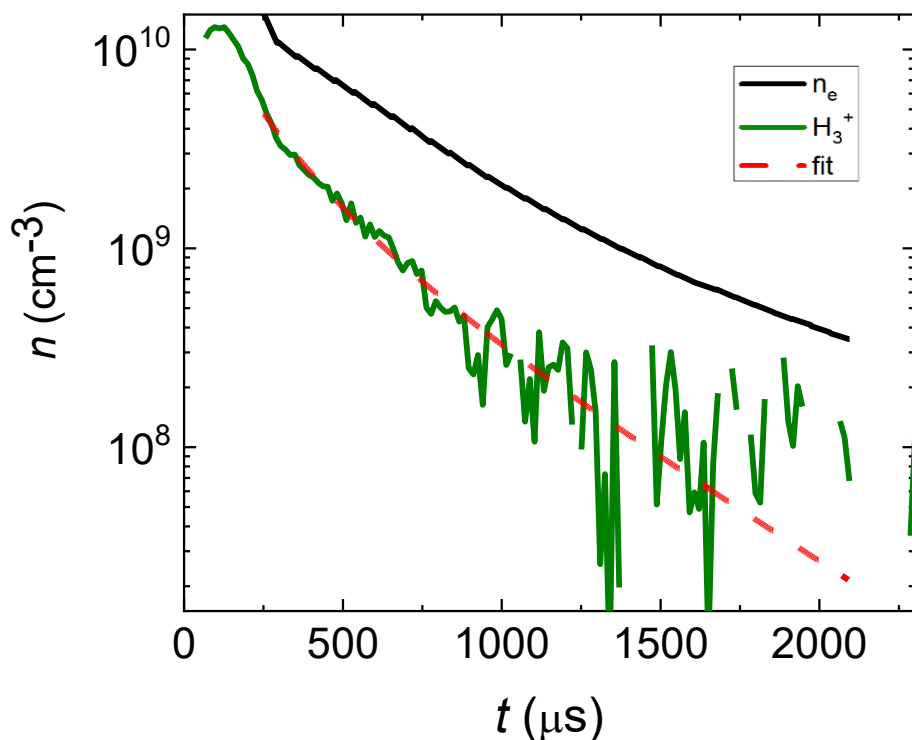
# měření	Tlak (Pa)	Teplota (K)	Absorpční čára (cm ⁻¹)
1.	455	58,9	7241,245
2.	458	58,4	7241,245
3.	550	59,4	7241,245

Jedná se o absorpční čáru popsanou v minulé podkapitole [5.1](#).

V CRDS aparatuře byly měřeny koncentrace H_3^+ a elektronů po výboji. Vývoj koncentrace H_3^+ pak bylo možné proložit funkcí ukázanou v podkapitole 4.1.1. Vývoj koncentrace iontů, elektronů a následné proložení měřených hodnot je zobrazeno na třech obrázcích níže.



Obrázek 14: vývoj koncentrací H_3^+ a elektronů v kryogenní CRDS aparatuře během výboje a v dohasínajícím plazmatu. Výboj končí v čase 218 μs . Červenou čarou na obrázku je proveden fit, výše zmíněnou funkcí. Zelená čára jsou zašuměná reálně změřená data. V tabulce 4 je toto měření označeno číslem dva. Koncentrace prvků v aparatuře byly následující: He $5,57 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Ar $1,95 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, H_2 $6,27 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Výsledná hodnota rekombinačního koeficientu je $\alpha_{\text{eff}} = (2,2 \pm 0,4) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 15: vývoj koncentrací H_3^+ a elektronů v kryogenní CRDS aparatuře během výboje a v dohasínajícím plazmatu. Výboj končí v čase 218 μs . Červenou čarou na obrázku je proveden fit, výše zmíněnou funkcí. Zelená čára jsou zašuměná reálně změřená data. V tabulce 4 je toto měření označeno číslem tři. Koncentrace prvků v aparatuře byly následující: He $6,86 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Ar $1,56 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, H_2 $5,03 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Výsledná hodnota rekombinačního koeficientu je $\alpha_{\text{eff}} = (2,3 \pm 0,4) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Celkově vyšly efektivní rekombinační koeficienty pro jednotlivá měření $\alpha_{\text{eff}} = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}, (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}, (2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Avšak protože jsou tyto hodnoty měřeny pro víceméně podobný tlak (455, 458 a 550 Pa) a jedná se pouze o tři hodnoty, není možné bez velmi vysoké chyby spočítat ternární rekombinační koeficient. Pro spočtení binárního rekombinačního koeficientu byl proto použit koeficient z (Hejduk, a další, 2015). V tomto článku mají ternární koeficient rekombinace vyhodnocený z naměřených dat pro teplotu 60 K jako $k_{\text{ter}} = 1,29 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Po spočtení hodnot ternárních rekombinačních koeficientů pro jednotlivé tlaky nám binární rekombinační koeficienty vyjdou s hodnotami v tabulce 5. Chyba ternárního rekombinačního koeficientu je asi 20%.

