



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DISERTAČNÍ PRÁCE

Serhiy Rednyk

**Reakce astrofyzikálně důležitých kladných iontů s molekulami
a atomy při nízkých teplotách**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu
(105. 32-KFPP)

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc.
Konzultant: doc. RNDr. Radek Plašil, Ph.D.

Studijní program: Fyzika
Studijní obor: Fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto disertační 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

podpis

Název práce: Reakce astrofyzikálně důležitých kladných iontů s molekulami a atomy při nízkých teplotách

Autor: Serhiy Rednyk

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc, Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: V této práci jsou prezentovány výsledky experimentální studie reakcí iontů s atomárním a molekulárním vodíkem a dalšími plyny. Experimenty byly provedeny za použití aparatury radiofrekvenční 22-pólové iontové pasti v teplotním rozsahu, který je relevantní pro mezihvězdná mračna (od 300 až do 15 K).

Předkládaná práce je věnována experimentálnímu studiu reakcí iontů NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ s H_2 . Reakce $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ má dva kanály, které vedou ke vzniku NH_2^+ (asi 97 %) a H_3^+ (3 %) s téměř konstantními rychlostními koeficienty reakce. Produktem reakce $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$ jsou pouze ionty NH_3^+ . Měřený rychlostní koeficient reakce klesá se zvyšující se teplotou z $6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ na $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Naměřený rychlostní koeficient reakce $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$, produkující NH_4^+ , roste se snižující se teplotou od 80 do 15 K, což potvrzuje předpokládaný mechanismus tunelování potenciálovou bariérou.

Reakce $\text{NH}^+ + \text{H}$ byla studována za použití kombinace 22-pólové iontové pasti se zdrojem atomárního vodíku. Naměřený rychlostní koeficient reakce ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) je alespoň o jeden řád nižší než odpovídající Langevinův rychlostní koeficient. Porovnání dat s teoretickými výpočty a s výsledky měření, která byla provedena dříve v naší laboratoři, naznačuje, že reakce ($\text{NH}^+ + \text{H}$) je exotermní.

Táto práce také zahrnuje stručný popis našich nedávných experimentů a jejich prvních výsledků – reakce dvakrát nabitých iontů uhlíku C^{2+} s molekulárním vodíkem. Výsledky těchto studií jsou důležité pro pochopení procesů probíhajících v mezihvězdných mračnech.

Klíčová slova: kationty, 22-pólová iontová past, astrochemie, reakce iontů s molekulami, mezihvězdné médium.

Title: Reactions of astrophysically important positive ions with molecules and atoms at low temperatures

Author: Serhiy Rednyk

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor of the doctoral thesis: prof. RNDr. Juraj Glosík, DrSc, Ph.D.,
Department of Surface and Plasma Science

Abstract: In the present work, the results of the experimental study of reactions of ions with atomic and molecular hydrogen are presented. Experiments were performed using a cold radiofrequency 22-pole ion trap apparatus in the temperature range, relevant for interstellar clouds (from 300 down to 15 K).

The present study is devoted to experimental investigation of the reactions of NH^+ , NH_2^+ and NH_3^+ ions with H_2 . The reaction of NH^+ with H_2 has two channels, which lead to NH_2^+ (about 97 %) and H_3^+ (3 %) formation with nearly constant reaction rate coefficients. The reaction of NH_2^+ + H_2 produces only NH_3^+ ions and the measured reaction rate coefficient is decreasing with increasing temperature from $6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ to $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. The measured reaction rate coefficient of NH_3^+ with H_2 , producing NH_4^+ , is increasing with decreasing temperature from 80 K down to 15 K, confirming predicted mechanism of tunneling through a potential barrier.

Reaction of NH^+ + H was studied using a combination of the 22-pole ion trap apparatus and hydrogen atom source. The measured reaction rate coefficient was at least one order of magnitude lower than the Langevin rate coefficient ($\sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Comparison of the data with theoretical calculations and other measurements that were carried out earlier in our laboratory suggests that the reaction (NH^+ + H) is exothermic.

This work also includes a brief description and results of our recent investigation – reactions of doubly charged carbon cations C^{2+} with molecular hydrogen. The results of these studies are significant for understanding the processes which may play an important role in the interstellar medium.

Keywords: cations, 22-pole ion trap, astrochemistry, ion-molecule reactions, interstellar medium.

Obsah

1. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ.....	6
1.1. STRUKTURA A VLASTNOSTI MOLEKULY AMONIAKU A AMONNÉHO IONTU	6
1.2. VÝSKYT AMONIAKU A JEHO DŮLEŽITOST VE VESMÍRU.....	8
2. POPIS EXPERIMENTU	11
2.1. TEORIE ZACHYCENÍ IONTŮ V RADIOFREKVENČNÍ PASTI	11
2.2. URČENÍ RYCHLOSTNÍCH KOEFICIENTŮ IONT-MOLEKULOVÝCH REAKCÍ	16
2.3. APARATURA 22-PÓLOVÉ PASTI	19
2.3.1. <i>Konstrukce Aparatury 22-pólové pasti.....</i>	<i>19</i>
2.3.2. <i>Vakuová část a napouštěcí systém aparatury A22PT</i>	<i>22</i>
2.3.3. <i>Tvorba a vedení iontů.....</i>	<i>27</i>
2.3.4. <i>22-pólová iontová past</i>	<i>33</i>
2.3.5. <i>Detekce iontů</i>	<i>37</i>
2.3.6. <i>Produkce atomárního vodíku a tvorba efuzivního paprsku atomů H ..</i>	<i>39</i>
3. TVORBA AMONIAKU VE VESMÍRU.....	48
4. STUDIUM REAKCÍ TVORBY AMONIAKU	52
4.1. PRVNÍ POKUSY	52
4.2. STUDIUM FORMOVÁNÍ IONTŮ NH_2^+ V REAKCI $\text{NH}^+ + \text{H}_2$	61
4.3. STUDIUM FORMOVÁNÍ IONTŮ NH_3^+ V REAKCI $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$	71
4.4. STUDIUM FORMOVÁNÍ IONTŮ NH_4^+ V REAKCI $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$	79
5. STUDIUM ENERGETIKY REAKCE $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$ V IONTOVÉ PASTI.....	84
5.1. ENERGETICKÁ BILANCE	84
5.2. KALIBRACE KONCENTRACE ATOMŮ H V PAPERU	86
5.3. PRŮBĚH MĚŘENÍ A PRVNÍ VÝSLEDKY	88
6. STUDIUM FORMOVÁNÍ CH^+ V REAKCI DVAKRÁT IONIZOVANÉHO UHLÍKU S VODÍKEM	93
6.1. PRODUKCE, VEDENÍ A ZÁCHYT IONTU C^{2+} V A22PT	94
6.2. REAKCE C^{2+} S H_2	98
DOSLOV.....	104
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	107
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	117
SEZNAM PUBLIKACÍ	119

1. Současný stav poznání

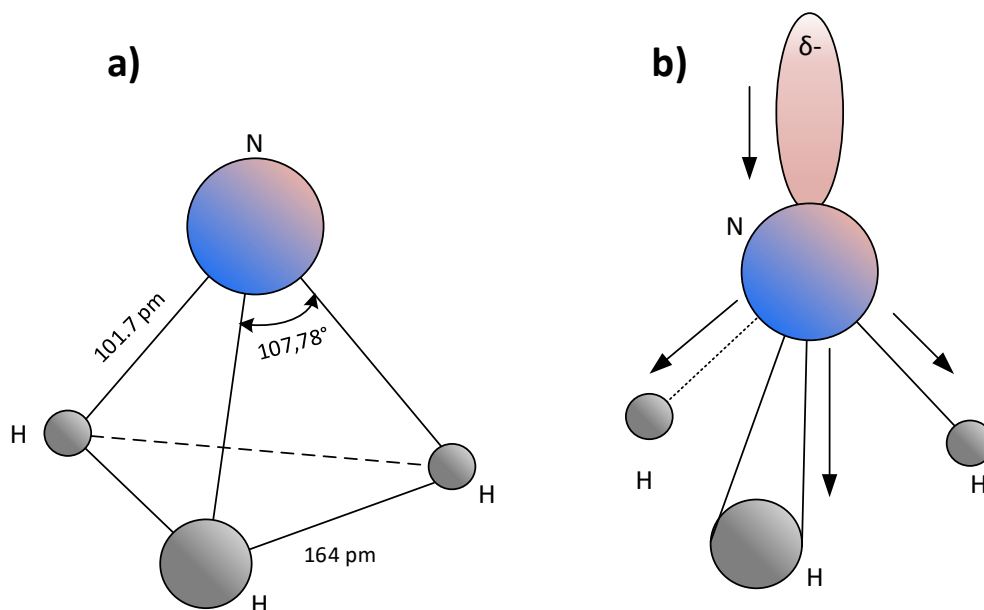
Studium iont-molekulových reakcí, probíhajících za nízkých teplot a zahrnujících ionty obsahující dusík, může poskytnout důležité informace pro pochopení procesů v mezihvězdných mračnách. Například, ionty NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ se zúčastní tvorby amoniaku v mezihvězdném prostředí (Dislaire et al., 2012; Herbst, 2001). Amoniak byl první polyatomovou molekulou, detekovanou v mezihvězdném prostoru (Cheung et al., 1968). Hydridy dusíku NH a NH_2 byly také pozorovány (pro NH viz Meyer&Roth, (1991) a NH_2 – Van Dishoeck et al., (1993)). Tyto dusíkaté hydridy jsou klíčové sloučeniny, vedoucí ke vzniku složitějších molekul, jako jsou HCN , NO , CN^+ atd. (Sternberg&Dalgarno, 1995).

1.1. Struktura a vlastnosti molekuly amoniaku a amonného iontu

Molekula amoniaku NH_3 má geometrii trigonální pyramidy. Úhly mezi vazbami H-N-H jsou $107,78^\circ$, tj. velmi blízké tetraedrickým. Atom dusíku má nevázaný elektronový pár, což je příčinou vzniku elektrického dipólového momentu molekuly (viz obrázek 1.1.1). Kvůli tomu, že relativní Paulingovy elektronegativity (Pauling, 1932) dusíku (3,04) a vodíku (2,20) jsou velmi blízké, vazby N-H mají nízký ionizační stupeň. Proto částečně kladné náboje na atomech H (+0,27) a třikrát vyšší záporný náboj na atomu N jsou malé. Průměrná energie kovalentních vazeb N-H je dost vysoká a rovná se 391 kJ/mol ($4,052 \text{ eV}$) (Szwarc, 1949).

Molekula NH_3 má velký elektrický dipólový moment $4,44 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ (1,331 D), proto je schopna vysokoenergetických interakcí (dipól-dipólových a iont-dipólových). Díky vysoké elektronegativitě dusíku může amoniak vytvářet vodíkové vazby. V kapalném amoniaku na jednu molekulu jsou v průměru méně než dvě vodíkové vazby. Existuje zde trojrozměrná struktura díky tvorbě vodíkových vazeb a dipól-dipólových interakcí molekul NH_3 . Tato struktura je volnější než struktura vody, kde každá molekula má čtyři vodíkové vazby se sousedními molekulami. Proto hustota kapalného amoniaku je mnohem nižší než hustota vody: $0,68$ proti $1,00 \text{ g/cm}^3$. Ze

stejného důvodu je bod varu amoniaku ($-33\text{ }^{\circ}\text{C}$), a bod tání kapalného amoniaku ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) mnohem nižší než odpovídající teploty pro vodu.



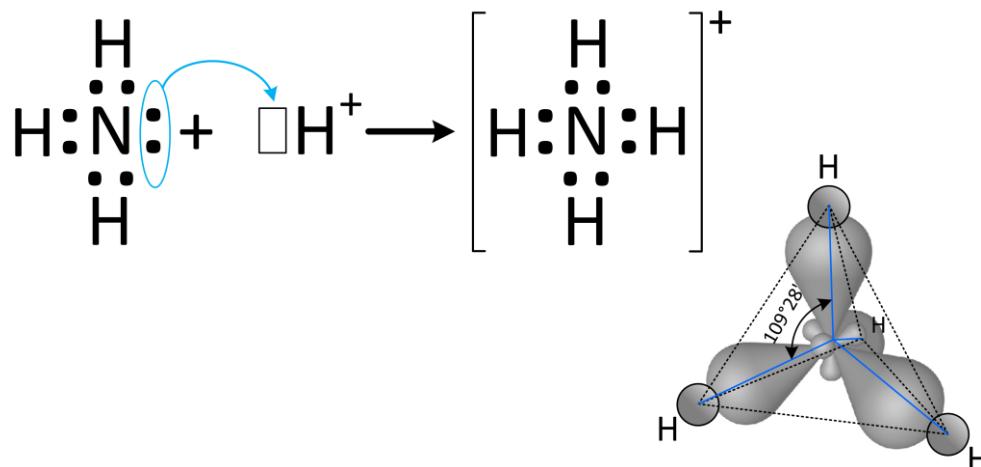
Obrázek 1.1.1: Geometrie a struktura molekuly amoniaku a) - geometrické rozměry; b) - polarita molekuly: šipky označují směry elektrických dipólových momentů vazeb a elektrického dipólového momentu, vznikajícího v důsledku přítomnosti nevázaného elektronového páru (Cídllová, 2018).

Je zajímavé poznamenat, že tvorba vodíkových vazeb a dipól-dipólový interakce mezi molekulami NH_3 a H_2O vedou k neomezené rozpustnosti plynného amoniaku ve vodě. Rozpustnost plynného NH_3 ve vodě za normálních podmínek je 700 objemů v 1 objemu kapalné vody. Hmotnostní podíl amoniaku v nasyceném roztoku při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ je 33,1 %, což zhruba odpovídá koncentraci $17,2\text{ mol/dm}^3$.

Je známo, že amonný kationt (amonium) je kladně nabitý polyatomový iont se sumárním chemickým vzorcem NH_4^+ . Jedním ze způsobů tvorby NH_4^+ , je asociační reakce, když amoniak (jako slabá báze) reaguje s Brønstedovými kyselinami (donory protonů):



Tvorba amonných iontů protonováním amoniaku je znázorněná na obrázku 1.1.2.



Obrázek 1.1.2: Tvorba amonných iontů. Atom dusíku je popsán hybridizací sp^3 . Tři vazby byly vytvořeny kovalentním, a čtvrtá – koordinačně-kovalentním mechanismem. Donor, atom dusíku, poskytuje elektronový pár, akceptor, iont H^+ , poskytuje vakantní elektronový orbital. Poté jsou všechny čtyři vazby N–H ekvivalentní, tj. jedná se o polární kovalentní vazby. Pro detailní vysvětlení procesu hybridizace viz Atkins&De Paula (2013).

Obecně je známo, že amonný iont je mírně kyselý a reaguje s Brønstedovými zásadami, kde produktem je opět molekula amoniaku:



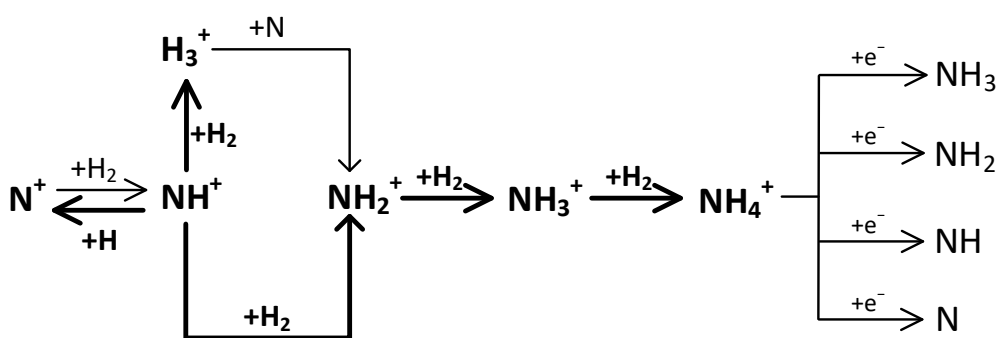
1.2. Výskyt amoniaku a jeho důležitost ve Vesmíru

Ve sluneční soustavě se amoniak vyskytuje v atmosférách vnějších plyných planet jako jsou Jupiter (0,026 % amoniaku) a Saturn (0,012 %). Vyskytuje se spolu s dalšími plyny, jako jsou například, methan, vodík a helium. Uvnitř Saturnu mohou být

zmrazené krystaly amoniaku. Nachází se přirozeně na obou měsících Marsu: Deimosu a Phobosu (Bosanac et al., 2014; Denlinger, 2005).

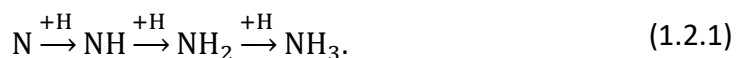
V mezihvězdném prostoru byl amoniak poprvé detekován v roce 1968 pomocí mikrovlnného záření ze středu galaxie. Byla to první polyatomová molekula, která byla objevena tímto způsobem (Cheung et al., 1968, Martin&Ho, 1968). Byly také nalezeny následující izotopové formy amoniaku: NH_3 , $^{15}\text{NH}_3$, NH_2D , NHD_2 a ND_3 (Roueff et al., 2005). Objev třikrát deuterovaného amoniaku byl překvapující kvůli nízkému obsahu deuteria v mezihvězdném prostředí. Předpokládá se, že nízké teploty umožňují této molekule přežít a akumulovat se. Od svého objevu v mezihvězdném prostředí se amoniak etabloval jako neocenitelný spektroskopický nástroj při studiu tohoto prostředí. Kvůli velkému počtu přechodů, citlivých na širokou škálu excitačních podmínek, NH_3 je široce detekován astronomy a jeho detekce byla popsána ve stovkách publikací (viz Cernicharo et al., (2013)). Studium mezihvězdného amoniaku bylo v posledních několika desetiletích důležité v mnoha oblastech vědy. Některé z nich jsou popsány níže.

Na obrázku 1.2.1 jsou uvedeny známé způsoby tvorby amoniaku v mezihvězdném prostoru, vyjádřené pomocí schématu chemických rovnic:



Obrázek 1.2.1: Schématické zobrazení reakcí sloučenin dusíku v mezihvězdném prostředí. Reakce, které byly studovány v naší laboratoři, jsou uvedeny **tučně**. V tomto schématu se používá notace, široce známá v chemii: $+\text{H}_2$ (nebo $+\text{N}$) nad šipkou označuje reaktant (nebo jeho přidání) v konkrétní reakci reakčního řetězce.

Alternativní cestou k formování amoniaku je sekvence reakcí neutrálů na površích prachových zrn (Fedoseev et al., 2015):

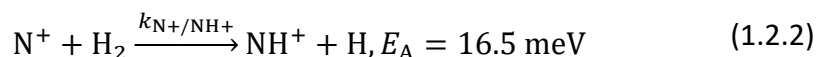


Tento typ tvorby NH_3 a detekovaných izotopologů NH_2D , NHD_2 a ND_3 byl zkoumán při nízkých teplotách přidáváním atomů vodíku a deuteria k atomům dusíku v mezihvězdných analogích ledu, bohatých na CO. Tvorba všech čtyř izotopologů amoniaku byla pozorována pouze při teplotě kolem 15 K, nicméně při vyšších teplotách klesá pod detekční limit (Fedoseev et al. 2015).

Iont NH_4^+ (konkrétně jeho izotopolog NH_3D^+) byl poprvé detekován na frekvenci 262816,73 MHz v Orionu (Orion-IRc2) a ve studeném předhvězdném jádru B1-bS v roce 2013 (Cernicharo et al., 2013). Pozorování byla prováděna pomocí radioteleskopu IRAM 30 m.

První reakce řetězce (viz. obrázek 1.2.1), $\text{N}^+ + \text{H}_2$, byla studována dříve pomocí několika experimentálních technik: SIFDT (Adams & Smith, 1985), CRESU (Marquette et al., 1988) a iontová past (Gerlich, 1993).

V naší laboratoři byla v rámci reakčního řetězce popsaného na obrázku 1.2.1 dříve studována reakce:



a vliv jaderně spinové excitace molekuly vodíku (*para*- a *ortho*-) na její průběh (Žymak et al., 2013; Plašil et al., 2014).

2. Popis experimentu

Tato část práce je zaměřena na popis technik, používaných v našich experimentech. Kromě popisu aparatury 22-polové iontové pasti a zdroje atomárního vodíku jsou zde uvedeny některé technické aspekty provozu aparatury a jejích částí. Obecné teoretické principy radiofrekvenčního (RF) záchytu iontů jsou také stručně popsány v této části.

2.1. Teorie zachycení iontů v radiofrekvenční pasti

Pro lepší pochopení principu zachytávání iontů si nejprve připomeneme pohyb nabitých částic v nehomogenním RF poli. Zde jsou diskutovány pouze základní informace, podrobný popis lze nalézt v monografii Gerlicha (1992).

Klasická pohybová rovnice částice s hmotností m a nábojem q v elektromagnetickém poli s $\vec{E}(\vec{r}, t)$ a $\vec{B}(\vec{r}, t)$ je následující:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q\vec{E}(\vec{r}, t) + q \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B}(\vec{r}, t). \quad (2.1.1)$$

K zachycování iontů v našem zařízení se magnetická pole nepoužívají. Předpokládáme, že kvazistacionární elektrické pole $\vec{E}(\vec{r}, t)$, které se mění „dostatečně pomalu“, se skládá ze statické složky $\vec{E}_s(\vec{r})$ a časově proměnné složky $\vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t + \delta)$:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_s(\vec{r}) + \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t + \delta), \quad (2.1.2)$$

kde $\vec{E}_0(\vec{r})$ je amplituda pole, $\Omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence a δ je fázový posun.

V tomto případě pohyb nabitě částice v elektrickém poli může být popsán následující diferenciální rovnicí:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \vec{E}_s(\vec{r}) + q \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t + \delta). \quad (2.1.3)$$

Abychom částečně zjednodušili tento výraz, můžeme odstranit fázový posun δ a statickou složku položit rovnou nule $\vec{E}_s(\vec{r}) = 0$. V případě homogenního elektrického pole, ve kterém je \vec{E}_0 nezávislé na \vec{r} , vypadá řešení rovnice (2.1.3) takto:

$$\vec{r}(t) = r(0) - \vec{a} \cos \Omega t, \quad (2.1.4)$$

kde \vec{a} je vektor amplitudy pohybu částice:

$$\vec{a} = \frac{q}{m\Omega^2} \vec{E}_0. \quad (2.1.5)$$

Je třeba poznamenat, že pro stabilní pohyb částice v poli by amplituda neměla být příliš velká, a kromě toho, musí splňovat určité podmínky stability. Proto musí být úhlová frekvence pole Ω relativně vysoká. Tato podmínka spolu se vztahy (2.1.1) a (2.1.2) pomohou přibližně popsat pohyb nabitě částice v nehomogenním poli v tzv. „Adiabatické aproximaci“ (Gerlich, 1992).

Řešení rovnice (2.1.3) v případě nehomogenního RF pole je uvedeno s předpokladem, že se pole mění „dostatečně pomalu“ jako funkce \vec{r} . Vektor pohybu \vec{r} částice může být rozdělen na hladký drift $\vec{R}_0(t)$ a rychle oscilující složku $\vec{R}_1(t) = -\vec{a}(t) \cos \Omega t$. Po rozložení $\vec{E}_0(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{R}_0 - \vec{a} \cos \Omega t)$ do Taylorovy řady a po dalších matematických operacích, které zde vynecháme, dostaneme diferenciální rovnici pro driftový pohyb částice:

$$m \frac{d^2 \vec{R}_0}{dt^2} = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \nabla E_0^2, \quad (2.1.6)$$

Tato rovnice ukazuje časově zprůměrovaný efekt oscilačního elektrického pole, který se nazývá „síla gradientu pole“. Jeho směr a síla jsou určeny gradientem E_0^2 .

S ohledem na to, že elektrostatické pole \vec{E}_s lze popsat jeho potenciálem Φ_s :

$$\vec{E}_s = -\nabla\Phi_s, \quad (2.1.7)$$

celková průměrná síla, působící na částici může být vyjádřena jako časově nezávislý „mechanický potenciál“ V^* :

$$V^*(\vec{R}_0) = -\frac{q^2}{4m\Omega^2}E_0^2 + q\Phi_s, \quad (2.1.8)$$

který se nazývá efektivním potenciálem V^* (Gerlich, 1992). S tímto parametrem se rovnice, popisující hladkou trajektorii částice, zjednoduší do tvaru:

$$m \frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = -\nabla V^*(\vec{R}_0). \quad (2.1.9)$$

Rozsah platnosti adiabatického přiblížení je definován konstatováním, že na celé vzdálenosti oscilace, tj. na $2\vec{a}$, musí být změna pole mnohem menší než samotné pole. Lze definovat charakteristický parametr η který určuje vztah mezi těmito dvěma hodnotami:

$$\eta = \frac{|2\vec{a} \nabla \vec{E}_0|}{|\vec{E}_0|}. \quad (2.1.10)$$

Tento parametr se nazývá „adiabatický parametr“, a jeho hodnota by měla být mnohem menší než 1. Dosazením parametru \vec{a} , do rovnice (2.1.4) dostaneme tento vztah:

$$\eta = \frac{2q}{m\Omega^2} |\nabla \vec{E}_0|. \quad (2.1.11)$$

Na základě empirických výsledků a některých číselných výpočtů bylo zjištěno, že maximální hodnota adiabatického parametru by neměla překročit hodnotu $\eta_{\max} = 0,3$. Tento limit je také v souladu s omezením $\eta < 0,4$ které je přijaté pro popis kvadrupólových polí s využitím efektivního potenciálu (Gerlich, 1992).

Dále se podíváme na lineární multipól a jeho použití v našem experimentu. *Lineární multipól* je tvořen sadou $2n$ navzájem rovnoběžných kovových tyčí, sestavených do tvaru kružnice s poloměrem r_0 . V důsledku toho je efektivní potenciál multipólu axiálně symetrický, pokud na jeho tyče není aplikován žádný rozdíl napětí. Tato zařízení mohou být použity jako hmotnostní filtry nebo pasti pro záchyt nabitých částic.

Potenciál uvnitř multipólu může být popsán pomocí RF amplitudy V_0 , úhlové frekvence Ω a stejnosměrného napětí U_0 . Jestli, například, máme 22-pól, který se skládá z 22 tyčí, na 11 tyčí je aplikován potenciál „ $+(U_0 - V_0 \cos \Omega t)$ “ a na dalších 11 tyčí „ $-(U_0 - V_0 \cos \Omega t)$ “:

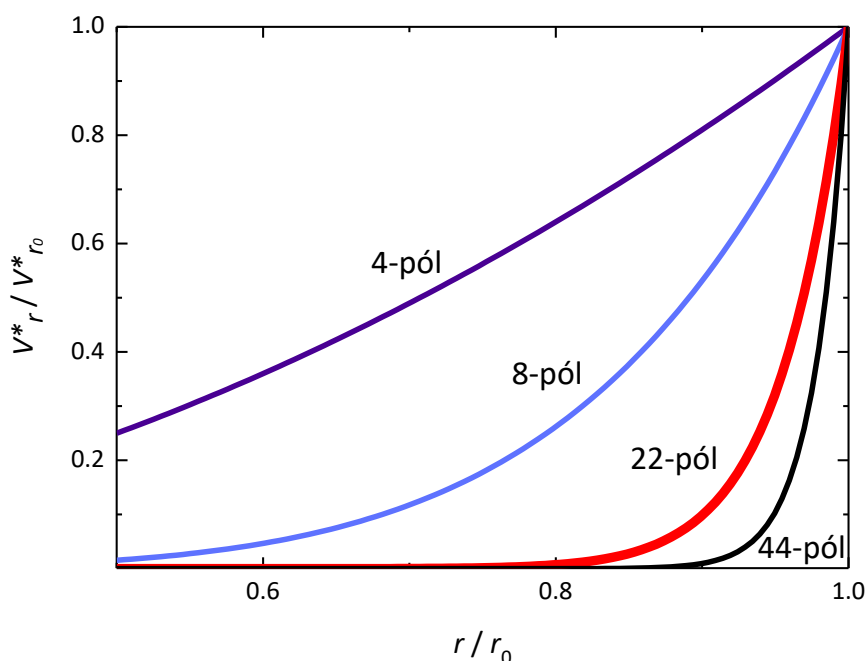
$$\varphi = U_0 - V_0 \cos \Omega t. \quad (2.1.12)$$

Efektivní potenciál lineárního multipólu, který se skládá z $2n$ tyčí s vnitřním poloměrem r je popsáno takto (Gerlich 1992):

$$V^* = \frac{n^2 q^2 V_0^2}{4m\Omega^2 r_0^2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{2n-2} + qU_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \cos n\theta, \quad (2.1.13)$$

kde θ je azimutální úhel. Tento vztah platí jenom pro multipóly se stejným tvarem tyčí.

Pro lepší vizualizaci, je na obrázku 2.1.1 znázorněno porovnání efektivních potenciálů v nejčastěji používaných typech multipólů jakožto funkcí vzdálenosti od středu multipólu (za podmínky, že $U_0 = 0$). Křivky pro kvadrupól, oktopól a 22-pól jsou vypočítány dle rovnice (2.1.13).



Obrázek 2.1.1: Závislost efektivních potenciálů různých druhů multipólů na normované vzdálenosti od středu pasti, za podmínky, že $U_0 = 0$. Nápisy vedle čar v grafu určují počet tyčí v multipólu: 4-pól (kvadrupól), 8-pól (oktopól) 22-pól a 44-pól (Gerlich 1992).

Je nutné si uvědomit, že tvar efektivního potenciálu multipólu závisí pouze na počtu tyčí. Proto tyto typy multipólů, jak již bylo krátce zmíněno, mohou být používány k různým účelům: kvadrupóly se obvykle používají pro hmotnostní filtrování iontů, oktopóly – pro jejich vedení. V naší laboratoři se 22-pól využívá jako iontová past, která slouží pro záchyt iontů a jako „reakční nádoba“. Detaily její konstrukce a provozu jsou uvedeny v další kapitole (viz 2.3.4).

2.2. Určení rychlostních koeficientů iont-molekulových reakcí

Základní veličinou v kinetice reakcí je rychlost reakce r , tj. časová změna látkového množství kterékoli z reagujících látek z hlediska hodnot jednotkových stechiometrických faktorů těchto látek. Reakční rychlost je především funkcí teploty a koncentrace výchozích látek (Brdička&Dvořák, 1977).

Binární iont-molekulová reakce je obvykle popsána následujícím vzorcem:



kde A^+ a B jsou reaktanty a C^+ a D jsou produkty reakce.

Rychlost reakce je podle zákona o působení aktivní hmoty funkcí koncentrace pouze výchozích látek (tj. reaktantů) a nezávisí na koncentracích reakčních zplodin (produktů). Rovnice, která popisuje časový vývoj koncentrace primárních iontů v prostorově homogenním systému vlivem reakce (2.2.1), je podle zákona o působení aktivní hmoty následující:

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k[A^+][B], \quad (2.2.2)$$

kde $[A^+]$ a $[B]$ jsou koncentrace reaktantů A^+ a B .

Koeficient úměrnosti k se obvykle nazývá *rychlostní konstanta* (Brdička&Dvořák, 1977, Atkins&De Paula, 2013, Novák et. al., 2016). Tato veličina je kinetickou charakteristikou dané reakce a udává reakční rychlost při jednotkových koncentracích reaktantů. Jak bude ukázáno níže, rychlostní konstanta není konstantou v klasickém smyslu (tj. konstantní hodnotou; množstvím, které se nemění). Je to funkce (nebo parametr), který závisí na teplotě. Vzhledem k tomu, že tato práce se hlavně věnuje studiu teplotních závislostí k , bylo by vhodnější tuto

hodnotu nazývat **rychlostním koeficientem reakce**. Dále v textu práce budeme používat jenom tento název.

Pokud do reakční zóny přivedeme mnohem větší množství reaktantu B než A^+ , tedy $[A^+] \ll [B]$, můžeme považovat koncentraci $[B]$ za konstantu a řešením rovnice (2.2.2) bude:

$$[A^+] = [A_0^+] e^{-k[B]t} = [A_0^+] e^{-rt}, \quad (2.2.3)$$

kde $[A_0^+]$ je koncentrace iontů A^+ v čase $t=0$. Rychlost reakce obecně charakterizujeme reakční rychlostí r a z výše uvedeného vyplývá, že pro binární reakci platí, že $r = k[B]$.

Jak již bylo zmíněno, v chemické kinetice je obvyklé označovat koncentrace reaktantů nebo produktů reakce v hranatých závorkách. V našem případě použijeme stejné označení, i když budeme hovořit o počtech iontů v pasti. Díky linearitě kinetických rovnic, které popisují vývoj koncentrací iontů s reakčním plynem v pasti (např. (2.2.2)), je totiž vývoj celkového počtu iontů popsán stejnými rovnicemi jako vývoj koncentrací. Řešení (2.2.3) tedy popisuje i vývoj počtu iontů A^+ v pasti.

První pokusy o interpretaci rychlostního koeficientu reakce učinil ještě Svante Arrhenius v roce 1885, který vyšel z dávno známé empirické zkušenosti, že rychlosti chemických procesů silně závisí na teplotě. Podle hrubého empirického pravidla, zvýší-li se teplota o 10°C , zrychlí se reakce dvakrát až třikrát. Jinak řečeno, logaritmus rychlostního koeficientu reakce je lineární funkcí převrácené hodnoty absolutní teploty T (Brdička&Dvořák, 1977).

Přibližný výraz pro teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce (který platí pouze za určitých podmínek) v obvyklém označení zní:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.2.4)$$

kde E_a se nazývá Arrheniova aktivační energie a faktor A před exponenciálou je frekvenční faktor. A má rozměr rychlostního koeficientu reakce, což je pro unimolekulární reakce s^{-1} (Brdička&Dvořák, 1977).

Když se iont přiblíží k molekule nebo atomu, na jedné straně dojde k polarizaci neutrálu Coulombovým polem iontu, a na druhé straně vzniklý dipólový moment vyvolaný v molekule nebo atomu silově působí na tento iont. Kladně nabitý iont (kationt) k sobě přitahuje elektrony, které patří atomu nebo molekule, a proto jsou polarizační interakce atraktivní. Účinný průřez σ_0 takové interakce můžeme vyjádřit jako (Raizer, 1997):

$$\sigma_0 = \pi\rho^2 = \frac{q}{2\varepsilon_0 v} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}, \quad (2.2.5)$$

kde ρ je poloměr zachycení, q je náboj iontu, v je relativní rychlost, α je polarizovatelnost neutrální částice, μ je redukovaná hmotnost soustavy a ε_0 je permitivita vakua.

Srážkovou rychlostní konstantu neboli takzvaný *Langevinův rychlostní koeficient* (k_L) lze zjednodušeně vypočítat z účinného průřezu jako:

$$k_L = \sigma_0 v = \frac{q}{2\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (2.2.6)$$

Langevinův rychlostní koeficient k_L je závislý pouze na parametrech částic (na polarizaci neutrální částice a na redukované hmotnosti částic) a je základní konstantou při studiu a porozumění iont-molekulových reakcí v plynné fázi. Typická hodnota k_L pro bimolekulární reakce je řádově $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

2.3. Aparatura 22-pólové pasti

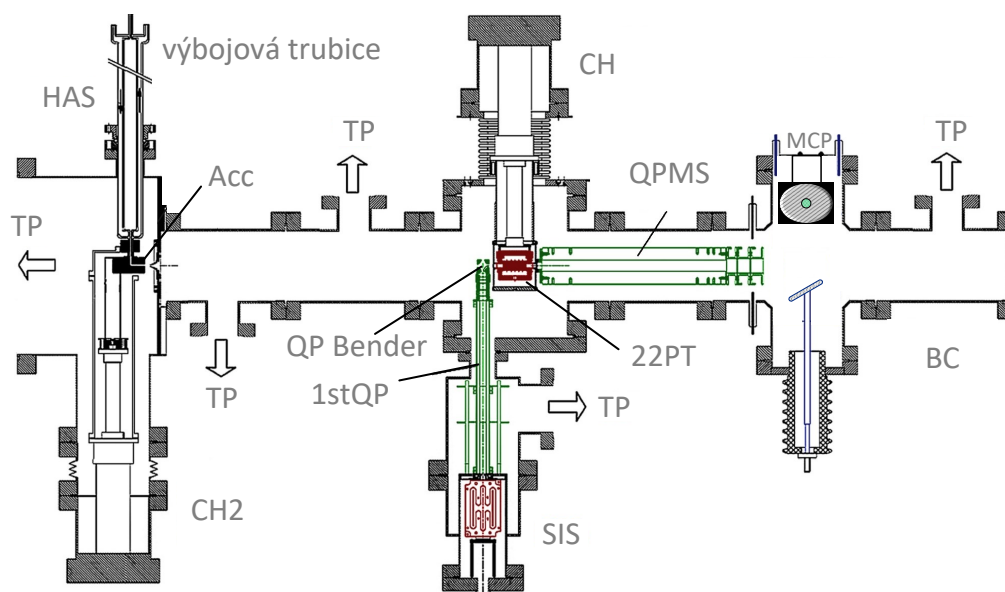
Aparatura 22-pólové pasti (dále A22PT) je velmi univerzální a citlivý přístroj pro experimentální zkoumání reakcí iontů s molekulami a atomy. Toto zařízení navrhl a postavil prof. Dieter Gerlich a jeho spolupracovníci (Gerlich & Horning, 1992), (Gerlich, 1995), (Asvany, 2003), (Borodi, 2008) na Technické univerzitě Chemnitz. V roce 2009 byla A22PT převezena do Prahy.

V této části práce jsou popsány hlavní části aparatury, a také princip produkování, vedení a detekce iontů. Konstrukční prvky unikátního zdroje atomárního vodíku a stanovení základních parametrů svazku H jsou také uvedeny v této části práce.

2.3.1. Konstrukce Aparatury 22-pólové pasti

Aparatura 22-pólové pasti (A22PT) se skládá ze samostatných částí určených k produkci, filtrování, vedení, záchytu a počítání iontů tvořených vakuovými komorami které jsou sériově propojeny. Zdroj atomů H (HAS) je používán pro výrobu a formování paprsku atomárního vodíku, který lze vstříkovat do 22PT a zkoumat interakci atomů H s ionty v pasti. Mimochodem, v některých článcích nebo dílech naší skupiny se objevuje název našeho zařízení jako AB22PT což znamená „Atomic beam 22-pole trap“. V této práci bude použita notace „Apparatus with 22-pole trap“ a zkratka A22PT k označení celé aparatury. Pro samotnou iontovou past, jejíž popis najdete v kapitole 2.3.4, bude použita zkratka 22PT.

A22PT má kryogenní systém, který umožňuje provádět experimenty v širokém rozsahu teplot: od pokojové až do 10 K. Aparatura může být provozována ve dvou modifikacích: se zdrojem atomů H a bez něho. Experimenty s paprskem atomů H vyžadují provoz všech částí přístroje. Když není potřeba produkovat atomy H, je možné použití zjednodušené varianty aparatury – odpojením HAS pomocí pneumoelektrického ventilu.



Obrázek 2.3.1: Kompletní schéma experimentálního přístroje A22PT. Ionty jsou produkovány nárazem elektronů do molekul neutrálního plynu ve zdroji iontů (SIS), vyselektovány kvadrupólovým hmotnostním filtrem (1stQP) a jsou vstříkovány do 22-pólové pasti (22PT) přes elektrostatický kvadrupólový ohýbač (Quadrupole bender, QP Bender). 22PT se nachází v centrální komoře a je v tepelném kontaktu s kryochladičem (Cold head, CH). Ionty, extrahované z pasti jsou analyzovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QPMS) a jsou detekovány pomocí detektoru MCP. Paprsek H atomů je produkován v samostatném zdroji atomů H (HAS), a je chlazen pomocí vlastního kryochladiče (CH2). Atomy H se vyrábí ve výbojové trubici a chladí se na požadovanou teplotu pomocí akomodátoru (Acc), který je připevněn na kryochladič (CH2). Z akomodátoru vychází efuzivní svazek, který je formován skimmerem a prochází pastí. Po průchodu pastí jsou H atomy zachyceny a odčerpány z komory „beam catcher“ (BC). Celý systém je čerpán turbomolekulárními vývěvami (TP).

Kompletní schéma přístroje A22PT je znázorněno na obrázku 2.3.1. Ionty jsou vyráběny v samostatném iontovém zdroji (SIS) ionizací neutrálního plynu elektronovým bombardováním. Ve zdroji jsou navíc ionty udržovány RF polem a chlazeny při srážkách, dokud nejsou extrahovány otevíracím pulsem výstupní elektrody (SE). Přejdem přes kvadrupólový filtr jsou vybrány ionty požadované

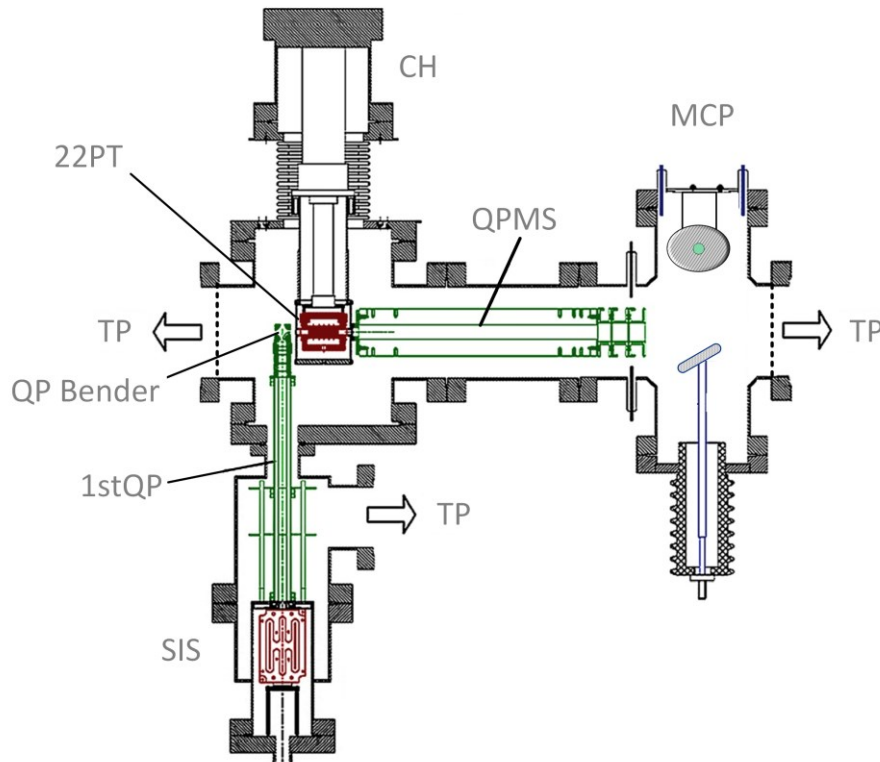
hmotnosti, které jsou dále vedeny a vstřikovány přes elektrostatický kvadrupólový ohýbač (quadrupole bender, QP Bender) do 22-pólové pasti (22PT), což je centrální část aparatury. Past může být plněna neutrálními plyny: buď přímo z plynových lahví, nebo pomocí paprsku (v případě experimentů s atomy vodíku). Po uplynutí námi definované doby reakce, jsou ionty z pasti extrahovány, analyzovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QPMS) a jsou detekovány mikrokanálovým detektorem (MCP). Komora BC je čerpána zvláštní turbomolekulární vývěvou (TP), a má v sobě průhledné okénko, které se většinou používá pro nastavení všech částí aparatury na jednu osu. V HAS jsou atomy vodíku produkovány RF výbojem v pyrexové skleněné trubici. Chlazení atomů probíhá ve speciálním měděném bloku s vnitřním otvorem – akomodátoru, který je připojený k CH. Průchodem atomů přes trysku (skimmer) je vytvářen paprsek atomů, který je axiální s iontovou pastí. Mezi zdrojem atomů H a 22PT jsou dvě diferenciallyně čerpané komory, které slouží pro minimalizaci průniku pozadového molekulárního vodíku z HAS do reakčního objemu pasti. Po průchodu pastí jsou H atomy zachyceny a odčerpány z komory „beam catcher“ (BC); podrobnosti viz v podkapitole 2.3.6.

Udržování ultravysokého vakua (UHV) uvnitř aparatury A22PT je nutné pro provádění přesných experimentů. UHV je vytvářeno a udržováno třístupňovým čerpacím systémem, který se skládá ze 14 vakuových vývěv různých typů. Podrobnosti o vakuovém systému jsou uvedeny v další podkapitole.

Kompletní instalace zařízení A22PT se používá pouze při experimentech s paprskem H atomů. Zjednodušená konfigurace, která je uvedena na obrázku 2.3.2 byla použita pro experimenty s inertními nebo molekulárními plyny, které se přivádí zvláštními trubkami přímo do reakčního objemu 22PT.

Vedení, záchyt a detekce iontů jsou synchronizovány pulzním generátorem, který vysílá impulzy do příslušných elektrod. Ladění a ovládání elektrod probíhá buď z ovládacího panelu, nebo z počítače se sadou speciálních programů napsaných v prostředí LabVIEW®. Za tímto účelem se používá MIDI-kontrolér Novation® Nocturn a digitálně analogový převodník Meilhaus Electronic® RedLab 3105 USB (DAC). Dále

otočné ovladače nastavujú potrebné hodnoty napätí pro elektrody a vysílají správný signál do počítače přes USB-rozhraní, zatímco DAC konvertuje USB signál z počítače na analogové napětí na příslušné elektrody.



Obrázek 2.3.2. Schéma experimentální aparatury A22PT použité v experimentech s inertními nebo molekulárními plyny. Pro jednodušší provozní podmínky a efektivnější čerpání byly odpojeny HAS, komory diferenciálního čerpání a BC (Zymak et al., 2011).