Tabulka 5: shrnutí naměřených efektivních rekombinačních koeficientů a spočtených binárních rekombinačních koeficientů za pomoci koeficientu ternární rekombinace z článku (Hejduk, a další, 2015)

# měření	$\alpha_{\text{eff}} (\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) \cdot 10^7$	$k_{\text{ter}} \cdot n_{\text{He}} (\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) \cdot 10^8$	$\alpha_{\text{bin}} (\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) \cdot 10^7$
1.	$2,2 \pm 0,4$	7 ± 1	$1,5 \pm 0,4$
2.	$2,2 \pm 0,4$	7 ± 1	$1,5 \pm 0,4$
3.	$2,3 \pm 0,4$	9 ± 2	$1,4 \pm 0,5$

V tabulce je vidět, že všechna tři měření dávají po zaokrouhlení totožný binární koeficient pro rekombinaci s elektrony a to $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Nyní můžeme hodnoty zprůměrovat a spočíst celkovou výslednou chybu. Výsledný binární rekombinační koeficient nám pak dá:

$$\alpha_{\text{bin}} = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}.$$

V měření, ze kterého byl vzat ternární rekombinační koeficient pro rekombinaci za srážky s heliem (Hejduk, a další, 2015), vyšel binární rekombinační koeficient

$$\alpha_{\text{bin}} = (0,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}.$$

V jiném měření, (McCall, a další 2004) vyšel koeficient

$$\alpha_{\text{bin}} = (1,65) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}.$$

V rámci chyby se naše měření shoduje s měřením z článku (Hejduk M., 2015) i s měřením od (McCall, a další, 2004).

Co se týče porovnání s teorií, podle (Pagani, a další, 2009) vychází:

$$\alpha_{\text{bin}} = 1,195 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}.$$

Tato hodnota je opět v rámci chyby v souladu s námi naměřenými hodnotami.

Toto nové měření má oproti předchozím výše zmíněným výhody. V měření (McCall, a další, 2004) odpovídaly pravděpodobně rotační populace iontů H_3^+ 300 K nebo vyšší (Petrigani, a další, 2010). V měření (Hejduk, a další, 2015) byla měřena pouze hustota elektronů n_e , populační složení iontů bylo pouze odhadováno. V našem měření je měřena koncentrace jak iontů, tak i elektronů, navíc jsou naše rotační teploty 60 K (Dohnal, a další, 2019).

6 Doslov/Závěr

Nejprve byl vytvořen kinetický model, který určil, jaké podmínky budou vhodné pro měření rekombinačních koeficientů u kationtů H_2D^+ a HD_2^+ . Tento kinetický model byl porovnán s předchozím měřením, aby bylo ověřeno, že jeho výsledky dávají smysl.

V následující kapitole byly využity absorpční čáry k zjištění koncentrací kationtu H_3^+ ve směsi a k ověření kinetické teploty uvnitř aparatury. Měření bylo provedeno na dvou absorpčních čarách, jedné pro ortho stav H_3^+ a druhé pro jeho para stav. Bylo ověřeno, že kinetická teplota molekulárních iontů odpovídá teplotě vnitřní části aparatury, kde bylo čidlo. Teplota podle čidla byla zpravidla o trochu větší, než teplota spočtená podle Dopplerovského rozšíření čar, ale v rámci chyby se obě hodnoty shodovaly.