2.3.2. Vakuová část a napouštěcí systém aparatury A22PT

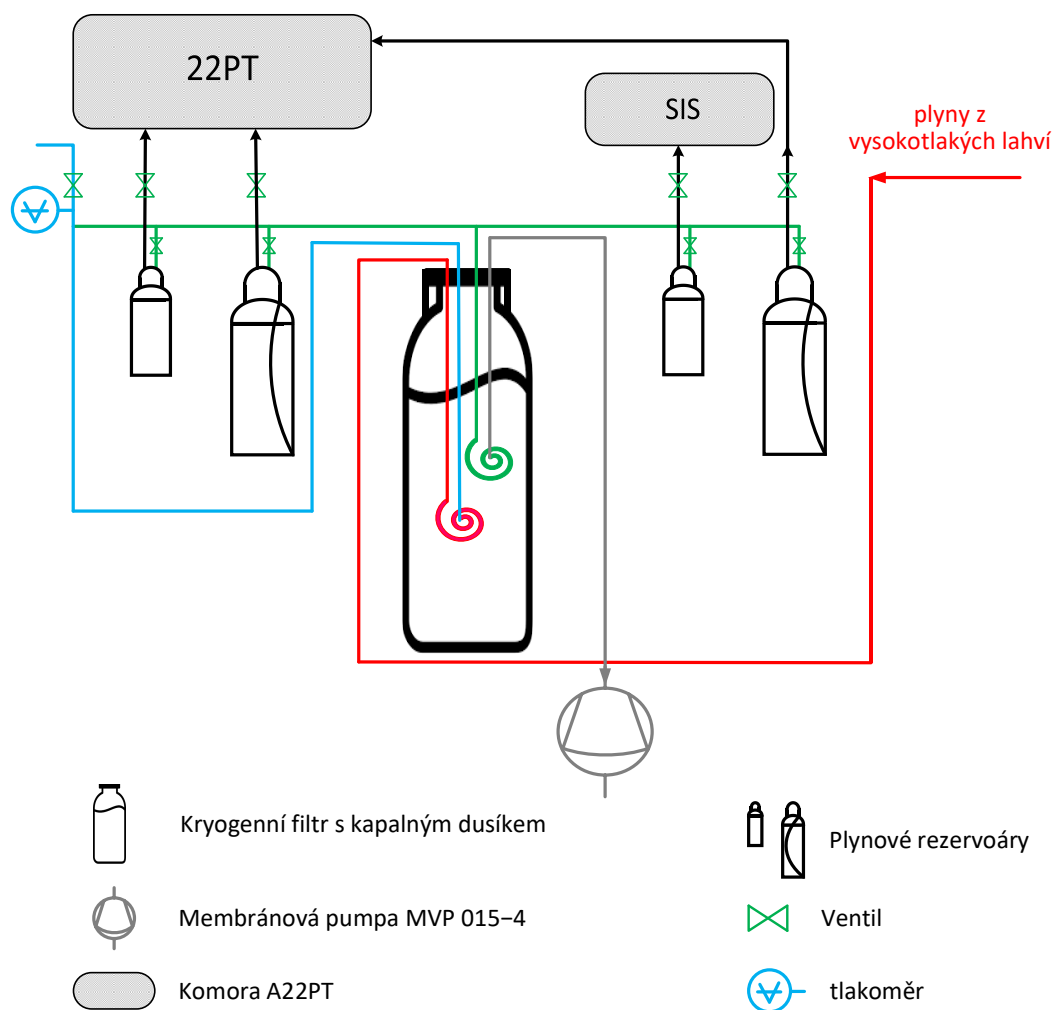
Udržování ultravysokého vakua je základní podmínkou pro provádění astrofyzikálně relevantních experimentů. Rozsah koncentrací neutrálních plynů v pasti a SIS je možné měnit od 10^{11} cm^{-3} až do 10^{14} cm^{-3} , což při 11 K přibližně odpovídá tlakům v rozmezí od 10^{-6} Pa do 10^{-3} Pa . Dosažitelný mezní tlak v komoře pasti se přibližně rovná 10^{-8} Pa .

Pro výpočet rychlostních koeficientů reakcí je potřeba znát koncentrace plynů v objemu pasti, proto je nutné přesné měření tlaku plynů v aparatuře A22PT. Za tímto účelem má každá část (komora) aparatury k dispozici alespoň jeden tlakoměr. Například, ionizační měřáky (IG) AML® AIG NGS2 měří tlak v pasti, BC, diferenciálně čerpaných komorách a ve zdroji atomů H. Tyto vakuometry měří tlak pod 10^{-2} Pa a zajišťují bezpečnost turbomolekulárních vývěv. IG jsou připojeny k elektronickému systému AML® NGC 2. Předvakuum se měří v aparatuře pomocí měřáku Pfeiffer Vacuum® TPR 280 Pirani, další diferenční čerpací komora je vybavena Piraniho vakuometrem Pfeiffer Vacuum® PKR 251. Pro lepší vizuální kontrolu tlaků v komorách se používá široký rozsah vakuometru Vacom® ATMS 0443–40. Piraniho měřáky umožňují sledovat tlak v A22PT při vypnutých IG (například, když je aparatura A22PT vypínána a zapínána). Koncentrace plynů uvnitř iontové pasti se měří pomocí ionizačního vakuometru (AML-PGC2/D a NGC3 Ion Gauge Controller), kalibrovaného viskózním vakuometrem s rotující kuličkou, tzv. „Spinning rotor gauge“ MKS SRG2 (3212-004, FN 92150559) a MKS Granville-Phillips SRG3-EL (G500533G40). Kalibrační procedura je detailně popsána v nedávno publikovaných pracích Tran (2020) a Kovalenka (2021) a zde probírána nebude.

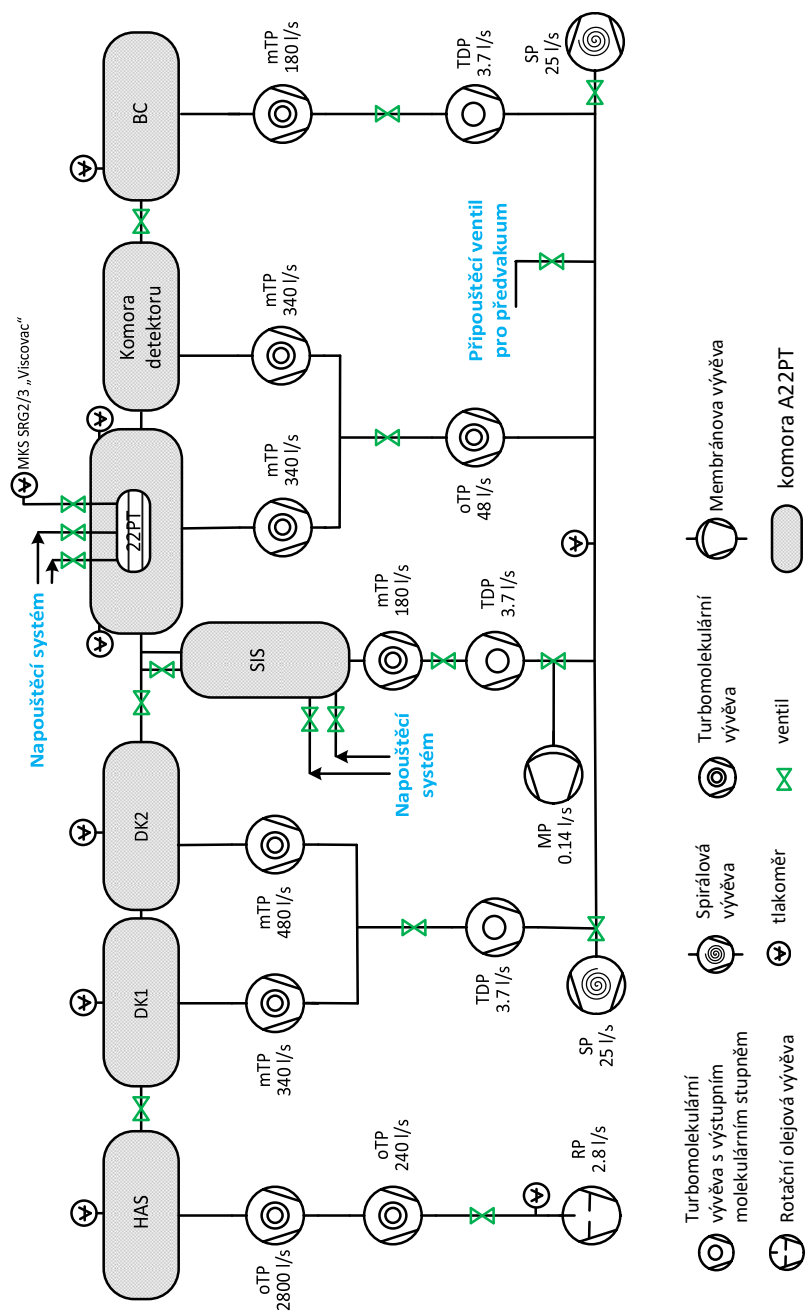
Pro udržování UHV máme k dispozici třístupňový čerpací systém. Ten se skládá ze sady vývěv a ventilů různých druhů. Zdroj atomů H má svůj vlastní čerpací systém. Schéma vakuového systému aparatury AB-22PT je uvedeno na obrázku 2.3.4, který ukazuje případ kompletní instalace zařízení A22PT.

Aparatura A22PT je čerpána turbomolekulárními vývěvami s magnetickými závěsy (mTP) Pfeiffer Vacuum®, Turbovac 340M (čerpají 22PT, detektor a diferenciální komory), TMU 200M (BC a SIS) a TM 700 (další diferenciální čerpací komora). Vývěvy Pfeiffer Vacuum® HiPace 10 se používají ke zvýšení účinnosti turbomolekulárních vývěv a jsou namontovány do série s posledními vývěvami. Výjimkou je 22PT a detektorové komory, kde se používá efektivnější vývěva HiPace 80. Předvakuum pro diferenciální čerpací komory a ostatní části aparatury A22PT je tvořeno zvlášť dvěma vývěvami Varian® SH 110. Pokud je potřeba, máme možnost vytvořit samostatné předvakuum pro SIS přepnutím trojcestného ventilu na

membránovou vývěvu Pfeiffer Vacuum® MVP 015-4. Zdroj atomárního vodíku (HAS) je čerpán dvěma turbomolekulárními vývěvami Pfeiffer Vacuum® TPU 2200 a TPU 240. Hodnoty rychlosti čerpání vodíku pro každou vývěvu jsou uvedeny na obrázku 2.3.4 v litrech za sekundu. Takový systém umožňuje minimalizovat pronikání nežádoucích plynů do reakčního objemu, což současně zaručuje vyšší přesnost a spolehlivost experimentů.



Obrázek 2.3.3: Schematické znázornění napouštěcího systému (GIS) pro aparaturu A22PT. Plynové rezervoáry jsou plněny plyny z vysokotlakých lahví až do tlaků 4 atm. K odstranění nečistot (hlavně vody) se používá kryogenní filtr s kapalným dusíkem. Systém je čerpán membránovou vývěvou s výkonem 0,14 l/s (pro vodík).

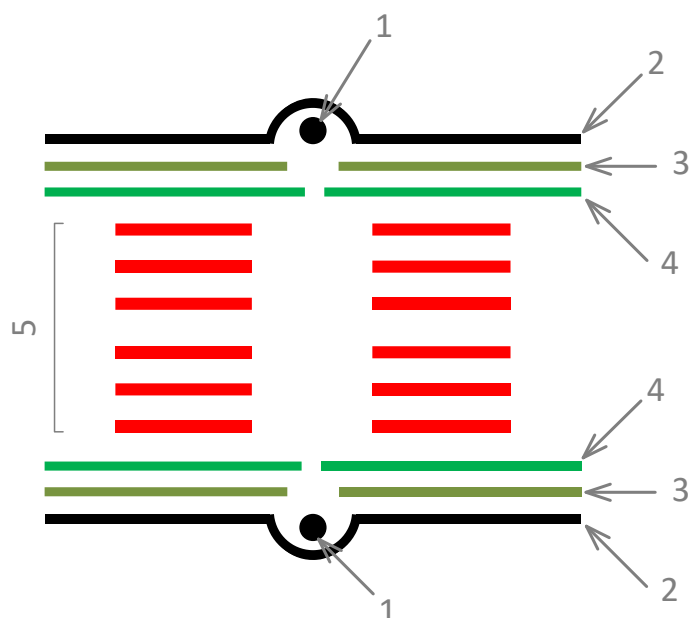


Obrázek 2.3.4: Schéma třístupňového čerpacího systému aparatury A22PT. Komory jsou čerpány turbomolekulárními vývěvami s magnetickými závěsy (mTP) a turbomolekulárními vývěvami s olejovými ložisky (oTP). Předvakuum se tvoří pomocí spirálové vývěvy (SP) a rotační olejové vývěvy (RP). Oddělené předvakuum pro komoru iontového zdroje může být také vytvářeno membránovou vývěvou (MP). Druhá úroveň turbomolekulárních (TP) a turbomolekulárních vývěv s výstupním molekulárním stupněm (TDP) slouží ke zvýšení účinnosti čerpání. Čerpací účinnost každé vývěvy je uvedena pro vodík (v litrech za sekundu).

Napouštěcí systém (Gas inlet systém, GIS) aparatury A22PT představuje soubor rezervoárů, ze kterých plyny proudí do pasti nebo iontového zdroje (viz obrázek 2.3.3). Rezervoáry, které jsou zobrazeny na obrázku, jsou plněny na tlaky v rozsahu od 1 až do asi 4 atm z vysokotlakých lahví s plyny požadované čistoty. Systém je čerpán membránovou vývěvou Pfeiffer Vacuum® MVP 015–4. Z vysokotlakých lahví plyny procházejí kryogenním filtrem s kapalným dusíkem, který zmrazí vodu a další nečistoty. Průtok plynů z rezervoárů je realizován pomocí jehlových ventilů (needle valve) UHV Balzers® UVD–040, Varian® 91515106 a Leybold® 87395, které umožňují nastavit požadované tlaky v pasti a v iontovém zdroji s vysokou citlivostí.

2.3.3. Tvorba a vedení iontů

Aby bylo možné studovat rychlosti astrofyzikálně důležitých reakcí, je třeba vytvořit ionty, které pak mohou interagovat s neutrálními atomy či molekulami při nízkých teplotách, relevantních pro astrochemii. V naší aparatuře A22PT jsou ionty produkovány a zachyceny v samostatném zachytávacím iontovém zdroji pomocí aplikovaného RF pole (storage ion source, SIS; viz obrázky 2.3.1 a 2.3.2 – dolní část, označeno jako SIS), který je součástí A22PT.



Obrázek 2.3.5. Schematické zobrazení iontového zdroje (SIS) aparatury A22PT (čelní pohled). Elektrony, emitované s rheniové katody (1) jsou fokusované pomocí zaostřovacích elektrod „Repeller“ (2), „Focus“ (3) a „End plate“ (4), proniknou do RF pole, vytvářeného paralelními elektrodami (5), a ionizují neutrální plyn. Paralelní elektrody jsou od sebe izolovány safírovými kuličkami.

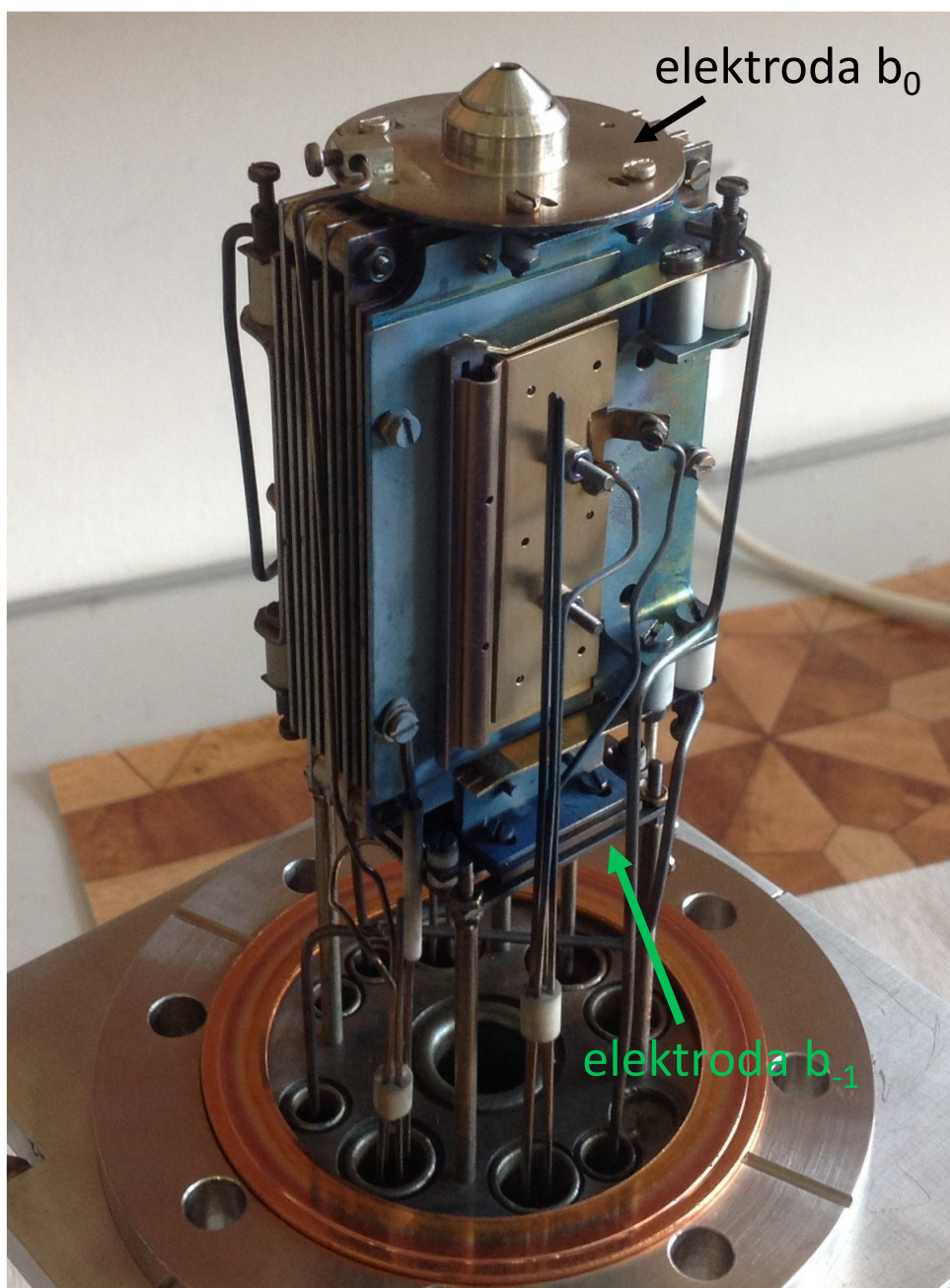
Schematické zobrazení zdroje iontů je uvedeno na obrázku 2.3.5, a na obrázku 2.3.6 je fotografie složeného iontového zdroje. V iontovém zdroji jsou produkovány elektrony termoemisí z rheniové katody. Použitý rheniový drát má průměr 0,30 mm, měrný odpor 0,02730 Ω /cm, čistotu 99.97 %, a byl zakoupen od

firmy „Scientific Instrument Services by Adaptas Solutions“. Produkované a urychlené elektrony, které jsou emitovány z rheniové katody, potom produkují ionty nárazem do molekul neutrálního plynu v dutině uvnitř RF desek, nebo takzvaných paralelních elektrod (střední část obrázku 2.3.5). Katoda je žhavená stejnosměrným proudem od 3,5 A až do 4,9 A. Emisní proud elektronů je měřen pikoampérmetrem Keithley® 6485 (nebo digitálním multimetrem TTI 1908P, SN: 539640) a obvykle je řádově 100-200 μA (občas – do několika mA).

V některých případech, mají ionty produkované v SIS vysokou vnitřní excitaci, proto před jejich extrakcí ze zdroje do další části A22PT je umožněno jejich chlazení pomocí srážek s neutrálním plynem. Je důležité si uvědomit, že z prekurzorů plynů v našem zdroji mohou vznikat různé druhy iontů. Proto přímo v SISu je možné použít RF signály s různými rezonančními frekvencemi. Například, pole s frekvencí 19 MHz je vhodnější použít k udržení lehčích iontů (až do $M_r = 4$ Da), zatímco těžší ionty jsou lepe drženy polem s frekvencí 3,3 MHz. Do komory iontového zdroje, jak již bylo uvedeno, se neutrální plyn přidává z napouštěcího systému (viz obrázek 2.3.3).

Zdroj iontů se skládá ze dvou katod a dvou sad dalších elektrod („Repeller“, „Focus“ a „End plate“). Tenký rheniový drát má omezenou životnost když jím procházejí relativně vysoké proudy, a po vyhoření jednoho ze dvou drátů je možné přepnout na jiný (bez vypnutí vakuového systému, otevření SISu a výměny vyhořelého drátu).

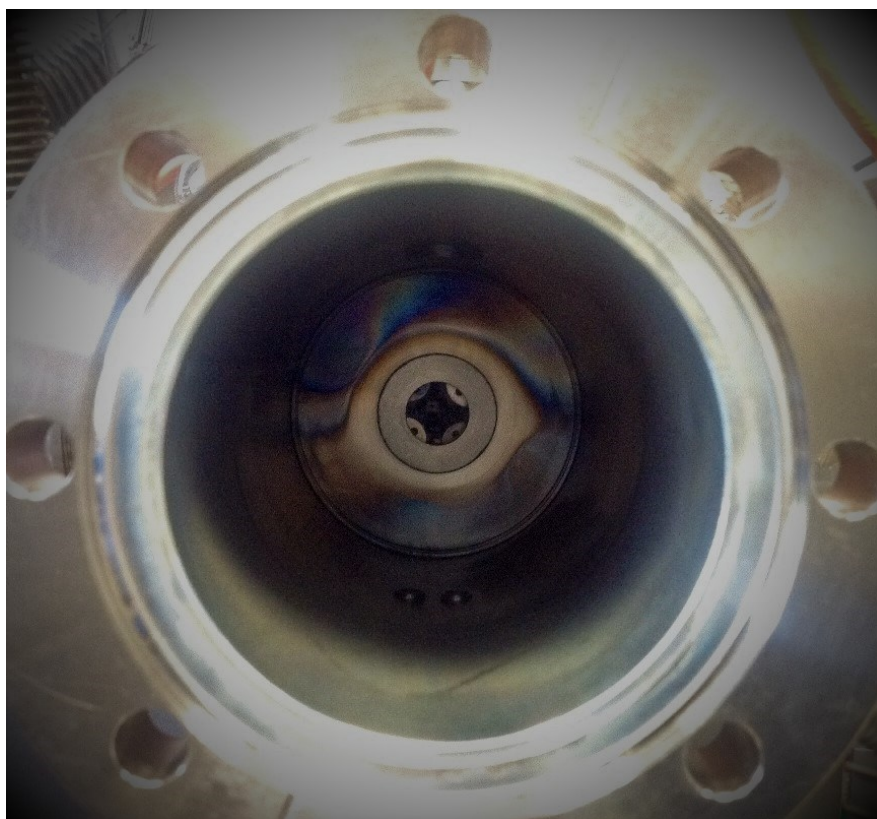
Iontový zdroj je ze dvou protilehlých stran elektrostaticky uzavřen elektrodami b_{-1} a b_0 , které znemožňují únik vyprodukovaných iontů ze zdroje. V okamžiku, když se na elektrodu b_0 přivede otevírací pulz, probíhá vyprazdňování iontů ze SISu. Délka pulzu se vždy nastaví tak, aby se získal paprsek iontů, který je rozměrově srovnatelný s délkou 22PT. Tento impuls obvykle trvá přibližně desítky mikrosekund. Elektroda b_{-1} slouží také jako potenciálová bariéra pro omezení iontů ve směru opačném ke směru letu iontů k pasti. Všechny elektrody jsou od sebe elektricky izolovány safírovými kuličkami (Gerlich, 1992).



Obrázek 2.3.6. Foto iontového zdroje. Oboustranné elektrody b_{-1} a b_0 se stejnosměrnými potenciály B_{-1} a B_0 zdržují ionty uvnitř SIS a pomáhají extrakci iontů ze zdroje.

Ionty vyprodukované v SIS jsou vedeny do kvadrupólového hmotnostního filtru (1stQP), který následuje po iontovém zdroji. V něm jsou ionty filtrovány, tj. přes 1stQP prochází pouze ta jejich část, která odpovídá předem stanovenému poměru m/z (kde m/z je zkratka označující poměr hmotového čísla m a nábojového čísla

z v souladu s doporučeními IUPAC (Murray et al., 2013; Todd, 1991)). Nutnost tohoto filtru je podmíněna skutečností, že ionty mohou být produkovány z molekulárního plynu pomocí ionizace nárazem nebo záchytem elektronů. Proto mohou rychlé reakce iontů s molekulami v SISu sloužit jako další zdroj nových iontů. Podrobné informace o kvadrupólových hmotnostních filtrech lze nalézt v (Gerlich, 1992).



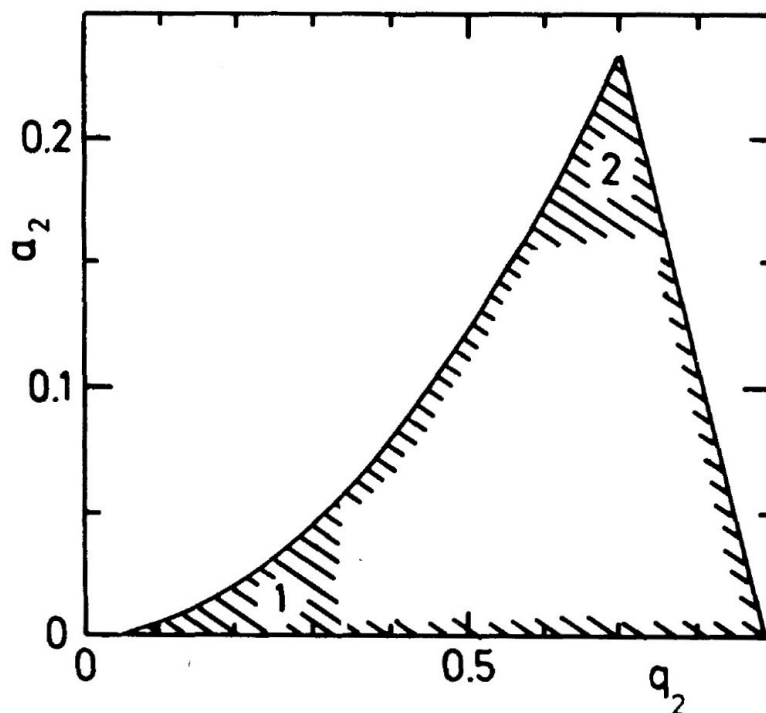
Obrázek 2.3.7. Fotografie komory SISu, ze které byl iontový zdroj (viz. obrázek 2.3.6) vybrán. V otvoru na konci komory jsou vidět 4 tyče prvního kvadrupólu (1stQP).

Jak již bylo zmíněno, pohyb nabitě částice v poli multipólu je popsán pomocí rovnice (2.1.3). Zdrojem elektrického pole je stejnosměrné napětí U_0 a střídavé napětí $V_0 \cos \Omega t$, aplikované na tyče kvadrupólu. Oblast stabilních trajektorií nabitých částic v kvadrupólovém poli je charakterizována dobře známým diagramem stability Mathieu (viz obrázek 2.3.8) s parametry a_2 a q_2 definovanými jako:

$$a_2 = \frac{8qU_0}{m\Omega^2 r_4^2}, \quad (2.3.1)$$

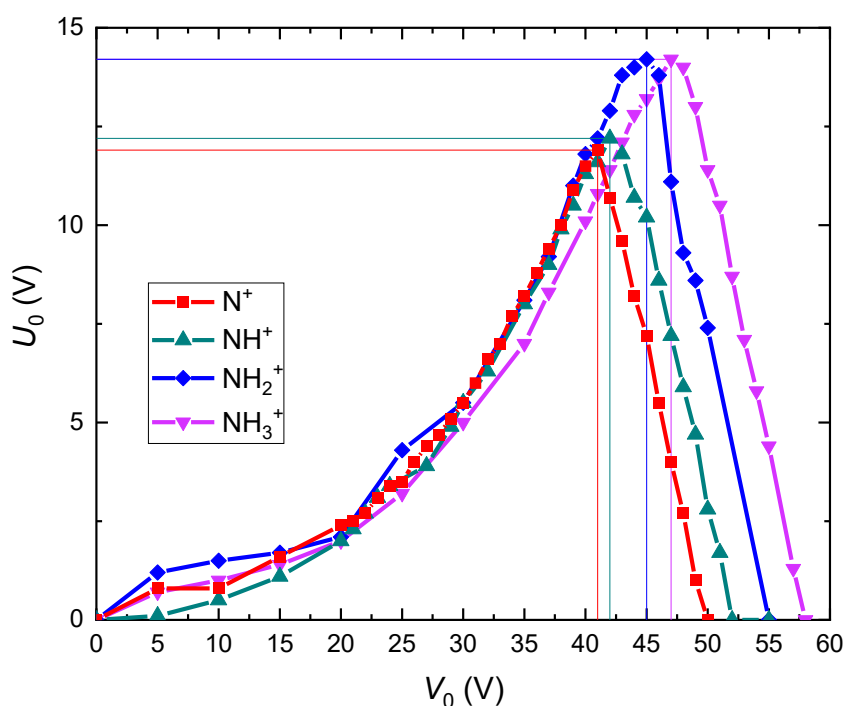
$$q_2 = \frac{4qV_0}{m\Omega^2 r_4^2}, \quad (2.3.2)$$

kde m je hmotnost iontu, a r_4 je poloměr kruhu tvořeného tyčemi kvadrupólu.



Obrázek 2.3.8. Největší stabilní zóna diagramu Mathieu (a_2, q_2). Oblast v blízkosti horního uhlu se obvykle používá pro účinnější filtrace iontu v kvadrupólovém filtru s vysokým rozlišením. Obrázek je převzat z monografie Gerliča (1992).

Z rovnic (2.3.1) a (2.3.2) se vypočítávají hodnoty U_0 a V_0 pro získání stabilní trajektorie pro každý konkrétní iont. Příklad měřeného U_0 - V_0 diagramu pro několik různých hmotností iontů (tj. m/z), které byly používány v našich experimentech (N^+ , NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+) je uveden na obrázku 2.3.9.



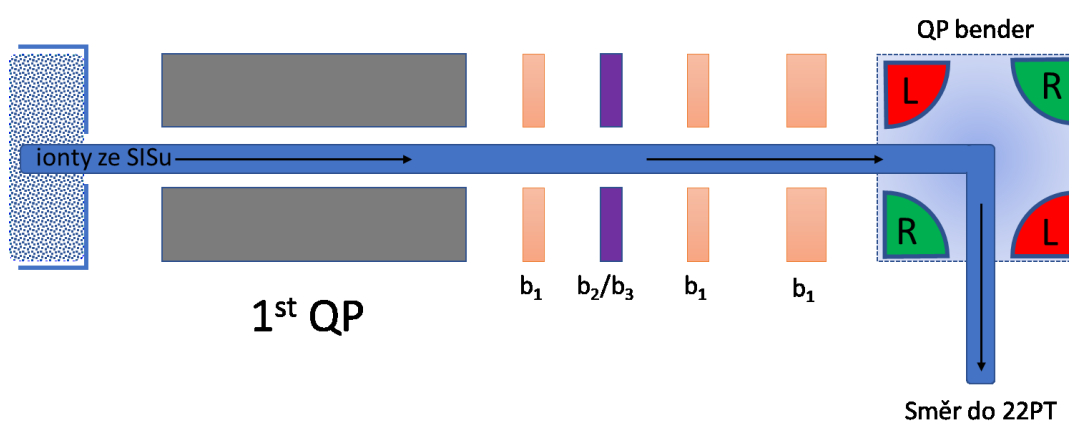
Obrázek 2.3.9. Změřená oblast stability pro několik iontových trajektorií v kvadrupólu pro ionty N^+ , NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ . Tyto ionty odpovídají poměrům m/z s následujícími hodnotami: N^+ je 14, NH^+ je 15, NH_2^+ je 16 a NH_3^+ je 17. Frekvence RF pole v tomto experimentu je $f = 6,67$ MHz, poloměr kruhu tvořeného tyčemi kvadrupólu $r_4 = 5$ mm. Iontový zdroj byl naplněn plyny s následujícími koncentracemi: $[H_2] = 1,37 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[N_2] = 1,18 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Jako zdroj RF signálu pro první kvadrupól byl použit RF generátor s frekvencí $f = 6,7$ MHz. V některých případech je nutná důkladnější filtrace, pro oddělení nejen různých iontů, ale také izotopů iontů, které jsou si blízké hmotností, jako například v případě $^{14}N^+$ a $^{15}N^+$.

Po kvadrupólovém hmotnostním filtru je iontový paprsek veden do pasti přes systém iontové optiky, který je znázorněn na obrázku 2.3.10. Elektrody b_1 slouží k vytváření potenciálové bariéry na cestě iontů a brání kontinuálnímu naplňování pasti. Otvírací impuls na elektrodách b_1 je synchronizován s extrakčním impulsem B_0

na elektrodě b_0 . b_2/b_3 je také dvojice elektrod se statickým potenciálem používaným pro lepší zaostření iontového paprsku.

Kvůli tomu, že počáteční směr iontového svazku je kolmý na osu iontové pasti, je potřeba jej ohnout o 90° pro nasměrování tohoto paprsku na osu 22PT. Pro tento účel se používá kvadrupólový DC-ohýbač, tzv. „QP bender“ (tj. vertikální sada elektrod „QB“: levá a pravá) a dvě horizontální paralelní desky („QC“-elektrody: horní a dolní), které zaostřují iontový paprsek ve svislém směru.

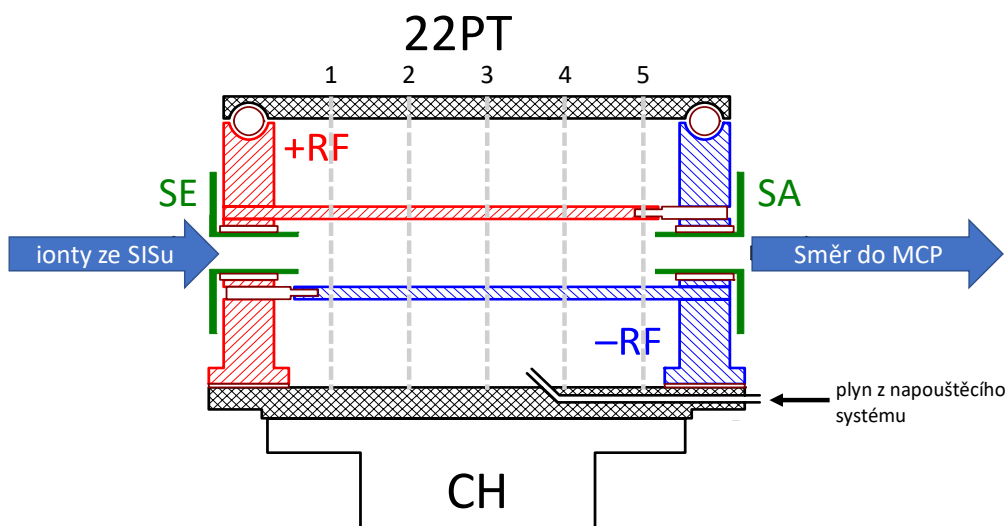


Obrázek 2.3.10. Schematické zobrazení systému iontové optiky přístrojů A22PT (pohled shora). Pár pulzních elektrod b_1 zabraňuje kontinuálnímu naplnění iontové pasti. Pro lepší zaostření iontového svazku slouží dvojice elektrod b_2 a b_3 . Kvadrupólový ohýbač paprsku (QP bender) nasměruje paprsek na osu 22PT. Čárkovaný čtverec označuje dvě vodorovné, vzájemně rovnoběžné desky, které zaostřují iontový paprsek ve svislém směru.

2.3.4. 22-pólová iontová past

Po extrakci z iontového zdroje je paprsek hmotnostně vyfiltrovaných iontů otočen pomoci QB a vstřikován do pasti vstupní elektrodou (SE). Neutrální nosný plyn (helium) může být přidáván do pasti buď kontinuálně, nebo vstřikován pulzním piezo-ventilem. Taková injekce se používá k lepšímu záchytu a chlazení iontů, a je synchronizována s impulzy řídicími plnění iontů do pasti. Délka svazku iontů může být

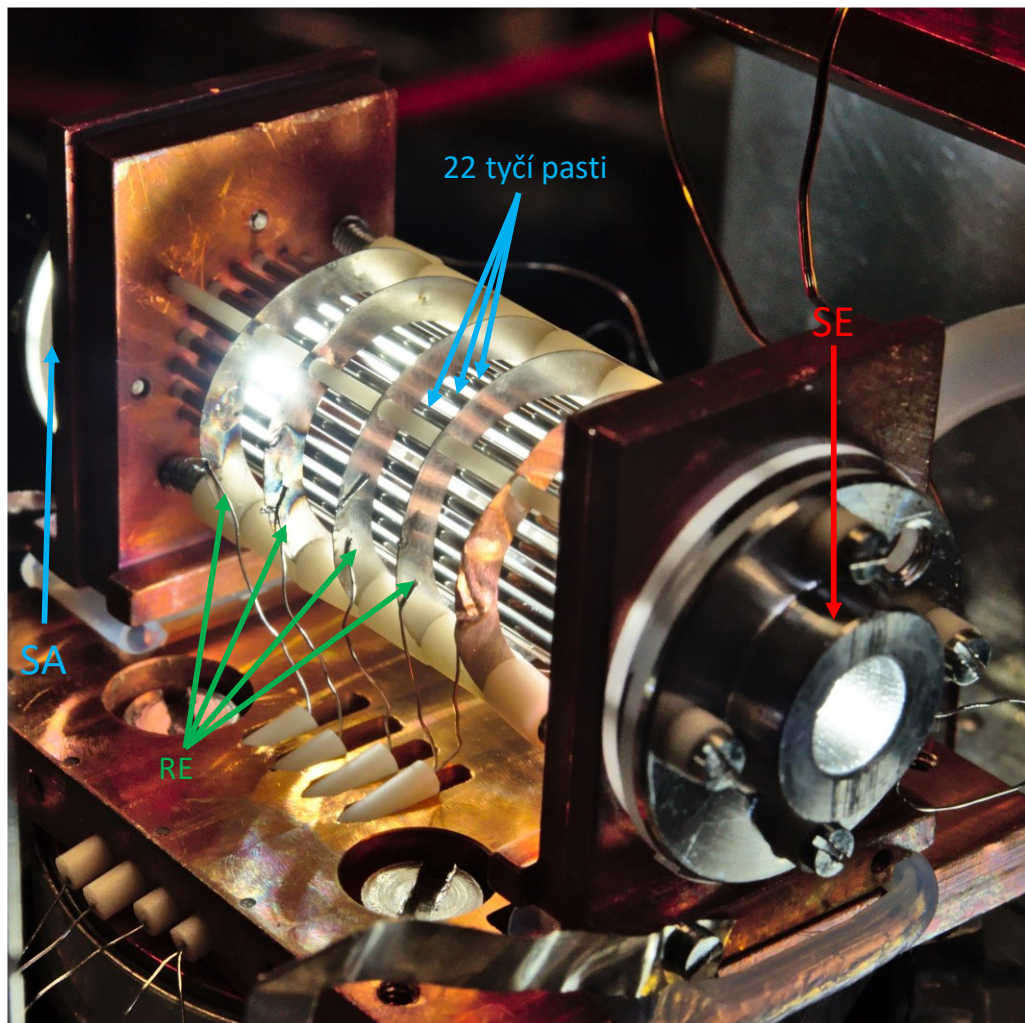
nastavena v iontovém zdroji; pro účinnější zachycení by měla být srovnatelná s axiální délkou pasti. To se dělá proto, aby se zabránilo úniku iontů z pasti po odrazu od uzavřené výstupní elektrody.



Obrázek 2.3.11 22-pólova iontová past (22PT), centrální část aparatury A22PT. Vybrané ionty daného poměru m/z jsou vstřikovány elektrostatickou vstupní elektrodou (SE). Nehomogenní radiofrekvenční pole (RF) omezuje pohyb iontů v radiálním směru. Vstupní a výstupní elektrody, označené jako SE a SA, omezují pohyb iontů v axiálním směru. Po různých dobách zachycení se výstupní elektroda otevře vhodným napěťovým impulsem a ionty vyletí směrem k detektoru (MCP). Zachytávací potenciál, vytvořený RF polem, může být místně korigován pěti prstencovými (ring) elektrodami (RE, jsou na obrázku znázorněny svislými přerušovanými čarami a očíslovány 1-5). Past je chlazena pomocí kryochladiče (CH). Obrázek je adaptován z Plašil et al. (2012).

Hlavní část aparatury A22PT je radiofrekvenční 22-pólová iontová past (22PT), poprvé vyrobená v roce 1992 (Gerlich&Horning, 1992). Její schematické zobrazení lze najít na obrázku 2.3.11, a fotografie na obrázcích 2.3.12 a 2.3.13. Past je vyrobena z 22 paralelních tyčí z nerezavějící oceli, rovnoměrně rozložených do tvaru kružnice s poloměrem $r_0 = 5$ mm a délkou $l = 4$ cm. Radiofrekvenční napětí vytváří v pasti radiofrekvenční pole, které udržuje ionty v radiálním směru. V axiálním

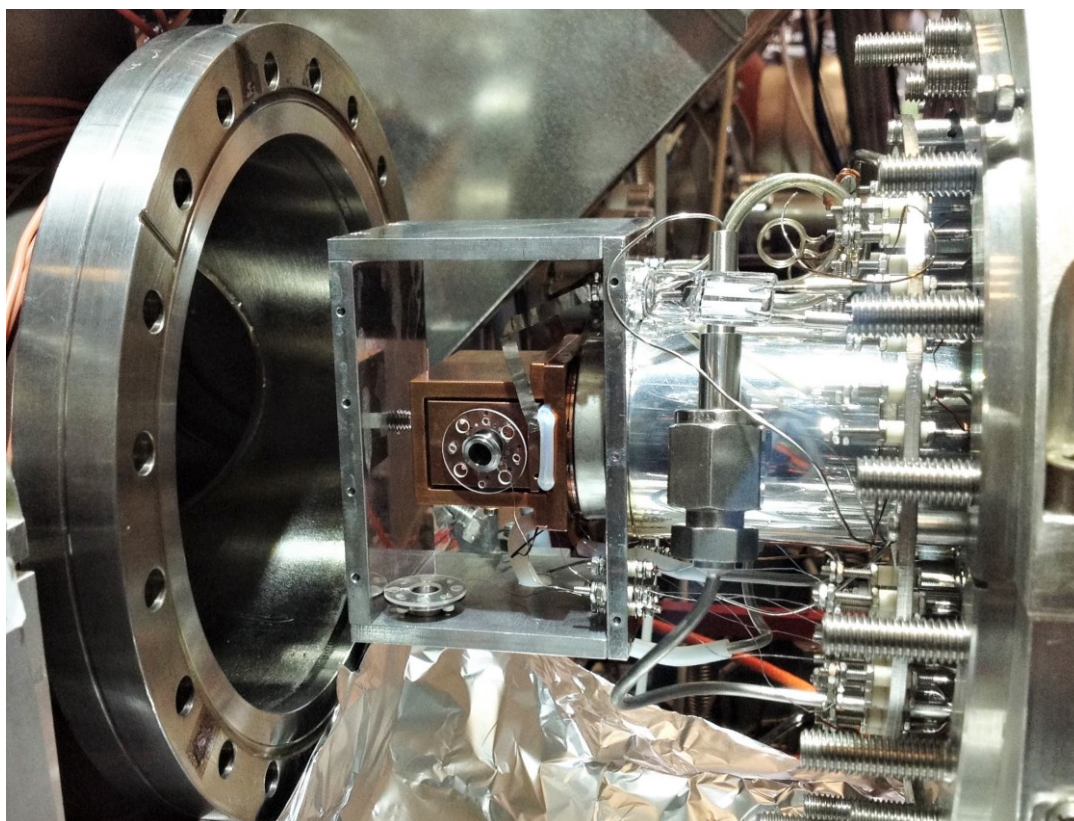
směru jsou ionty udržovány stejnosměrným napětím, které je aplikováno na vstup a výstup pasti.



Obrázek 2.3.12. Fotografie 22PT ukazuje 22 tyčí pasti a vstupní a výstupní elektrody označené jako SE a SA (tato elektroda není na obrázku vidět, nachází se za měděným blokem). Prstencové (ring) elektrody jsou označeny jako RE. Autorem fotografie je Štěpán Roučka.

Axiálně je past uzavřena elektrostatickým polem válcových vstupních (SE) a výstupních (SA) elektrod. Sada pěti prstencových korekčních elektrod (ring elektrody, RE) může být použita k vytvoření gradientu potenciálu v axiálním směru pro lepší chytání iontů a zajištění toho, aby byly ionty zachyceny uprostřed pasti. Tyto elektrody se také často používají k vytažení iontů z pasti na konci každého měřícího cyklu.

22PT je tepelně připojena ke studené hlavici chladicího (kryogenního) systému s uzavřeným cyklem helia („cold head“, CH), jehož teplota se může pohybovat od 300 až do 10 K (viz obrázek 2.3.11). Teplota měděného boxu pasti je měřena dvěma křemíkovými diodami. Trubky, kterými protéká neutrální plyn, jsou v tepelném kontaktu s CH.



Obrázek 2.3.13. Fotografie iontové pasti, která byla vyjmuta z vakuové komory pro kontrolu a údržbu. Na fotografii je vidět měděný blok, který obklopuje past a má dobrý tepelný kontakt se studenou částí CH.

22-pólová iontová past je obdobně jako lineární kvadrupólový hmotnostní spektrometr, tvořena tyčemi. Jsou to 2 sady 11 válcových tyčí, na které je aplikován radiofrekvenční potenciál $\pm V_0 \cos \Omega t$. Radiofrekvenční potenciály vytváří v pasti pole, které udržuje ionty v radiálním směru. V axiálním směru jsou ionty udržovány statickými potenciály, které jsou aplikovány na vstup (SE) a výstup (SA) pasti. Po zachycení v pasti jsou ionty omezeny efektivním potenciálem a tvoří iontový „mráček“. To umožňuje udržet ionty bez ztrát po delší dobu (občas až desítky

sekund). Omezující statické potenciály na SE a SA elektrodách se obvykle liší o 0,5 V od efektivního potenciálu v pasti.

Doba zachycení iontů je nastavena tak, aby bylo možné zkontrolovat změnu složení iontů v pasti. Výstupní elektroda se otevře vhodným napěťovým impulsem (obvykle, několik voltů) a ionty se přesunou do analyzačního systému. Získaná data pak umožňují vyhodnotit rychlostní koeficienty reakcí (viz podkapitolu 2.2).

RF generátor „Keysight 33500B Trueform Waveform Generator“ dává signál přes galvanicky oddělený LC obvod. Pro snížení ztrát energie by měla být RF frekvence nastavena na rezonanční hodnotu. Obvod s frekvencí $f = 27,1$ MHz je používán pro lepší zachycení a udržení lehčích iontů (m/z od 1 do 5), a obvod s rezonanční frekvencí $f = 17,9$ MHz pro jiné druhy iontů. V některých případech, byl pro dvojnásobné zesílení amplitudy RF signálu z generátoru použit lineární RF zesilovač RM Italy® KL35.