Dále pak proběhlo měření binárního rekombinačního koeficientu pro disociativní rekombinaci s elektrony. Byly provedeny tři sety měření a při každém z nich byl za specifických podmínek vyhodnocen rekombinační koeficient. Tlaky při měření byly 450-550 Pa a teploty byly zvoleny nízké, aby byly podobné teplotám v mezihvězdném prostoru, pod 60 K. Výsledky bylo nutné modifikovat o koeficient ternární rekombinace s heliem. Po vyhodnocení vyšel rekombinační koeficient $\alpha_{\text{bin}} = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$, což se v rámci chyby shoduje s předchozími experimenty i s teorií.

7 Bibliografie

- Abrahamsson K., Andler G., Bagge L., a další, (1993) „CRYRING – a synchrotron, cooler and storage ring“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 79, 269-272
- Adams N. G., Smith D., Alge E., (1984) „Measurements of dissociative recombination coefficients of H_3^+ , HCO^+ , N_2H^+ and CH_5^+ at 95 and 300 K using the FALP apparatus“ *The Journal of Chemical Physics* 81, 1778
- Adams N. G., Smith D., (1988) „Measurements of the dissociative recombination coefficients for several polyatomic ion species at 300 K“ *Chemical Physics Letters* 144, 1, 11-14.
- Amano T., (1990) „The dissociative recombination rate coefficients of H_3^+ , HN_2^+ and HCO^+ “ *The Journal of Chemical Physics* 92, 6492
- Amano T., Zelinger Z., Hirao T., Takano J., Toyoda R., (2008) „HNC and HCN in an extended negative glow discharge: Implication to the branching ratio of the dissociative recombination of HCNH^+ “ *Journal of Molecular Spectroscopy* 251, 1–2, 252-255.
- Arthur G. M., Bruce W. M. O., Sams R. L., (1970) „HCN rotational-vibrational energy levels and intensity anomalies determined from infrared measurements“ *Journal of Molecular Spectroscopy* 36, 433-447
- Bates D. R., (1950) „Dissociative Recombination“ *Physical Review* 78, 492
- Bardsley J. N., (1968) „The theory of dissociative recombination.“ *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 1, 365
- Biondi M. A., & Brown S. C., (1949) "Measurement of electron-ion recombination" *Physical Review* 75, 1700-1705
- Brünken S., Sipilö O., Chambers E. T., a další, (2014) „ H_2D^+ observations give an age of at least one million years for a cloud core forming Sun-like stars“ *Nature* 516, 219-221
- Ceccarelli C., Castets A., Loinard L., Caux E., Tielens, A., (1998) „Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS“ *Astronomy & Astrophysics* 338. 16293-2422
- Dohnal P., (2013). Electron Ion Recombination in Low Temperature Plasma. Dizertační práce, Univerzita Karlova, Praha, Česká Republika
- Dohnal P., Kálosi Á., Plašil R., Roučka Š., a další, (2016), „Binary and ternary recombination of H_2D^+ and HD_2^+ ions with electrons at 80 K“ *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 23549