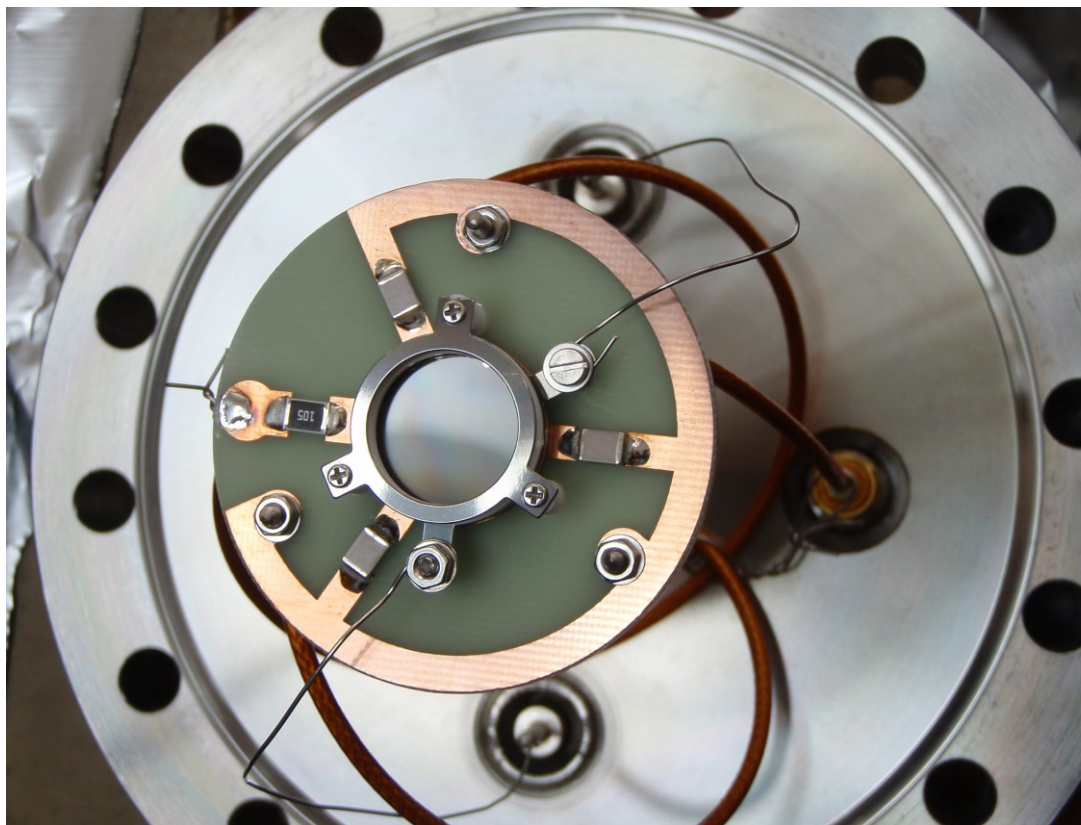
2.3.5. Detekce iontů

Jak již bylo uvedeno, ionty vypouštěné z pasti jsou, po selekci hmotnostním spektrometrem, detekovány. V A22PT se používá detekční systém, který se skládá z kvadrupólového hmotnostního spektrometru, detektoru a čítače iontů.

Kvadrupólový hmotnostní spektrometr (QPMS) se používá v kombinaci se dvěma elektrodami, které směřují k detektoru ionty vylétající z pasti. K vytvoření RF signálu na kvadrupólových elektrodách se používá generátor Balzers® QMH 400-5 RF.

Po QPMS jsou ionty fokusovány elektrodami na mikrokanálový detektor (MCP) Hamamatsu® F-4655-12 (foto detektoru je znázorněno na obrázku 2.3.14). Charakteristickým rysem tohoto detektoru je to, že MCP detekuje pouze nabitě částice.

Relativně velký potenciál (2850 V) se používá pro přitahování nabitých částic (iontů) k detektoru. Detekční systém aparatury A22PT zahrnuje také diskriminátor, který se používá pro rozlišení signálu od pozadí. Pro dosažení vyššího poměru signálu k pozadí, se používá 100 MHz čítač, který je synchronizován s extrakcí iontů z pasti.

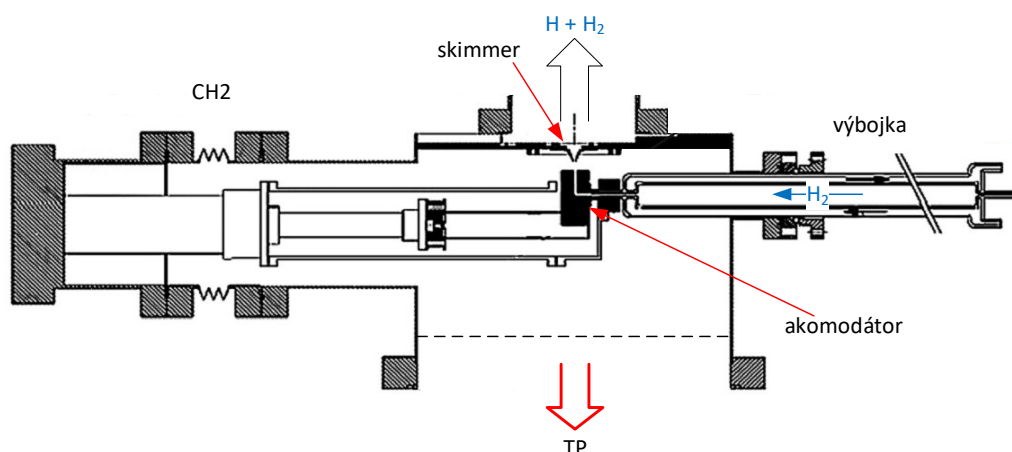


Obrázek 2.3.14. Snímek MCP detektoru Hamamatsu® F-4655-12.
Autorem fotografie je Štěpán Roučka.

Během experimentů může nastat problém s vyšší citlivostí (přibližně o dvojnásobek) detekčního systému pro ionty H^+/H_3^+ v porovnání s ionty s vyššími hmotností (tj. poměrem m/z) neboli tzv. „hmotnostní diskriminace“ iontů. Tato skutečnost je brána v úvahu při detekci iontů H^+/H_3^+ a iontů s větší hmotností. Faktor diskriminace se vypočítá z pozorování celkového počtů iontů v pasti, případně se určí pomocí měření známé reakce. Při zpracování dat jsou měřené počty iontu korigovány na hmotnostní diskriminaci.

2.3.6. Produkce atomárního vodíku a tvorba efuzivního paprsku atomů H

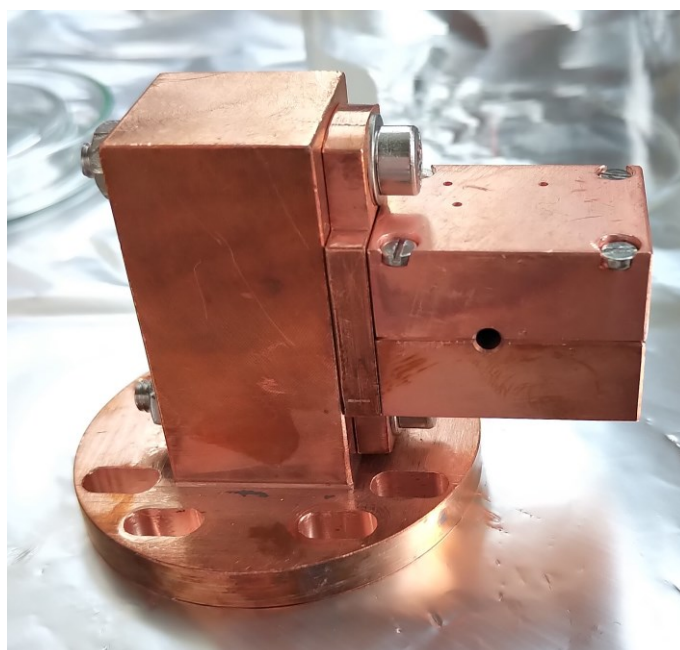
H atomy jsou produkovány, ochlazovány a fokusovány ve zdroji atomů vodíku (HAS). Schematický náčrt zdroje H atomů je uveden na obrázku 2.3.15. Molekulární vodík proudí z tlakové lahve přes jehlový ventil (leak valve) do vodou chlazené pyrexové výbojky s vnitřním průměrem 1,9 cm a délkou 33 cm. Ve výboji, který je vytvářen RF polem s frekvencí 27,1 MHz a výkonem až do 20 W, se molekulární vodík disociuje. Poté směs H a H₂ proudí přes měděný blok (trysku) – akomodátor (viz obrázek 2.3.16), který je chlazen dedikovaným kryochladičem – CH₂.



Obrázek 2.3.15. Schematický náčrt zdroje atomů H (pohled shora). Molekulární vodík proudí z plynové lahve přes jehlový ventil do výbojové trubice, ve které je zapálen RF výboj. V RF výboji dochází k částečné disociaci molekulárního vodíku. Plynná směs H a H₂ proudí skrz měděné chladící těleso – akomodátor. Pro minimalizaci asociace H atomů zpět na H₂ je nyní potrubí akomodátoru pokryto PTFE vrstvou. Studený efuzivní paprsek je tvořen skimmerem.

Studený efuzivní paprsek je vytvořen pomocí trysky (skimmeru) „Model 1 Ni molecular beam skimmer, orifice dia. = 1.04 mm“ (viz obrázky 2.3.15 a 2.3.17), který byl zakoupen od firmy Beam Dynamics Inc. (US). Mezi HAS a pastí se také nachází

mechanický přerušovač svazku – „shutter“, kterým lze zavřít, nebo otevřít cestu paprsku z HAS do pasti. Axiálnost paprsku je zajištěna pohybem CH2 s akomodátorem a přesným nastavením směru osy otvoru akomodátoru do směru osy pasti. Poloha otvoru akomodátoru, skimmeru a pasti byla monitorována pomocí IP-kamery Basler acA2000-50gc (S/N 214150009) s objektivem Navitar ($f = 75 \text{ mm}/F1.8$) skrz průhledné okénko v BC a upravena tak, aby všechny části tohoto zařízení ležely na jedné ose.

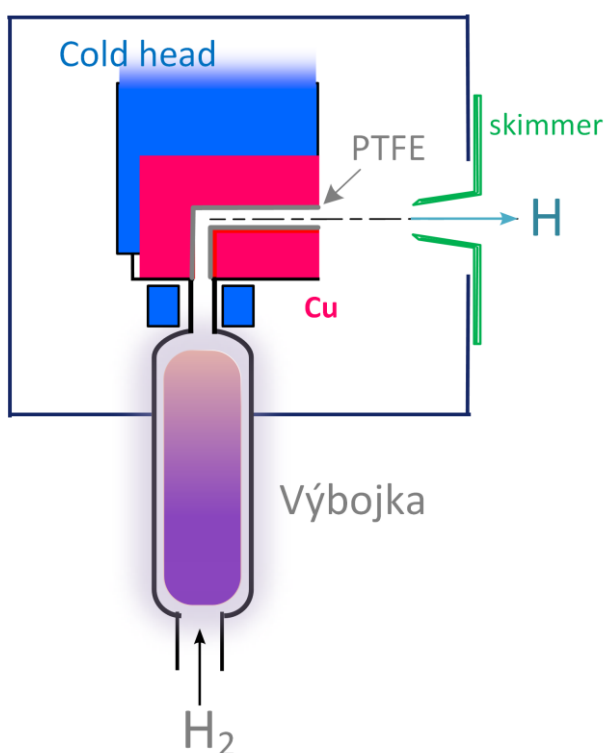


Obrázek 2.3.16. Fotografie akomodátoru, kterým prochází paprsek směsi H/H_2 . Slouží k ochlazení paprsku na požadovanou teplotu. Vnitřek akomodátoru je pokryt teflonem. Pomocí měděné příruby (na fotografii je v dolní části) je akomodátor připevněn k CH2.

Pro studium reakcí ionů NH^+ s atomy H je třeba vytvořit svazek atomů vodíku, který je nejen dobře termalizovaný, ale také obsahuje relativně velké množství H atomů. První testy s výrobou atomárního vodíku proběhly ještě v rámci disertační práce G. Borodiho na Technické univerzitě v Chemnitz a byly publikovány výsledky měření reakcí s H a D atomy (Borodi, 2008). Produkce atomárního vodíku ale nebyla pod dobrou kontrolou. Povrch stěny měděného chladicího kanálu byl vždy

před začátkem měření pokryt tenkou vrstvou zmrzlé vody, avšak ta v průběhu experimentu sublimovala a bylo těžké udržet dlouhodobě stabilní proud H atomů.

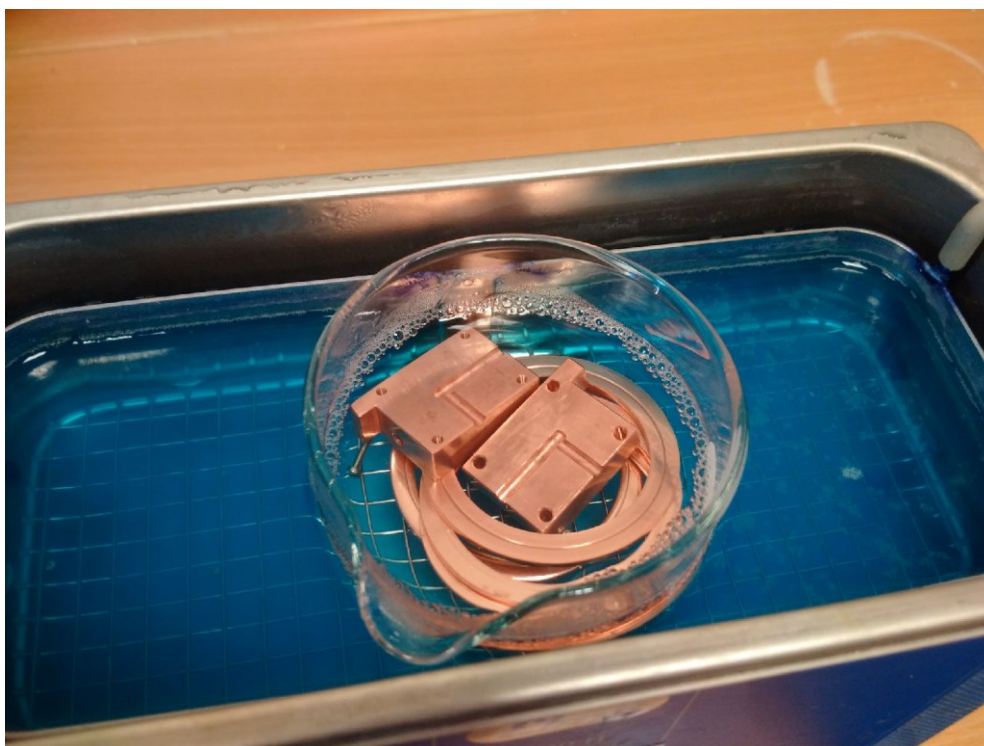
Pro další experimenty s atomy H a za účelem zlepšení povrchu trubičky akomodátoru, přes který teče směs H/H₂, byl vyroben nový akomodátor s otvorem o průměru 1,5 mm. Aby se minimalizovala asociace vytvořených atomů H zpět do molekulárního vodíku, byl povrch trubice akomodátoru pokryt zevnitř polytetrafluorethylenem (PTFE, komerční název je Teflon™, CAS 9002-84-0).



Obrázek 2.3.17. Konstrukce zdroje atomárního vodíku. Vodík proudí z výbojové trubice o pokojové teplotě skrz měděný chladicí blok (akomodátor), kde se chladí na požadovanou teplotu v rozsahu 7 až 300 K. Z chladicího bloku vychází termalizovaný svazek (směs H a H₂).

Před pokrytím PTFE bylo nutné vyčistit akomodátor. Z tohoto důvodu se používalo vysoce účinné čištění v ultrazvukové čistící vaně Elmasonic S10 H Snr:100349111 (viz foto na obrázku 2.3.18) v následujících roztocích:

- 1) Elma Clean 70 (10% roztoku + 90 % destilované vody (ob., čistota – ch. č., pH = 13) – v tomto roztoku se akomodátor čistil v ultrazvukové vaně v průběhu 10 minut při teplotě čisticího roztoku 60 °C.
- 2) Elma Clean 60 (10 % roztok + 90 % destilovaná voda (ob., ch. č., pH = 1), 10 minut v ultrazvukové vaně při teplotě roztoku 60 °C.
- 3) Destilovaná voda (ch. č.), čištění probíhalo v ultrazvukové čistící vaně po dobu 30 minut.
- 4) Methanol CH₃OH (ch. č.) čištění probíhalo v ultrazvukové vaně po dobu 30 minut, při teplotě 45 °C.

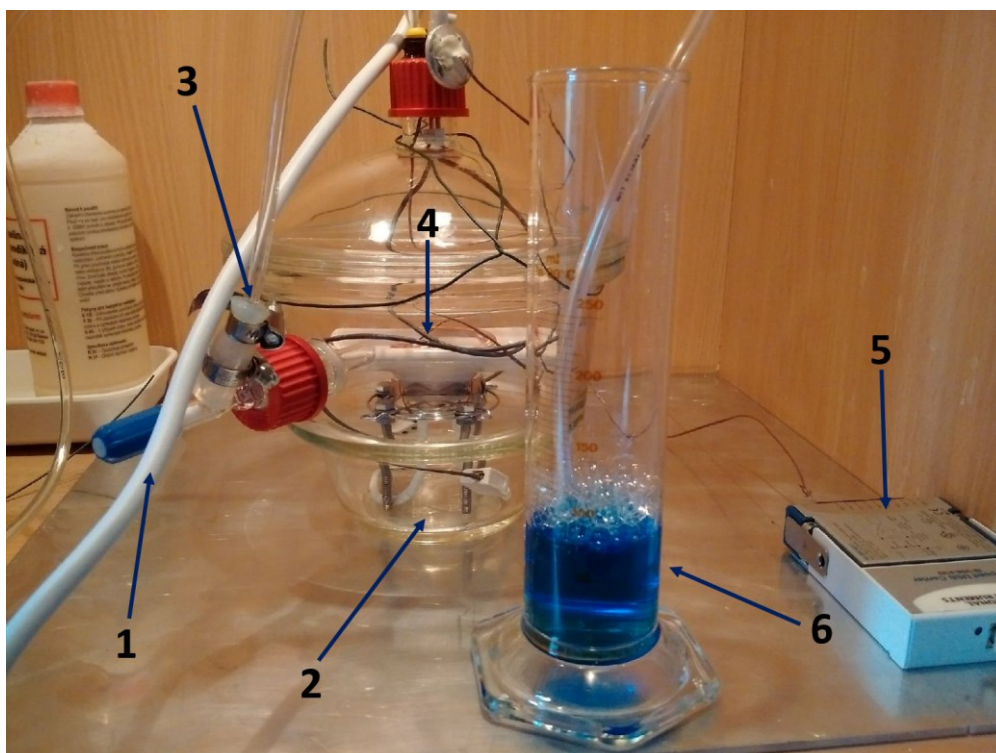


Obrázek 2.3.18. Čištění akomodátoru v ultrazvukové čistící vaně Elmasonic S10 H.

Pro pokrytí akomodátoru teflonem jsme použili tekutý výrobek Teflon™ PTFE DISP 40 od firmy The Chemours Company FC, LLC. Před pokrytím povrchu byla zkontrolována koncentrace teflonu v roztoku metodou odpaření. Koncentrace se rovnala 59,62 % (hm.), což odpovídá specifikaci výrobce (60 %, 1,51 g/cm³).

Před vlastním pokrytím akomodátoru byly zkoumány různé aplikační metody a různé způsoby upevnění PTFE na měděné povrchy. Jako nejlepší byl vyhodnocen následující postup nanesení:

1) Po vyčištění měděného povrchu pomocí roztoků Elma Clean destilovanou vodou a methanolem, abychom se zbavili povrchové vody, byl materiál ohřát v exsikátoru v dusíkové atmosféře při teplotě 404 °C po dobu jedné hodiny, poté jsme ho nechali jeden den chladit v průtoku dusíku.



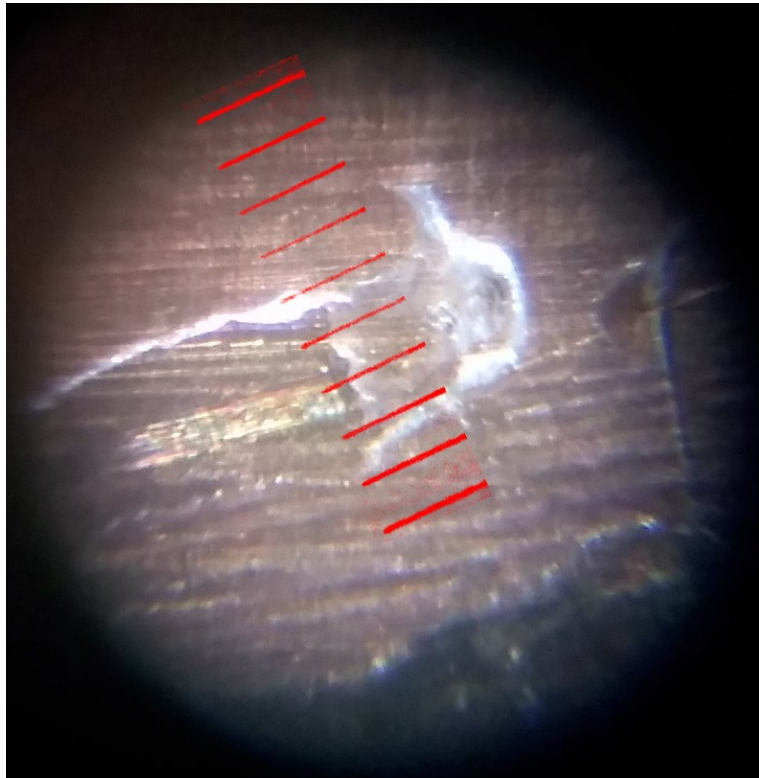
Obrázek 2.3.19. Instalace pro pokrytí akomodátoru teflonem:

1 - napájecí kabel pro topné těleso **4** (model UHC 150 1501 E337330), na kterém je umístěn měděný akomodátor; **2** - exsikátor, uvnitř kterého je udržován konstantní proud dusíku, který je veden trubicou **3**; **5** – *National Instrument* cDAQ-9181 s termočlánkem, který je připojen přímo k akomodátoru vevnitř exsikátoru; **6** – odměrný válec pro kontrolu toku dusíku přes exsikátor.

2) Nechlupatým papírovým ubrouskem Kimtech Science 05511 jsme nanесли na měděný materiál tenkou vrstvu Teflonu™ PTFE DISP 40, umístili

jsme jej do exsikátoru s konstantním proudem dusíku ($\approx 10 \text{ cm}^3/\text{s}$) a pomalu jsme začali zahřívát na následující teploty:

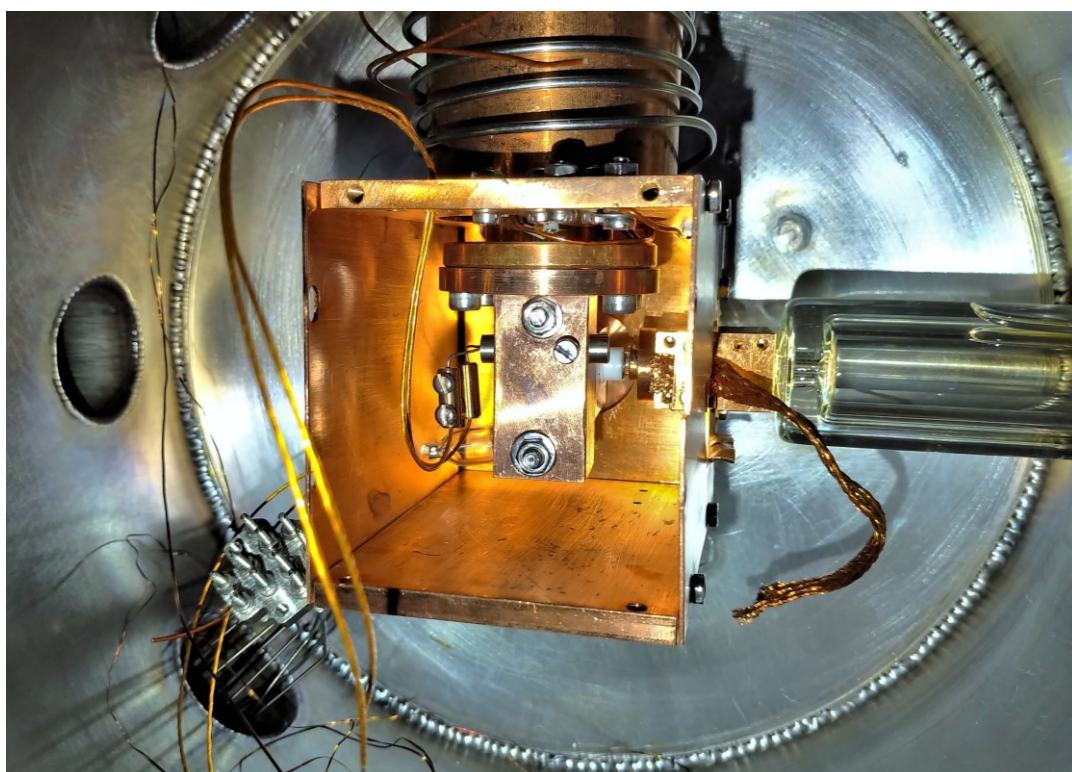
- a) od pokojové teploty do $150 \text{ }^\circ\text{C}$ – (při rychlosti zahřívání $\approx 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$);
- b) vypekli jsme 15 minut při konstantní teplotě ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) pro odstranění vody z PTFE aplikovaného na povrch;
- c) po uplynutí 15 minut jsme pokračovali v zahřívání do $345 \text{ }^\circ\text{C}$ (rychlost zahřívání $\approx 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$);
- d) vypékali jsme 15 minut při teplotě $345 \text{ }^\circ\text{C}$ pro upevnění teflonové vrstvy na měděném povrchu;
- e) potom jsme nechali chladit poteflonovaný akomodátor na 12 hodin v dusíkové atmosféře.



Obrázek 2.3.20. Mikroskopická fotografie teflonové vrstvy, která byla úmyslně poškozena skalpelem. Fotografie ukazuje, že vrstva je poměrně rovnoměrná a její tloušťka je několik desítek mikrometrů. Vzdálenost mezi dvěma dílky měřítka na fotografii je $100 \mu\text{m}$.

Tento postup nanesení poskytl docela kvalitní film, který se velmi dobře přilepil na měděný povrch. Kromě toho, tento povrch bylo obtížné poškodit dokonce i skalpelem. Vyšetření pod mikroskopem (obrázek 2.3.20) potvrdilo dobrou kvalitu filmu PTFE. Jeho tloušťka byla průměrně (20-30) μm . Po pokrytí teflonem, byl nový akomodátor namontován na již existující přístroj HAS (obrázek 2.3.21).

Pro udržení požadované teploty atomů H, byla uvnitř měděné komůrky, která obklopuje akomodátor a část výbojky, namontovaná žárovka Eco Halogen GY6,35. Kromě toho, že žárovka může mírně zahřívat akomodátor, slouží také jako zdroj světla uvnitř HAS. To umožňuje v případě potřeby upravit sladění osy části zdroje atomů vodíku s osou 22PT. Pro rychlejší zahřátí, byla do měděného bloku akomodátoru taky vložena topná patrona Cartridge heater 50 Ω /50 W 0.25"x1.125". Za tímto účelem byl do těla akomodátoru vyvrtán otvor.



Obrázek 2.3.21. Fotografie akomodátoru, namontovaného uvnitř HAS. Pomocí měděného disku (na fotografii je v horní části) je akomodátor připevněn k CH2. Uvnitř měděného boxu, který obklopuje akomodátor a slouží k tepelné izolaci, je žárovka sloužící jako zdroj světla a pro mírné zahřívání prostoru uvnitř boxu.

Aby bylo možné kontrolovat teplotu uvnitř HAS, byly k měděným povrchům připojeny tři křemíkové diody (LakeShore Cryotronics DT-470): 2 přímo na povrchu akomodátoru a jedna na povrchu měděného štítu, který pokrývá akomodátor.

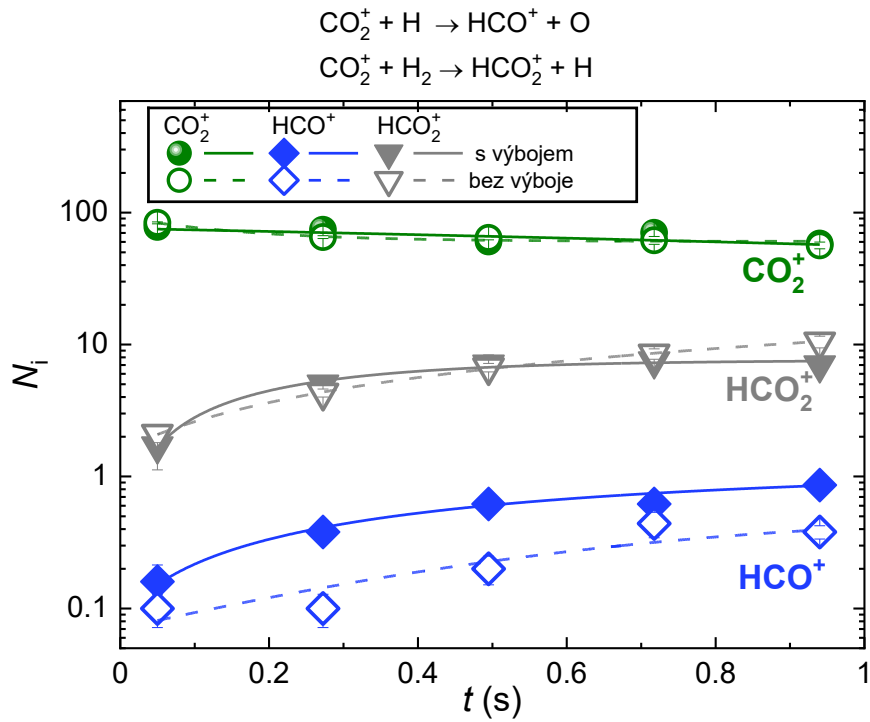
Před instalací byla každá vakuová část HAS vyčištěna v ultrazvukovém čističi pomocí methanolu (ch. č., 15 min) a poté destilovanou vodou (ch. č.).

Pro kalibraci koncentrace H atomů v paprsku byla použita reakce s ionty CO_2^+ . Při reakci CO_2^+ s H a H_2 se produkují různé produkty s dobře známými rychlostními koeficienty reakcí (Borodi et al, 2009):



Na obrázku 2.3.22. je zobrazen příklad měření koncentrace atomů H v paprsku. Měření bylo provedeno Mulinem a kol. (Mulin, 2015). Graf ukazuje časový vývoj počtu iontů CO_2^+ (kroužky), HCO_2^+ (trojúhelníky) a HCO^+ (diamanty) v pasti pro reakce CO_2^+ s H_2 a H se zapnutým a vypnutým výbojem. Po vstřiku do pasti začnou ionty CO_2^+ reagovat s atomy H a molekulami H_2 ve svazku (a také s plynným H_2 , pronikajícím do pasti ze zdroje H atomů). Při těchto reakcích jsou produkovány ionty HCO^+ a HCO_2^+ . Z poměru produktů je možné vypočítat poměr $[\text{H}]/[\text{H}_2]$ ve svazku.

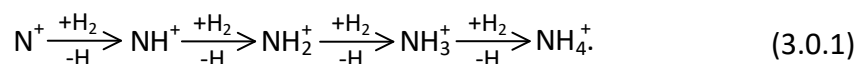
Efektivní počet atomů H ve svazku byl odvozen z rozdílu mezi počty HCO^+ iontů, počítaných při zapnutém a vypnutém výboji. Kalibrace tak ukázala efektivní koncentrace atomů H v paprsku na úrovni $\approx 10^7 \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 2.3.22. Časový vývoj počtu iontů CO_2^+ (kruhy) a HCO_2^+ (trojúhelníky), a HCO^+ (diamanty) vytvořených v reakci CO_2^+ s H_2 a H . Plné a otevřené body reprezentují výsledky měření se zapnutým a vypnutým výbojem. Teploty akomodátoru a 22PT byly 40 K a 50 K. Obrázek je adaptován z práce Mulina (2015).

3. Tvorba amoniaku ve Vesmíru

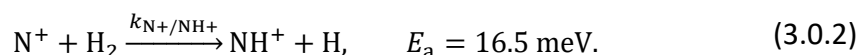
Dusík patří mezi šest nejrozšířenějších prvků ve Vesmíru. Není proto divu, že dusíkaté hydridy jsou přítomny v mezihvězdném prostředí. Například amoniak byl první polyatomovou molekulou, která byla objevena v mezihvězdném prostoru (Cheung et al., 1968), a později byly detekovány i další binární sloučeniny dusíku s vodíkem (hydridy): NH (Meyer & Roth, 1991), NH₂ (Van Dishoeck et al., 1993) a NH₃D⁺ (Cernicharo et al., 2013). V mezihvězdném prostředí byl také pozorován atomární a molekulární dusík (Nieva & Przybilla, 2012; Knauth et al., 2004). O nedávných pozorováních lze najít spoustu informací ve výsledcích pozorování z přístroje Herschel / HIFI (Persson et al., 2010; Persson et al., 2012; Caselli et al., 2017) a z aparatury SOFIA (Wyrowski et al., 2016). Podrobný přehled mezihvězdné chemie dusíkových hydridů byl popsán, např. v Rist et al. (2013), Harju et al. (2017), Le Gal et al. (2014) a Acharyya&Herbst (2015). Výsledky těchto studií ukazují, že mezi pozorovanými hodnotami a modelovanými predikcemi populací binárních sloučenin dusíku s vodíkem jsou nesrovnalosti. Obecně se předpokládá, že hlavní cestou k tvorbě amoniaku v plynné fázi v mezihvězdném prostředí je řetězec reakcí hydrogenace dusíku, který v konečné fázi vede k tvorbě NH₄⁺ (Herbst&Klemperer, 1973). Navrhovaná cesta tvorby NH₄⁺ v mezihvězdném prostředí v plynné fázi, která se začíná iontem N⁺, je následující (Le Gal et al., 2014):



Řetězec tvorby amoniaku může být také iniciován pomocí reakce $\text{N} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$ (viz kompletní obrázek 1.2.1) (Herbst et al., 1987). Očekává se, že neutrální molekuly NH₃ jsou následně tvořeny disociativní rekombinací NH₄⁺ iontů s elektrony. Další dusíkové hydridy mohou být také tvořeny pomocí rekombinace iontů s elektrony (Florescu-Mitchell&Mitchell, 2006). Pro přesnější modelování produkce amoniaku v mezihvězdném prostoru je důležité znát hodnoty rychlostních

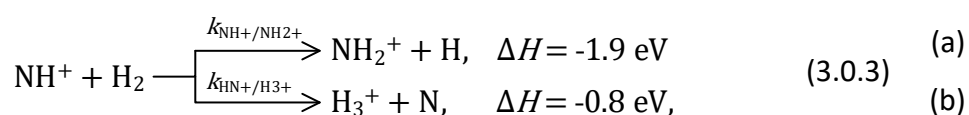
koeficientů všech reakcí v řetězcích 1.2.1 a 3.0.1 (což je zkrácený verze řetězce 1.2.1) pro teploty, relevantní pro astrochemii.

Podívejme se krátce na tyto reakce. První iont-molekulová reakce řetězce je:



Rychlostní koeficient této reakce označíme jako $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$. Ve skutečnosti, endotermicita této reakce není dosud známa s dostatečnou přesností, proto místo ΔH uvádíme aktivační energii E_a získanou Zymakem et al. (2013). Tato reakce iontů N^+ s molekulárním vodíkem H_2 byla studována dříve s použitím několika dobře zavedených experimentálních technik: Adamsem&Smithem (1985) (SIFDT), Marquette et al. (1988) (CRESU) a Gerlichem (1993) (22pólová iontová past). Byla také studována v naší laboratoři za použití 22-pólové iontové pasti s ohledem na konfiguraci rotačního stavu (spinu) molekuly vodíku (*para*- a *ortho*- konfigurace) (viz Zymak et al., 2013; Plasil, 2014). Endotermicity dalších reakcí byly převzaty od Rist et al. (2013).

Další reakce řetězce formování amoniaku jsou následující:

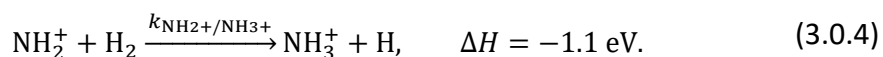


kde jako $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ označíme rychlostní koeficienty dvoukanálové reakce s produkcí NH_2^+ (a) a H_3^+ (b). Celkový rychlostní koeficient reakce $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ označíme jako $k_{\Sigma\text{NH}^+} = k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+} + k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$. ΔH kanálu formování H_3^+ (3.0.3)(b), což je ve skutečnosti přenos protonu, byla vypočtena z relevantních protonových afinit (Hunter et al., 1998).

Reakce (3.0.3)(a) byla studována dříve Fehsenfeldem et al. (1967) (FA) při 300 K, Kimem et al. (1975) (ICR) a Adamsem et al. (1980) (SIFT). Při 15 K byla tato

reakce částečně studována Gerlichem (1993) pomocí iontové pasti. Produkce iontů H_3^+ v reakci (3.0.3)(b) byla zatím popsána pouze v publikaci Adamse et al. (1980).

V přítomnosti vodíku, iont NH_2^+ , který vznikl v reakci (3.0.3)(a), může k sobě dále přidávat vodík:



Rychlostní koeficient této reakce označíme jako $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$. Reakce byla dříve studována při 300 K, Kimem et al. (1975) (ICR), Adamsem et al (1980). Prof. Gerlich (1993) studoval tuto reakci při 15 K pomocí 22-pólové iontové pasti.

Konečná reakce řetězce (3.0.1) je:



kde rychlostní koeficient reakce je označen jako $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$.

Tato reakce byla experimentálně studována mnoha vědci v relativně širokém rozsahu teplot, například, Fehsenfeldem et al. (1975), Kimem et al. (1975), Smithem&Adamsem (1981), Luine&Dunn (1985), Böhringerem (1985), Barlowem&Dunnem (1987), Adamsem&Smithem (1984), Gerlichem (1993). Teoreticky ji studoval Herbst et al. (1991) a nedávno také Alvarez-Barcia et al. (2016). Při teplotách nad 300 K rychlostní koeficienty reakce (3.0.5) vykazují závislost, typickou pro endoergické reakce. Teplotní závislost $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$, měřená nad 300 K byla také extrapolována na nižší teploty pomocí Arrheniovy závislosti (Fehsenfeld et al., 1975). S politováním musíme říct, že hodnoty, získané touto extrapolací pro teploty, které jsou relevantní pro mezihvězdná mračna, budou příliš nízké na to, aby bylo možné vysvětlit pozorované množství NH_3 . Tento problém byl částečně vyřešen, když měření ukázala, že teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce má lokální minimum pod 100 K, a dále s teplotou, klesající pod 50 K, se pomalu

zvyšuje. Takové chování teplotních závislostí rychlostních koeficientů iont-molekulových reakcí s minimem byly pozorovány už několikrát dříve (viz např. (Smith&Adams, 1981)) a je typické pro exotermní reakce, které probíhají tunelováním přes potenciální bariéru (Ng et al., 1994). Pozorované zvýšení hodnot rychlostních koeficientů reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ při nízkých teplotách v důsledku tunelování potenciální bariérou je dostačující pro to, aby tvorba NH_4^+ z NH_3^+ v přítomnosti molekulárního vodíku hrála důležitou roli v mezihvězdné chemii.

V další části této práce budou představeny výsledky studie reakcí iontů NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ s molekulárním vodíkem v teplotním rozsahu od 300 do 15 K s použitím aparatury 22-pólové iontové pasti (A22PT). Nové výsledky také porovnáme s hodnotami z předchozích experimentů a s dostupnými teoretickými předpověďmi.

4. Studium reakcí tvorby amoniaku

4.1. První pokusy

Primární ionty reaktantů v našich experimentech byly produkovány pomocí elektronového bombardování směsi plynů v separátním zdroji iontů (SIS). Jako zdroj plynu byla použita směs N_2 a H_2 . Vyrobené ionty byly periodicky extrahovány ze SISu a filtrované kvadrupólovým hmotnostním filtrem ($1^{st}QP$), viz detaily na obrázku 2.3.2. Past byla plněna neutrálními plyny He a reaktantem H_2 . Po uplynutí definované doby reakce, byly ionty z pasti extrahovány, analyzovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QPMS) a detekovány mikrokanálovým detektorem (MCP). Koncentrace helia měla během měření hodnoty $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. V některých případech se pro lepší chlazení iontů provádělo zvýšení koncentrace helia pomocí piezoelektrického ventilu (Gerlich, 2008) do $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Jako reakční plyn v popisovaných experimentech se používá normální vodík s koncentracemi od 10^{10} do 10^{12} cm^{-3} . Je známo, že v normálním vodíku je poměr (*para*-) : (*ortho*-) stavů 1 : 3, což odpovídá tepelné rovnováze při 300 K (podrobná diskuze je v (Zymak et al., 2013), (Hejduk et al., 2012)). Jak bylo vysvětleno dříve v kapitole 2.3.2 pro určení koncentrací plynů uvnitř iontové pasti byl použit ionizační vakuometr kalibrovaný pomocí viskózního vakuometru (spinning rotor gauge).

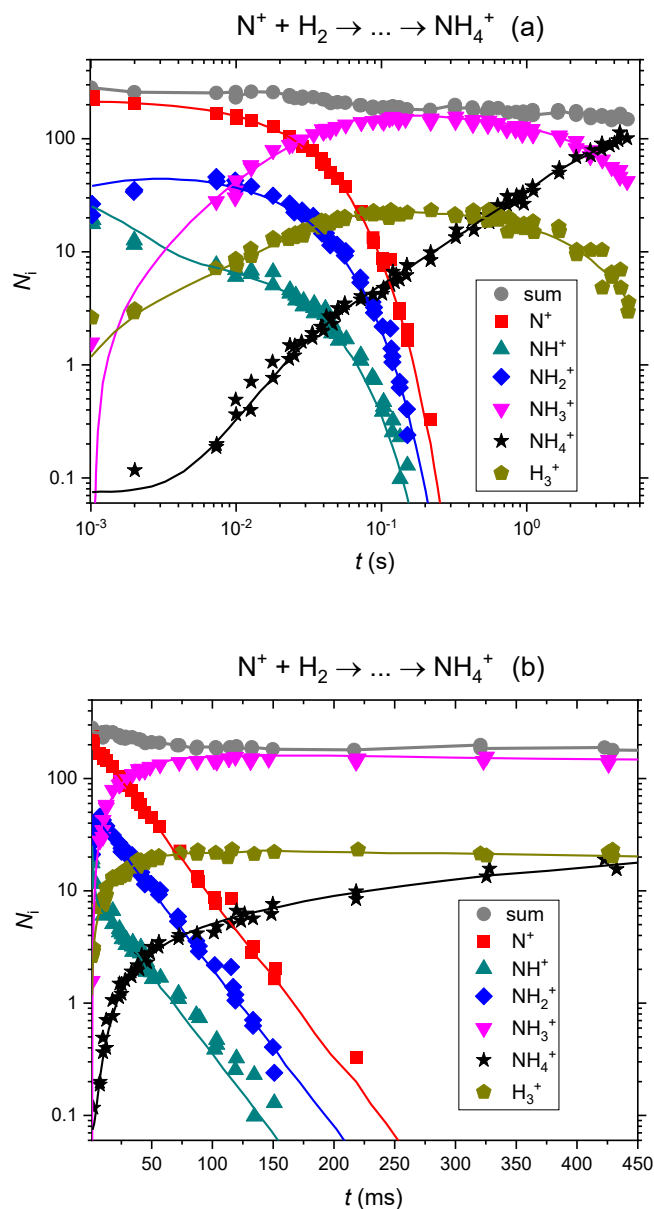
Při použití výše uvedených koncentrací nosného plynu (He) a reakčního plynu (H_2) jsou primární ionty vstříknuté do pasti typicky ochlazovány stovkami srážek s atomy He před srážkou s molekulou H_2 . Po různých dobách zachycení s dobře definovaným počtem primárních iontů v pasti jsou ionty extrahovány. Po průchodu hmotnostním filtrem (QPMS) jsou ionty detekovány MCP detektorem. Čas, během kterého udržujeme ionty v pasti, je doba, po kterou primární ionty a molekuly reakčního plynu mohou vzájemně reagovat. Tento čas budeme nazývat „doba zachycení“ nebo „trapping time“ (t). V našich experimentech měníme dobu zachycení, a poté se díváme na to, kolik z celkového množství iontů odreagovalo a

jaké produkty se během reakce za danou dobu zachycení vytvořily. Data se analyzují za předpokladu, že počty detekovaných iontů jsou úměrné počtu iontů v iontové pasti.

Pro správnou detekci iontů pomocí MCP detektoru musíme vzít v úvahu, že hmotnostní diskriminace detekčního systému musí být kalibrována. Ve většině případů je to nutné, když musíme zároveň detekovat jak lehké ionty (do 5 Da), tak i těžší ionty (např. pro ionty H_3^+ ve srovnání s ionty NH^+). Hmotnostní diskriminace detekčního systému je uvažována v analýze dat.

V nedávných experimentech na aparatuře A22PT, stejně jako v jiných experimentech s 22-pólovou iontovou pastí podobné konstrukce (Hauser et al., 2015; Endres et al., 2017), bylo potvrzeno (Roucka et al., 2018; Zymak et al., 2013; Plašil et al., 2012), že srážková (kolizní) teplota (T) je mírně vyšší než teplota měděného boxu, který obklopuje iontovou past (nominální teplota iontové pasti, T_{22PT}). Za současných experimentálních podmínek lze bezpečně předpokládat, že kolizní teplota při interakci iontů s H_2 nepřekročí teplotu iontové pasti o více, než 10 K. Pro zjednodušení můžeme definovat, že kolizní teplota T se rovná $T_{22PT} + 5$ K s chybou ± 5 K.

Příklad naměřených dat v experimentech se vstřikem iontů N^+ do 22PT, je uveden na obrázku 4.1.1. Grafy jasně ukazují řetězec reakcí probíhajících v pasti. Při vyhodnocování rychlostních koeficientů reakcí z těchto naměřených dat byla uvažována hmotnostní diskriminace pro jednotlivé ionty. Vzhledem k velkým rozdílům mezi hodnotami rychlostních koeficientů reakcí v řetězci (1.2.1), byla data pořízena v malých časových krocích a širokém časovém intervalu.