- Dohnal P., Shapko D., Kálosi Á., Kassayová M., Roučka Š., Rednyk S., Plašil R., Hejduk M., Glosík J., (2019) „Towards state selective recombination of H_3^+ under astrophysically relevant conditions“ *Faraday Discuss* 217, 220-234
- Fehnsenfeld F. C., Ferguson E. E., Schmeltenkopf A. L., (1966) „Thermal-energy ion-neutral reaction rates. III. The measured rate constant for the reaction $O^+(^4S) + CO_2(1\Sigma \rightarrow O_2(^2\Pi) + CO(1\Sigma)$ “ *The Journal of Chemical Physics* 44, 3022-3024
- Ferguson E. E., (1998) „A personal history of the early development of the flowing afterglow technique for ion-molecule reaction studies“ *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 3, 5, 479 - 486.
- Fontani F., Colzi L., Redaelli E., Sipilä O., Caselli P., (2021) „First survey of $HCNH^+$ in high-mass star-forming cloud cores“ *Astronomy & Astrophysics* 651, A94.
- Franzke B., (1987) „The heavy ion storage and cooler ring project ESR at GSI“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 24 (25), 18.
- Glosík J., Plašil R., Kotrik T., Dohnal P., Varju J., Hejduk M., Korolov I., Roučka Š., Kokoouline V., (2010) „Binary and ternary recombination of H_3^+ and D_3^+ ions with electrons in low temperature plasma“ *Molecular Physics* 108, 2253-2264
- Harris G. J., Tennyson J., Kaminsky B. M., Pavlenko Ya. V., Jones H. R. A., (2006) „Improved HCN HNC linelist, model atmospheres synthetic spectra for WZ cas“ *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 367, 400-406
- Hejduk M., Dohnal P., Rubovič P., Kálosi Á., Plašil R., Johnsen R., Glosík J., (2015) „Flowing afterglow study of electron-ion recombination of para- H_3^+ and ortho H_3^+ ions at temperatures from 60 K to 300 K“ *The Journal of Chemical Physics* 143, 044303
- Hugo E., Asvany O., Schlemmer S., (2009) „ $H_3^+ + H_2$ isotopic system at low temperatures: microcanonical model and experimental study“ *The Journal of Chemical Physics* 130, 164302
- Hydrogen cyanide fact sheet. (1. duben 2023). Načteno z WHO: <https://www.emro.who.int/ceha/information-resources/hydrogen-cyanide-fact-sheet.html>
- Johnsen R., Golde M. F., Gougousi T. R., (1994) „Electron-ion recombination measurements in flowing afterglow plasmas“ *Bulletin of the American Physical Society* 2 39, 1456
- Johnsen R., Rubovič P., Dohnal P., Hejduk M., Plašil R., Glosík J., (2013) „Ternary Recombination of H_3^+ and D_3^+ with Electrons in He- H_2 (D_2) Plasmas at Temperatures from 50 to 300 K“ *The Journal of Physical Chemistry A*, 117.

- Kreckel H., Novotný O., Crabtree K. N., a další, (2010) „High-resolution storage-ring measurements of the dissociative recombination of H_3^+ using a supersonic expansion ion source.“ *Physical Review A* 82, 042715.
- Kudrna P., Plašil R., Glosík J., Tichý M., Poterya V. and Rusz J., (2000) „Advanced integrated Stationary afterglow apparatus for study of recombination in He-Ar- H_2 plasma“ *Czechoslovak Journal of Physics* 50, 329
- Larsson M., Orel A. E., (2008) „Dissociative recombination of molecular ions“ Cambridge: Cambridge university press.
- Laubé S., Le Padellec A., Sidko O., Rebrion-Rowe C., Mitchell J. B. A., Rowe B. R., (1998) „New FALP-MS measurement of H_3^+ D_3^+ and HCO^+ dissociative recombination“ *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 31, 2111
- Leu M. T., Biondi M. A., Johnsen R., (1997) „Measurements of Recombination of Electrons with H_3^+ and H_5^+ Ions“ *Physical Review A*, 8, 413
- Lindsay M. C., McCall J. B., (2001) „Comprehensive evaluation and compilation of H_3^+ spectroscopy“ *Journal of Molecular Spectroscopy* 210, 60-83
- Litvinov, Y. A., Bishop, S., Blaum, K., Bosch, F., Brandau, C., Chen, L. X., Zhang, Y. H., (2013) „Nuclear physics experiments with ion storage rings“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 317, B, 603-616
- Makhnev V. Yu., Kyuberis A. A., Polyansky O. L., Mizus I. I., Tennyson J., Zobov N. F., (2018) "A new spectroscopically-determined potential energy surface and ab initio dipole moment surface for high accuracy HCN intensity calculations" *Journal of Molecular Spectroscopy* 353, 40-53
- McCall B. J., Huneycutt A. J., Saykally R. J., (2004) „Dissociative recombination of rotationally cold H_3^+ “ *Physical Review A* 70, 052716
- Mendes M. B., Buhr H., Berg M. H., a další., (2012) „Cold electron reactions producing the energetic isomer of hydrogen cyanide in interstellar clouds.“ *The Astrophysical Journal Letters* 746, 1, L8.
- McGowan J. Wm., Mul P. M., D'Angelo V. S., a další, (1979) „Energy dependence of dissociative recombination below 0.08 eV measured with (electron-ion) merged-beam technique“ *Physical Review Letters* 42, 1186
- Millar T. J., (2005) „Deuterium in interstellar clouds“ *Astronomy & Geophysics* 46, 2.29-2.32
- Møller P. S., (1998) Institute of Storage Ring Facilities, University of Aarhus. „ELISA - an electrostatic storage ring for atomic physics.“