Obrázek 4.1.1. Měřený časový vývoj (t) počtu iontů N^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ a H_3^+ v pasti (N_i) ve směsi plynů He/H_2 po přidání iontů N^+ ze SIS. V panelech (a) i (b) jsou vynesena stejná data. Logaritmická časová osa panelu (a) slouží ke zdůraznění časové škály, na které probíhají jednotlivé reakce. Panel (b) ukazuje exponenciální charakter poklesů počtu iontů v čase. Teplota pasti byla pro tento experiment $T_{22PT} = 10,7$ K, koncentrace vodíku $[H_2] = 5,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ a koncentrace helia $[He] = 5,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Řešení odpovídajícího systému reakční kinetiky (viz rovnice (4.1.2 – 4.1.8)) je označeno čarami. Šedé kruhy označují součet všech detekovaných iontů (znázorněno jako „sum“). Počty iontů na těchto grafech nejsou korigovány na diskriminaci.

Jak je vidět z obrázku 4.1.1, po vstřiku iontů N^+ je dominantním procesem reakce s vodíkem, ve kterých jsou tvořeny ionty NH^+ . Ionty NH^+ reagují s H_2 a jsou produkovány ionty NH_2^+ a H_3^+ . Ionty NH_2^+ následně reagují s H_2 s produkováním NH_3^+ . Konečně, ionty NH_4^+ jsou produkovány pomalou reakcí NH_3^+ s H_2 . Z časového vývoje počtu iontů H_3^+ je vidět, že při velmi dlouhých dobách záchytu, iont H_3^+ pomalu reaguje s molekulami N_2 , které pronikají do objemu pasti z iontového zdroje (SIS). Tento proces lze popsat pomocí rovnice:



Rychlostní koeficienty reakcí (3.0.2) – (3.0.5) mohou být určeny pomocí řešení následujících bilančních rychlostních rovnic. Vzhledem k tomu, že do 22PT vstřikujeme ionty N^+ , pojďme začít s procesem tvorby iontů NH^+ . Bilanční rovnice pro reakce $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ má tvar:

$$\frac{d[N^+]}{dt} = -k_{N^+/NH^+}[N^+][H_2] = -r_{N^+/NH^+}[N^+], \quad (4.1.2)$$

kde k_{N^+/NH^+} je rychlostní koeficient reakce tvorby iontů NH^+ z N^+ , r_{N^+/NH^+} je reakční rychlost tvorby iontů NH^+ z N^+ .

Rovnice tvorby NH^+ se skládá ze členů, které odpovídají za formování NH^+ v reakci $N^+ + H_2$ (3.0.2), a za ztráty těchto iontů ve dvou kanálech reakce $NH^+ + H_2$ (3.0.3):

$$\begin{aligned} \frac{d[NH^+]}{dt} = & -k_{NH^+/NH_2^+}[NH^+][H_2] + k_{N^+/NH^+}[N^+][H_2] \\ & - k_{NH^+/H_3^+}[NH^+][H_2], \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

kde k_{NH^+/NH_2^+} je rychlostní koeficient reakce (3.0.3)(a), a k_{NH^+/H_3^+} je rychlostní koeficient (3.0.3)(b).

Bilanční rovnice NH_2^+ pro reakce (3.0.4) jsou:

$$\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = -k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+][\text{H}_2] + k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}[\text{NH}^+][\text{H}_2], \quad (4.1.4)$$

kde $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ je rychlostní koeficient reakce tvorby iontů NH_3^+ z NH_2^+ .

Nebo pomoci reakčních rychlostí:

$$\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = -r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+] + r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}[\text{NH}^+], \quad (4.1.5)$$

kde $r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ je reakční rychlost tvorby iontů NH_3^+ z NH_2^+ .

Vývoj koncentrace NH_3^+ pro reakce (3.0.5) je popsán vztahem:

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = -k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] + k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+][\text{H}_2], \quad (4.1.6)$$

kde $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ je rychlostní koeficient reakce tvorby iontů NH_4^+ z NH_3^+ , nebo

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = -r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+] + r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+], \quad (4.1.7)$$

kde $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ je reakční rychlost tvorby iontů NH_4^+ z NH_3^+ .

Při měřeních, kde vznikaly ionty NH_3^+ přímo v pasti jsme pozorovali, že rychlost reakce těchto iontů s H_2 se mění (klesá) s časem. Je to zřejmě způsobeno tím, že ionty NH_3^+ produkované v reakci $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$ jsou vnitřně excitované. Vnitřní excitace iontů však zároveň relaxuje k termálnímu rozdělení a rychlost této relaxace charakterizujeme relaxačním časem τ . Abychom tyto předpoklady zahrnuli do jednoduchého kinetického modelu, předpokládáme, že v reakci $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$ vznikají excitované ionty $(\text{NH}_3^+)^*$ a ty přecházejí s časovou konstantou τ v ionty NH_3^+ s populací stavů odpovídající termodynamické rovnováze při dané teplotě. Uvažujeme, že rychlosti reakce iontů $(\text{NH}_3^+)^*$ a NH_3^+ s H_2 jsou dva nezávislé parametry:

$$\begin{aligned} \frac{d[(\text{NH}_3^+)^*]}{dt} = & -k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*[(\text{NH}_3^+)^*][\text{H}_2] \\ & + k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+][\text{H}_2] - \frac{1}{\tau}[(\text{NH}_3^+)^*] \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

$$\frac{d[(\text{NH}_3^+)^*]}{dt} = -r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*[(\text{NH}_3^+)^*] + r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+] - \frac{1}{\tau}[(\text{NH}_3^+)^*] \quad (4.1.9)$$

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = -k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] + \frac{1}{\tau}[(\text{NH}_3^+)^*] \quad (4.1.10)$$

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = -r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+] + \frac{1}{\tau}[(\text{NH}_3^+)^*]. \quad (4.1.11)$$

Takto upravený model již dobře popisuje naměřená data.

Změna koncentrace NH_4^+ v čase t pro reakce (3.0.5) má tvar:

$$\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+][\text{H}_2] + k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*[(\text{NH}_3^+)^*][\text{H}_2], \quad (4.1.12)$$

kde $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ je rychlostní koeficient reakce tvorby iontů NH_4^+ z NH_3^+ , a $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*$ je rychlostní koeficient reakce tvorby NH_4^+ při měření s krátkou dobou zachycení (kratší, než časová konstanta relaxace τ).

Vztah (4.1.12) je možné vyjádřit pomocí reakčních rychlostí:

$$\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{NH}_3^+] + r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*[(\text{NH}_3^+)^*], \quad (4.1.13)$$

kde $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ je reakční rychlost tvorby iontů NH_4^+ z NH_3^+ , a $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^*$ je reakční rychlost tvorby NH_4^+ při měření s krátkou dobou zachycení.

Zánik H_3^+ v pasti v důsledku reakce s dusíkem ze zdroje: (tj. proces $\text{H}_3^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2$) lze popsat takto:

$$\frac{d[\text{H}_3^+]}{dt} = -k_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+}[\text{H}_3^+][\text{N}_2] + k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}[\text{NH}^+][\text{H}_2], \quad (4.1.14)$$

kde $k_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+}$ je rychlostní koeficient reakce tvorby iontů N_2H^+ v reakci H_3^+ a N_2 , který uniká ze SIS, nebo:

$$\frac{d[\text{H}_3^+]}{dt} = r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}[\text{NH}^+] - r_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+}[\text{H}_3^+], \quad (4.1.15)$$

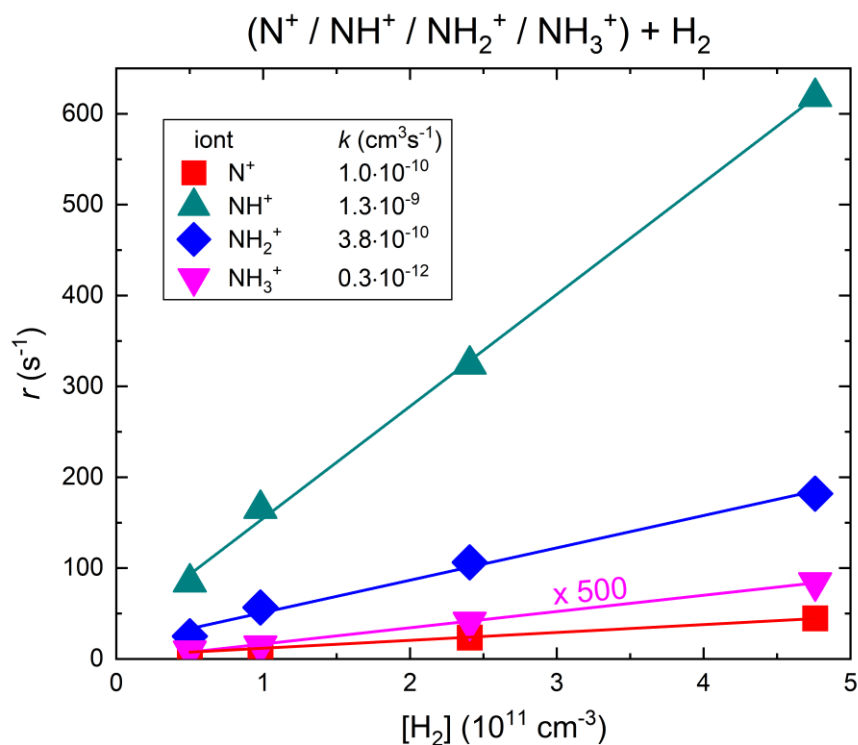
kde $r_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+}$ je reakční rychlost tvorby N_2H^+ iontů v reakci H_3^+ a N_2 .

Vzhledem k tomu, že limitujícím faktorem v tomto procesu je malé množství dusíku, které se dostává ze SIS, výraz pro reakční rychlost zániku H_3^+ lze tedy psát ve tvaru:

$$r_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+} = k_{\text{H}_3^+/\text{N}_2\text{H}^+}[\text{N}_2]. \quad (4.1.16)$$

Pro demonstraci binárního charakteru chování reakcí hydrogenace dusíkových iontů, byl změřen časový vývoj počtu iontů při různých koncentracích vodíku v pasti. V těchto konkrétních experimentech byly do iontové pasti vstříknuty ionty N^+ (viz příklad na obrázku 4.1.1). Závislosti rychlostí reakcí (r) na koncentracích vodíku $[\text{H}_2]$ pro reakce (3.2) - (3.5) měřené při $T_{22\text{PT}} = 13,4 \text{ K}$ jsou uvedeny na obrázku 4.1.2. Hodnoty r byly získány fitováním naměřených bodů. Časový vývoj počtu iontů pro „pomalou“ reakci formování NH_4^+ byl vytvořen při dlouhých dobách zachycení ($t > 300 \text{ ms}$), když v pasti byly přítomny pouze ionty NH_3^+ , NH_4^+ a H_3^+ . Jak je vidět z obrázku 4.1.3, reakce jednotlivých iontů s H_2 jsou binární, což potvrzuje linearita získaných závislostí.

Odpovídající rychlostní koeficienty binárních reakcí $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$, $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$, $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ a $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ jsou dány sklonem vynesných závislostí. Hodnota $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (při teplotě $T_{22\text{PT}} = 13,4 \text{ K}$), získaná z dat vynesných na obrázku 4.1.2, je ve velmi dobré shodě s hodnotami získanými v předchozích studiích (Zymak et al., 2013).



Obrázek 4.1.2. Změřené reakční rychlosti $r_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$, $r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$, $r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ a $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ iontů N^+ , NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ s H_2 jako závislost na koncentraci H_2 . Primární ionty N^+ se vstříkují do iontové pasti ze SIS. Teplota pasti v tomto experimentu je $T_{22\text{PT}} = 13,4 \text{ K}$ a koncentrace helia $[\text{He}] = 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Pro relativně pomalou reakci iontů NH_3^+ jsou vynesené hodnoty $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ násobené faktorem 500.

Jak je vidět z experimentů se vstříkem iontů N^+ do 22PT, analýza těchto systémů je dost komplikovaná. Obrázek 4.1.1 jasně ukazuje, že hned po formování ionty dále reagují a vznikají produkty. Kromě toho, některé reakce končí ještě před tím, než se ionty zchladí na teplotu pasti srážkami s nosným plynem a mají proto velkou vnitřní energii.

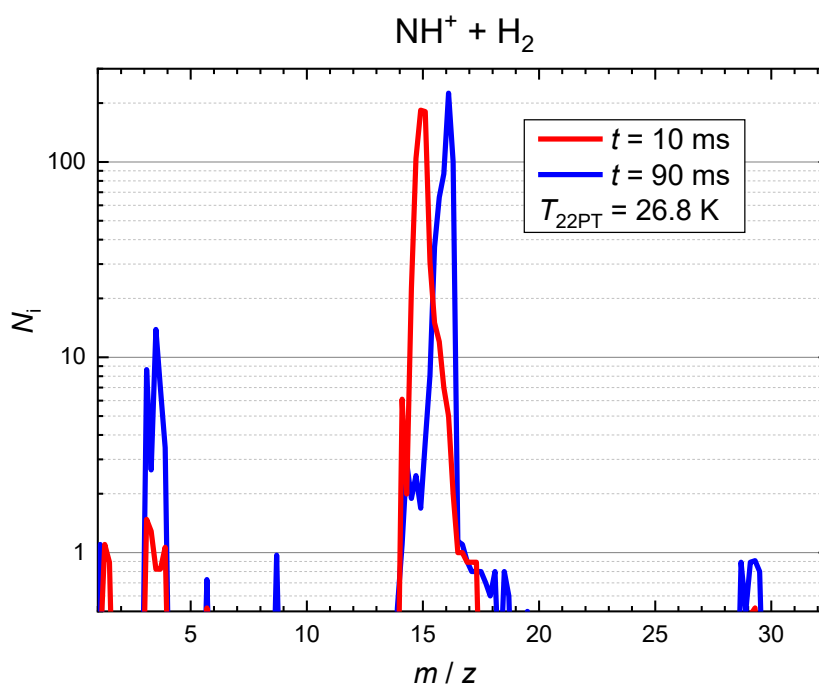
Pro vylepšení signálu iontů a snížení vlivu termalizace jsme se rozhodli zkoušet měřit tyto reakce zvlášť. Odfiltrovali jsme všechny ionty, kromě těch, které jsme měli v plánu zkoumat a následovně jsme měřili rychlostní koeficienty reakcí těchto odfiltrovaných iontů s vodíkem. Z poklesu počtu odpovídajících druhů iontů

můžeme s větší přesností spočítat odpovídající rychlostní koeficienty reakcí. Výhodou určování rychlostních koeficientů reakcí se snížení počtu jednotlivých druhů iontů v pasti je, že tento pokles může být ovlivněn pouze reakcí jednotlivých iontů s plynným reaktantem. Výjimkou jsou měření rychlostního koeficientu $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ pro reakci formování NH_4^+ z NH_3^+ , které byly získány injekcí N^+ iontů do pasti (viz obrázek 4.1.1).

Lze předpokládat, že v experimentech, které začínají vstřikem pomalu reagujících N^+ iontů, jsou ionty dostatečně termalizovány (viz také výsledky studií Zymaka et al. (2013)). Podobné je tomu také při studiu reakce iontů NH_3^+ s H_2 která je také pomalá a primární ionty před reakcí prodělají dostatečný počet srážek s atomy nosného plynu (He). Abychom se vyvarovali nesrovnalostem, většinou způsobeným vnitřní excitací reagujících iontů, byly ionty NH^+ a NH_2^+ produkovány v SIS, a po hmotové selekci byly vstřikovány do iontové pasti. Z poklesu počtu primárních iontů v pasti je možné získat odpovídající rychlostní koeficienty reakcí. Měření v celém teplotním rozsahu byly získány teplotní závislosti rychlostních koeficientů těchto reakcí.

4.2. Studium formování iontů NH_2^+ v reakci $\text{NH}^+ + \text{H}_2$

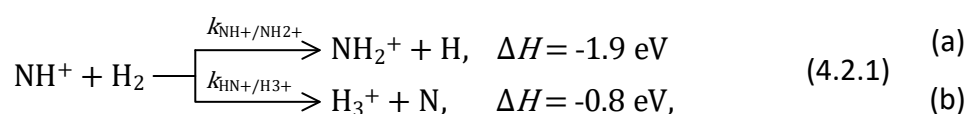
Jak již bylo zmíněno v předchozí části práce, studie reakcí (3.0.3)-(3.0.5) jsme začali provádět s odpovídajícími druhy iontů tvořenými v SIS. V případě studia reakce $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ byly primární ionty NH^+ produkovány elektronovým bombardováním směsi plynů H_2 a N_2 , a po hmotové selekci vstříknuty do pasti. Přesněji řečeno, vstřikována byla směs iontů $^{14}\text{NH}^+$ a $^{15}\text{N}^+$ (tj. ionty s m/z 15). Přítomnost obou typů iontů byla potvrzena z analýzy produktů. Relativní populace iontů $^{14}\text{NH}^+$ a $^{15}\text{N}^+$ injektovaných do iontové pasti je ovlivněna přirozeným množstvím izotopu ^{15}N v plynném dusíku a kinetikou v iontovém zdroji za daných podmínek (parciální tlaky plynů, energie elektronů a doba zachycení v SIS).



Obrázek 4.2.1. Hmotnostní spektrum iontů, které byly vypuštěny z 22-pólové pasti. Červená čára odpovídá době záchytu (t) 10 ms (reaktanty), modrá čára – 90 ms (produkty reakce). Teplota pasti v tomto experimentu byla $T_{22PT} = 26,8$ K, koncentrace helia $[\text{He}] \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Koncentrace $[\text{H}_2]$ v těchto experimentech byla $8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Na obrázku 4.2.1 je uvedeno hmotnostní spektrum iontů, které byly detekované po vypuštění z 22-pólové pasti. Červená čára odpovídá době záchytu 10 ms. To jsou reaktanty. Modrá čára odpovídá době záchytu 90 ms, zde se většinou jedná o produkty reakce. Je vidět, že během reakce počet iontů NH^+ klesá, a z nich se tvoří ionty NH_2^+ .

Zopakujeme, že proces NH^+ s H_2 probíhá dvoukanálovou reakcí, kterou lze znázornit následujícím schématem:



kde rychlostní koeficienty reakce, vedoucí k tvorbě NH_2^+ a H_3^+ iontů, jsou označeny jako $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ (a) a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ (b). Toto schéma bylo již předvedeno v předchozí části práce (viz (3.0.3)), ale pro snazší čtení je uvedeno i na tomto místě. Endotermicita kanálu formování H_3^+ byla vypočtena z relevantních protonových afinit (Hunter et al., 1998).

Při těchto měřeních byl použit jako reaktant normální vodík. Stojí za zmínku, že při teplotách nižších než 100 K, populace *ortho*- a *para*- stavů v „normálním“ H_2 neodpovídá tepelné rovnováze při dané teplotě (Mulin et al., 2015).

Rychlost poklesu počtu iontů s odfiltrovanými ionty NH^+ v pasti můžeme popsat vztahem (4.1.3), a po zjednodušení dostaneme:

$$\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = - (k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+} + k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+})[\text{NH}^+][\text{H}_2], \quad (4.2.2)$$

kde $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ je rychlostní koeficient reakce pro kanál tvorby NH_2^+ (4.2.1)(a), a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ je rychlostní koeficient reakce pro kanál tvorby H_3^+ (4.2.1)(b).

Rychlost reakce (4.2.1)(a) je:

$$r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+} = k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}[\text{H}_2], \quad (4.2.3)$$

kde $r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ je reakční rychlost tvorby iontů NH_2^+ z NH^+ tj. reakce (4.2.1)(a).

Vzhledem k tomu, že ionty NH^+ rychle reagují s přebytkem vodíku v pasti, je třeba při výpočtu rychlostních koeficientů reakce vzít v úvahu také tvorbu NH_2^+ . Narůst NH_2^+ v čase můžeme popsat pomocí rovnice (4.1.4).

Časový vývoj pro formování H_3^+ (reakce (4.2.1)(b)) lze popsat pomocí rovnice:

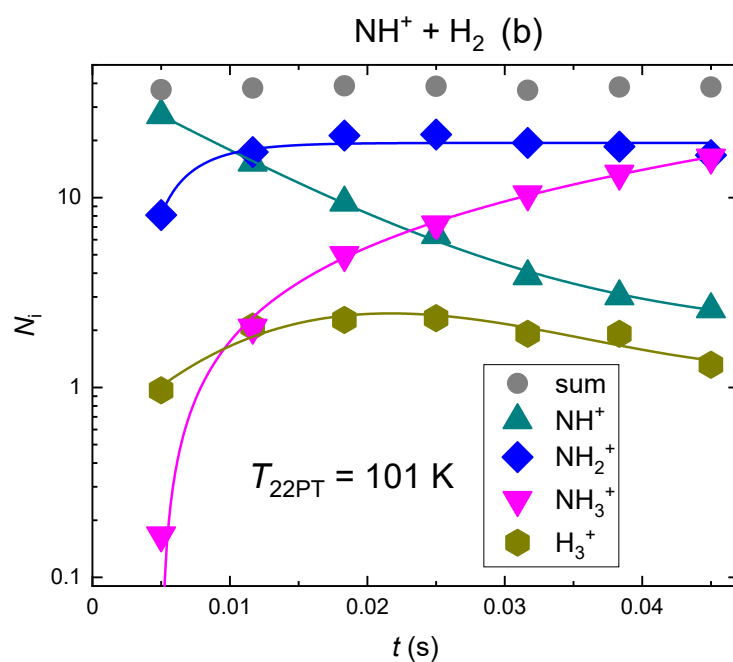
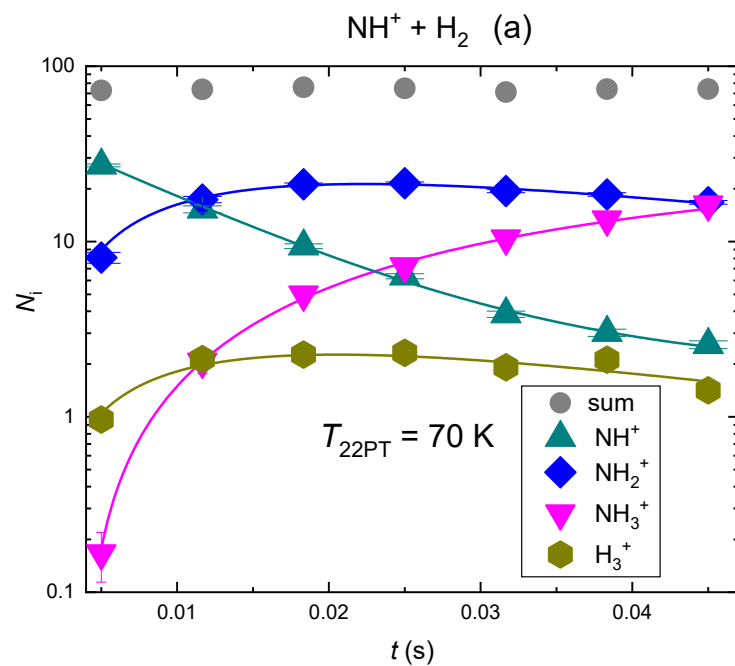
$$\frac{d[\text{H}_3^+]}{dt} = k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}[\text{NH}^+][\text{H}_2] - r_s[\text{H}_3^+], \quad (4.2.4)$$

kde r_s je ztrátový rychlostní člen (loss rate) pro ionty H_3^+ , které reagují se stopami nečistot v plynu v pasti (hlavně pocházejících z iontového zdroje).