- Munzar M., (2016) „Výpočet energie nabitých a neutrálních částic v aktivním a dohasínajícím výboji“ Bakalářská práce, Univerzita Karlova, Praha, Česká Republika.
- Neale L., Miller S., Tennyson J., (1996) „Spectroscopic Properties of the H_3^+ Molecule: A New Calculated Line List“ *Astrophysical Journal* 464, 615
- Oka T., (2006) „Interstellar H_3^+ “ *The Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 12235-12242
- O’Keefe A., Deacon D. A., (1988) „Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources“ *Review of Scientific Instruments* 59, 2544.
- Pagani L., Vastel C., Hugo E., Kokoouline V., Greene C. H., Backmann A., Bayet E., Ceccarelli C., Peng R., Schlemmer S., (2009) „Chemical model of L183 (L134N): an estimate of the ortho/para H_2 ratio“ *Astronomy & Astrophysics* 494, 623-636
- Petragnini A., Altevogt S., Berg M. H., Bing D., Grieser M., Hofmann J., a další, (2011) „Resonant structure of low-energy H_3^+ dissociative recombination.“ *Physical Review A* 83, 032711
- Plašil R., Dohnal P., Káloši Á., Shapko D., Rednyk S., Johnsen R., Glosík J., (2018). „Stationary afterglow apparatus with CRDS for study of processes in plasmas from 300 K down to 30 K“ *Review of Scientific Instruments* 891, 063116
- Plašil R., Glosík J., Poterya V., Kudrna P., Ruzs J., Tichý M., Pysanenko A., (2002) „Advanced integrated stationary afterglow method for experimental study of recombination of processes of H_3^+ and D_3^+ ions with electrons.“ *International Journal of Mass Spectrometry* 218, 105-130
- Romanini D., Kachanov A. A., Sadeghi N., Stoeckel F., (1997) „CW cavity ring down spectroscopy“ *Chemical Physics Letters* 264, 316-322
- Semaniak J., Minaev B. F., Derkach A. M., Hellberg F., Neau A., Rosén S., Thomas R., Larsson M., Danared H., Paál A., a Ugglas M., (2001) „Dissociative Recombination of $HCNH^+$: Absolute Cross-Sections and Branching Ratios.“ *The Astrophysical Journal* 135, 2, 275-283.
- Shapko D., Dohnal P., Roučka Š., Uvarova L., Kassayová M., Plašil R., Glosík J., (2021) „Cavity ring-down spectroscopy study of neon assisted recombination of H_3^+ ions with electrons“ *Journal of Molecular Spectroscopy* 378, 111450
- Stensgaard R., (1988) „ASTRID – The Aarhus storage ring“ *Physical scripta* 1988, 315
- Stevelfeld J., Delpech J. F., Boulmer J., (1975) „Collisional-radiative recombination in cold plasmas“ *Physical Review A* 12, 1246

- Talbi D., Ellinger Y., (1998) „Potential energy surfaces for the electronic dissociative recombination of HCNH⁺: astrophysical implications on the HCN/HNC abundance ratio“ *Chemical Physics Letters* 288, 1, 155-164.
- Tavares P. F., Leeman S. C., Sjöström M., Andersson A., (2014) „The MAX IV storage ring project“ *Journal of Synchrotron Radiation* 21, 5, 862-877
- Vastel C., Philips T. G., Yoshida H., (2005) „Detection of D₂H⁺ in the dense interstellar medium“ *Caltech 320-47*, 1200 East California Boulevard
- Vendatu. (11. říjen 2022). načteno z Beer Lambert Law: <https://www.vedantu.com/physics/beer-lambert-law>
- Von Hahn R, Becker A., Berg F., Blaum K., a další, (2016); „The cryogenic storage ring CSR.“ *Review of Scientific Instruments* 1; 87 (6): 063115. <https://doi.org/10.1063/1.4953888>
- Xia, J. W., Zhan W. L., Wei B. W., Juan Y. J., Song M. T., Zhang W. Z., Zhou Z. Z., (2002) „The heavy ion cooler-storage-ring project (HIRFL-CSR) at Lanzhou“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 488, 11

Seznam tabulek

Tabulka 1: tabulka některých dříve měřených hodnot rekombinačního koeficientu pro kationt H_3^+ . Tato měření jsou v rozmezí mezi lety 1973 a 2015. Měření jsou provedena pro pokojovou teplota 300 K.

α ($10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Použitá metoda	Teplota (K)	Reference
$2,3 \pm 0,3$	SA	300	(Leu, 1973)
2,1	MB	<1000	(McGowan, 1979)
< 0,2	FALP	300	(Adams, 1984)
$1,8 \pm 0,2$	IR	300	(Amano, 1990)
$7,8 \pm 2,3$	FA	300	(Laubé, 1998)
< 0,4	SA	300	(Kudrna, 2000)
$0,04 \pm 0,02$	SA	260	(Plašil, 2002)
1,65	CRYRING	60	(McCall, 2004)
$1,0 \pm 0,4$	CRDS	82	(Dohnal, 2012)
$0,8 \pm 0,3$	FA	60	(Hejduk, 2015)

Tabulka 2: Výsledné hodnoty pro měření koncentrace jednotlivých stavů H_3^+ IAK značí integrální absorpční koeficient spočtený pro dané podmínky měření. V tabulce je opět počítáno s termalizací kationtů H_3^+ . Proměřené rozsahy okolo absorpčních čar jsou vidět na obrázku 13.

Stav H_3^+	Teplota kavity (K)	Parametr A	σ_A	IAK	Koncentrace (cm^{-3})
para	57,0	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-19}$	$3,41 \cdot 10^9$
ortho	60,4	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$3,73 \cdot 10^{-19}$	$1,32 \cdot 10^9$

Tabulka 3: Změřené a spočtené parametry při měření absorpčních čar. Sloupec koncentrace vyjadřuje koncentrace všech ortho respektive para stavů za předpokladu termalizace iontů.

Stav H_3^+	Vlnčet čáry (cm^{-1})	Změřená Teplota (K)	Spočtená Teplota (K)	Koncentrace (cm^{-3})
para	7237,285	58,4	50 ± 8	$3,41 \cdot 10^9$
ortho	7241,245	58,9	55 ± 6	$1,32 \cdot 10^9$

Tabulka 4: parametry tří měření rekombinace kationtu H_3^+ , sloupec absorpční čára říká, na jakém vlnočtu bylo provedeno měření

# měření	Tlak (Pa)	Teplota (K)	Absorpční čára (cm^{-1})
1.	455	58,9	7241,245
2.	458	58,4	7241,245
3.	550	59,4	7241,245

Tabulka 5: shrnutí naměřených efektivních rekombinačních koeficientů a spočtených binárních rekombinačních koeficientů za pomoci koeficientu ternární rekombinace z článku (Hejduk, a další, 2015)

# měření	$\alpha_{eff} (cm^3 s^{-1}) \cdot 10^7$	$k_{ter} \cdot n_{He} (cm^3 s^{-1}) \cdot 10^8$	$\alpha_{bin} (cm^3 s^{-1}) \cdot 10^7$
1.	$2,2 \pm 0,4$	$7,3 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,43$
2.	$2,2 \pm 0,4$	$7,4 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,43$
3.	$2,3 \pm 0,4$	$8,9 \pm 1,8$	$1,5 \pm 0,44$

Seznam použitých zkratk

CRDS – cavity ring-down spectroscopy

FA - Flowin afterglow, proudící dohasínající plazma

SA – Stationary afterglow, stacionární dohasínající plazma

Ppt – particle per trilion, částice z trilionu

UHV - Ultra high vakuum, velmi vysoké vákuum

Přílohy