Reakční rychlost $r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ tohoto procesu je:

$$r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+} = k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}[\text{H}_2]. \quad (4.2.5)$$

Na obrázku 4.2.2 jsou uvedeny příklady časového vývoje počtu iontů pro reakce $\text{NH}^+ + \text{H}_2$, které byly měřeny při teplotách pasti 70 K (panel (a)), a 101 K (panel (b)). Rychlostní koeficienty reakce $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ byly získány proložení naměřených dat rovnicemi (4.2.2) – (4.2.5). Data v obrázku 4.2.2 nejsou korigována na hmotovou diskriminaci.



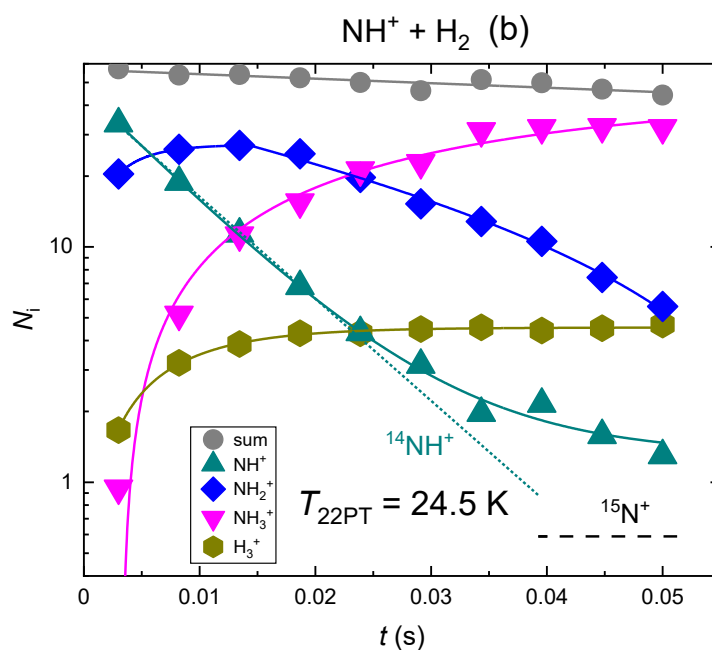
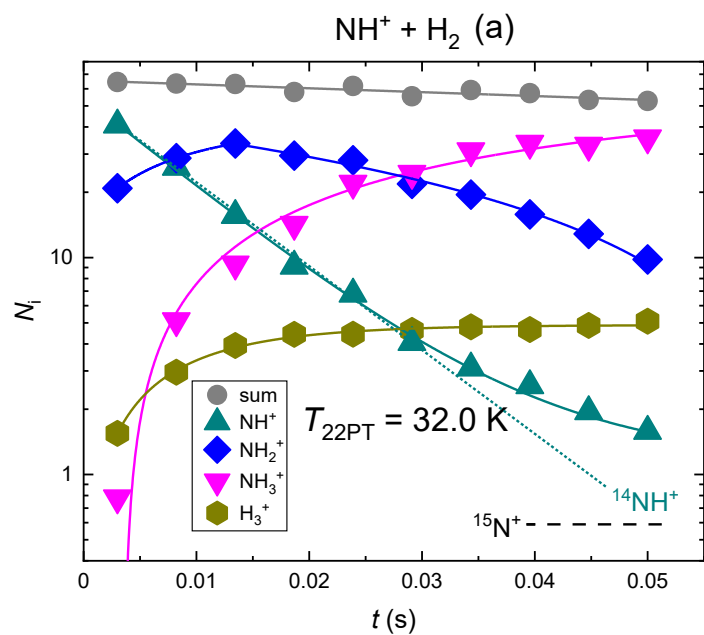
Obrázek 4.2.2. Měřený časový vývoj počtu (N_i) iontů v reakci $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ pro NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ a H_3^+ . Plné čáry jsou fity počtu iontů (N_i). $T_{22\text{PT}} = 70 \text{ K}$ (panel (a)) a 101 K (panel (b)), $[\text{H}_2]$ se rovná $5,33 \cdot 10^{10}$ (a) a $4,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (b). Šedé kroužky označují součet všech iontů v iontové pasti (sum). Počty iontů v grafu jsou průměrnými hodnotami, které se počítají z 5 iterací. Data nejsou korigována na hmotovou diskriminaci.

Další typické časové vývoje počtů primárních a produkovaných iontů, které byly naměřeny při nižších teplotách pasti (32 a 24,5 K) jsou ukázány na obrázku 4.2.3. Jak je vidět z obrázků, pokles počtu iontů s m/z 15 má exponenciální charakter (čárkovaná přerušovaná čára v semilogaritmickém grafu) s tím, že část iontů na této hmotě prakticky nereaguje a zůstává v pasti (vodorovná černá přerušovaná čára, označená jako $^{15}\text{N}^+$). Toto zpomalení poklesu iontů NH^+ (tj. iontů s m/z 15) nebylo pozorováno, když byly do iontové pasti vstříkovány ionty $^{14}\text{N}^+$ a ionty $^{14}\text{NH}^+$ byly produkovány v reakci $^{14}\text{N}^+$ s H_2 (viz příklad na obrázku 4.1.1). Na tomto základě můžeme konstatovat, že nereagující (ale spíše „velmi pomalu reagující“) ionty jsou izotopy $^{15}\text{N}^+$. Přítomnost izotopů $^{15}\text{N}^+$, byla také uvažována při analýze dat, a vzhledem k relativně nízkému rychlostnímu koeficientu reakce $^{15}\text{N}^+$ s normálním H_2 , má tato reakce zanedbatelný vliv na vyhodnocení rychlostního koeficientu reakce $k_{\Sigma\text{NH}^+}$ (který, jak již bylo zmíněno, se rovná součtu $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+} + k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$).

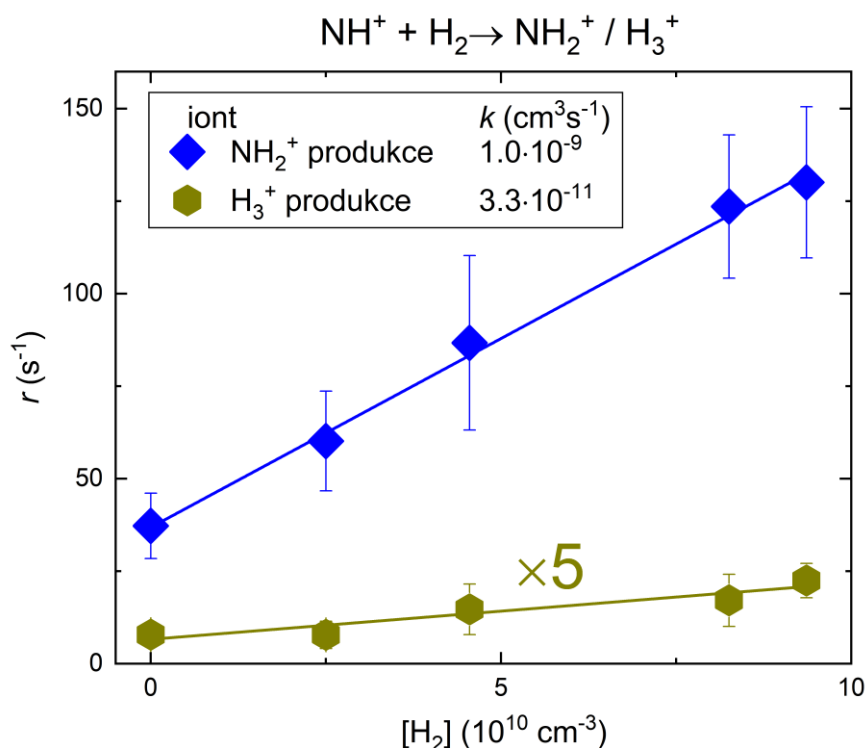
Diskriminaci detekčního systému mezi ionty o m/z 3 a 16 jsme získali měřením diskriminace mezi ionty s m/z 3 a 17 pomocí kalibrační reakce $\text{H}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{H}_2$ (Bohme et al., 1980) a zohledněním diskriminace mezi ionty s m/z 16 a 17 známou ze studie reakce $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$. Důležité je nicméně upozornit na to, že data, vynesená na obrázku 4.2.3 nejsou korigována na hmotovou diskriminaci.

Za podobných podmínek bylo také ověřeno, že reakce formování NH_2^+ a H_3^+ jsou skutečně binární. To bylo provedeno pomocí měření závislostí reakčních rychlostí $r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ (4.2.1)(a) a $r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ (4.2.1)(b) na koncentraci vodíku.

Příklady měřených závislostí při teplotě pasti $T_{22\text{PT}} = 16$ K jsou uvedeny na obrázku 4.2.4. Hodnoty binárních rychlostních koeficientů reakcí $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ byly stanoveny pomocí sklonů odpovídajících závislostí.

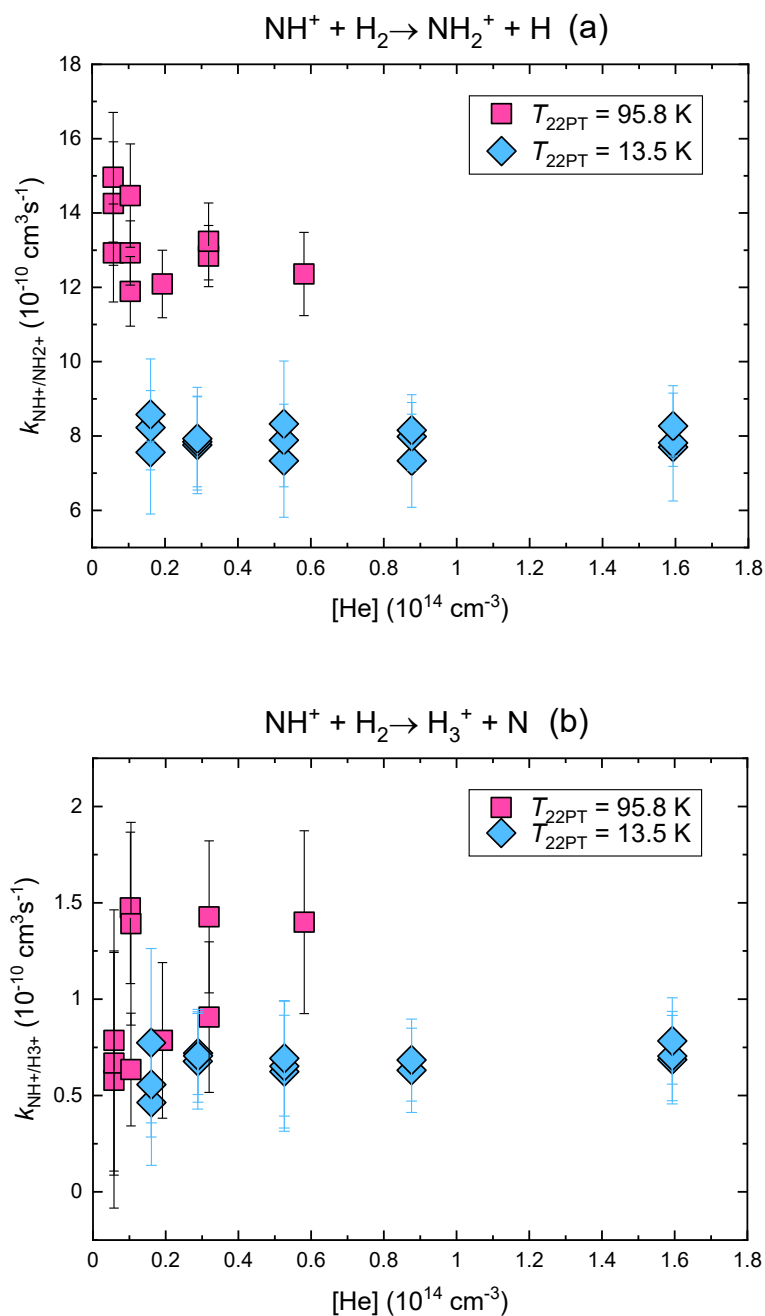


Obrázek 4.2.3. Měřený časový vývoj počtu (N_i) iontů v reakci $\text{NH}^+ + \text{H}_2$. Měření bylo prováděno při $T_{22\text{PT}} = 32 \text{ K}$ a $24,5 \text{ K}$ (horní a dolní část), koncentrace vodíku $[\text{H}_2]$ byly $6,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ a $7,21 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{He}] \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Plné čáry zobrazují fity, tečkovaná zelená přímka označuje pokles počtu $^{14}\text{NH}^+$ iontů, a černá vodorovná přerušovaná čára označuje počty $^{15}\text{N}^+$ iontů. Šedé kroužky (sum) označují součet všech detekovaných iontů. Počty iontů v grafu jsou průměrnými hodnotami, které se počítají z 5 iterací. Data v obrázku nejsou korigována na hmotovou diskriminaci.



Obrázek 4.2.4. Naměřené závislosti rychlostí reakcí $r_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ odpovídající tvorbě iontů NH_2^+ a H_3^+ na koncentraci $[\text{H}_2]$. Vynesené hodnoty $r_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ (odpovídající tvorbě H_3^+) jsou vynásobeny faktorem 5. Koncentrace helia $[\text{He}]$ v experimentech byla řádově 10^{14} cm^{-3} , teplota pasti byla $T_{22\text{PT}} = 16 \text{ K}$.

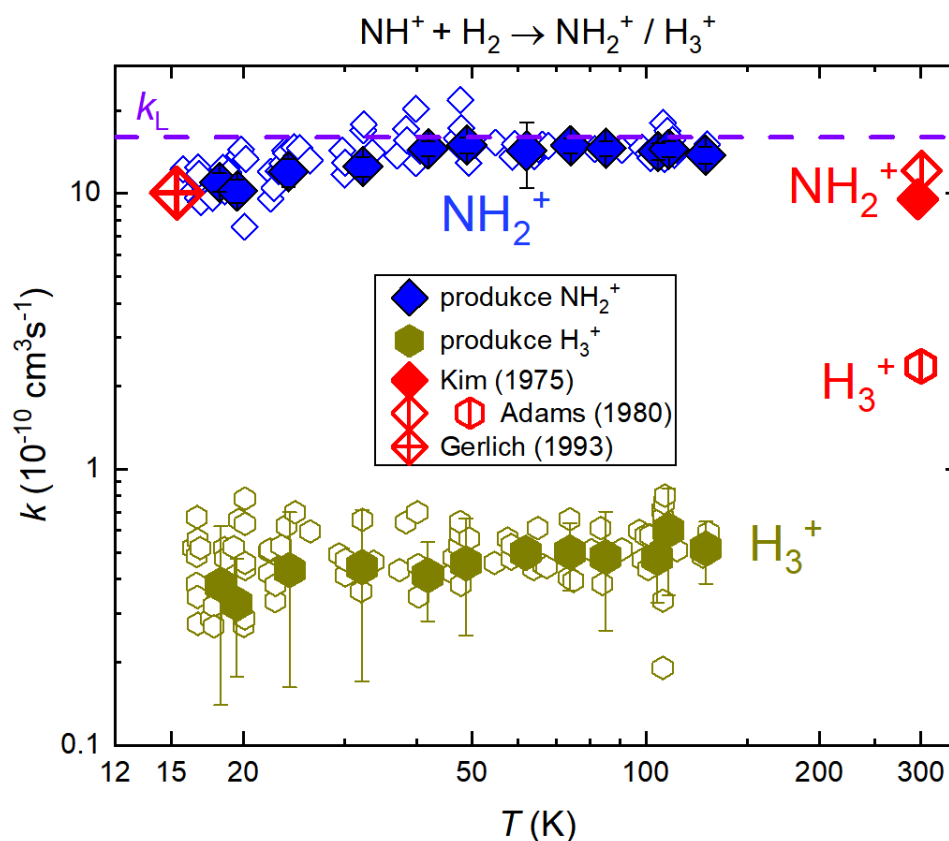
Stejně jako u většiny ostatních experimentů se v A22PT pro chlazení primárních iontů NH^+ používá plynné helium. To se zavádí přímo do komory 22PT, kde se chladí pomocí srážek se stěnami měděného bloku, tepelně připojeného ke CH. Koncentrace nosného plynu se obvykle nastavuje tak, aby ionty, které budou dále reagovat, měly před začátkem reakce alespoň 100 srážek (Mulin, 2015) s atomy helia. Pro studium účinnosti chlazení, jsme zkusili měřit závislost rychlostních koeficientů reakcí na koncentraci helia při dvou různých teplotách pasti (95,8 K a 13,5 K) pro oba reakční kanály. Z obrázku 4.2.5 je vidět, že $1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ He by mělo plně stačit pro efektivní chlazení iontů v pasti.



Obrázek 4.2.5. Naměřené závislosti rychlostních koeficientů reakce $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ (horní část (a)) a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ (dolní část, (b)) odpovídající tvorbě iontů NH_2^+ a H_3^+ na koncentraci helia. Měření bylo provedeno při dvou teplotách pasti: 95,8 a 13,5 K, koncentrace vodíku $[\text{H}_2]$ se rovnala $4,3 \cdot 10^{10}$ a $1,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Naměřené teplotní závislosti rychlostních koeficientů $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ reakce $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ jsou znázorněny na obrázku 4.2.6. Tento obrázek také ukazuje

hodnotu $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$, měřenou při 300 K Kimem et al. (1975) a Adamsem et al. (1980). V tuto chvíli existuje pouze jedna známá hodnota koeficientu rychlosti reakce, která byla měřena pomocí experimentu s iontovou pastí (Gerlich, 1993), a to při 15 K. Tato hodnota je také zobrazena na obrázku 4.2.6 pro porovnání se současnými výsledky.



Obrázek 4.2.6. Naměřené teplotní závislosti rychlostních koeficientů reakce $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ pro formování NH_2^+ a H_3^+ v reakci NH^+ s H_2 . Teplota T , uvedená na obrázku je kolizní teplota. Zprůměrovaná data jsou označena plnými body. Surová data (bez průměrování) jsou označena menšími otevřenými body. Horizontální přímkou (k_L) reprezentuje hodnotu Langevinova rychlostního koeficientu reakce. Výsledky dříve publikovaných měření (Kim et al., 1975; Adams et al., 1980 a Gerlich, 1993) jsou označeny červenými symboly.

V experimentu s iontovou pastí změřil prof. Gerlich celkový rychlostní koeficient reakce $k_{\Sigma\text{NH}^+} = k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+} + k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$. Produkce iontů H_3^+ byla pozorována pouze v některých SIFT-experimentech, které popsal Adams et al. (1980). V těchto

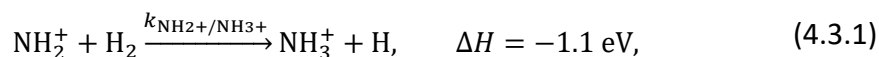
měřeních BR odpovídalo hodnotám 85% pro NH_2^+ a 15% pro H_3^+ (při 300 K). Výsledky tohoto SIFT experimentu jsou také znázorněny na obrázku. Jestli extrapolujeme naše data ze 130 na 300 K, můžeme pozorovat dobrou shodu s dříve získanými hodnotami $k_{\Sigma\text{NH}^+}$ od Kima et al. (1975) a $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ od Adamse et al. (1980). Avšak hodnota $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ pro produkci H_3^+ , měřena Adamsem et al., (1980), je asi o faktor 5 vyšší než námi získaná hodnota. Navzdory několika předchozím studiím reakce NH^+ s H_2 , naše studie jsou první, které udávají teplotní závislosti rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}^+/\text{NH}_2^+}$ a $k_{\text{NH}^+/\text{H}_3^+}$ pro kolizní teploty od 130 do 15 K, tj. v rozsahu teplot relevantním pro astrofyziku.

Shrneme-li stručně výsledky této kapitoly, tento výzkum byl věnován experimentálnímu studiu exotermní reakce iontů NH^+ s H_2 při teplotách relevantních pro mezihvězdná mračna. Teplotní závislosti rychlostních koeficientů reakce (4.2.1) byly studovány při teplotách od 300 do 15 K za použití aparatury 22-pólové RF pasti. Reakce NH^+ s H_2 má dva kanály, které vedou ke vzniku NH_2^+ ($\approx 97\%$) a H_3^+ ($\approx 3\%$) s téměř konstantními koeficienty rychlosti reakce, které pomalu klesají, když se srážková teplota blíží k 15 K.

4.3. Studium formování iontů NH_3^+ v reakci $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, v experimentech, kde byly ionty N^+ vstřikovány do iontové pasti a ionty NH_2^+ byly produkovány v řetězci reakcí s H_2 , jsme pozorovali závislost naměřeného rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ na parciálních tlacích plynů v pasti a na době zachycení. Lze očekávat, že to bylo spojeno s vnitřní excitací iontů NH_2^+ , vznikajících při exotermních reakcích, které nebyli deexcitované pomoci srážek s He a H_2 . Abychom se vyvarovali případným nesrovnalostem, způsobených vnitřní excitací reagujících iontů NH_2^+ a NH_3^+ , byly tyto ionty produkovány v SIS, a po hmotové selekci vstřikovány do iontové pasti (za stejného principu, jako jsme to dělali v případě reakce iontu NH^+ s H_2). Primární ionty NH_2^+ byly produkovány elektronovým bombardováním směsi N_2 a H_2 s poměrem $[\text{N}_2]:[\text{H}_2] = 10:3$. V těchto experimentech se používala teplota iontové pasti ($T_{22\text{PT}}$) v rozsahu od 300 do 10 K.

Zde zopakujeme, že hovoříme o následující reakci:



kde $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ je rychlostní koeficient této reakce. Endothermicita byla převzata z (Rist et al., 2013).

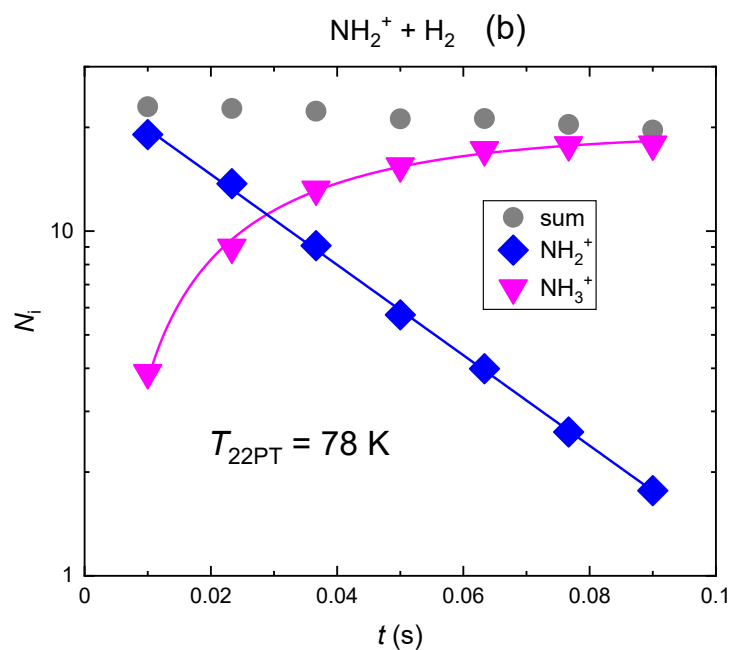
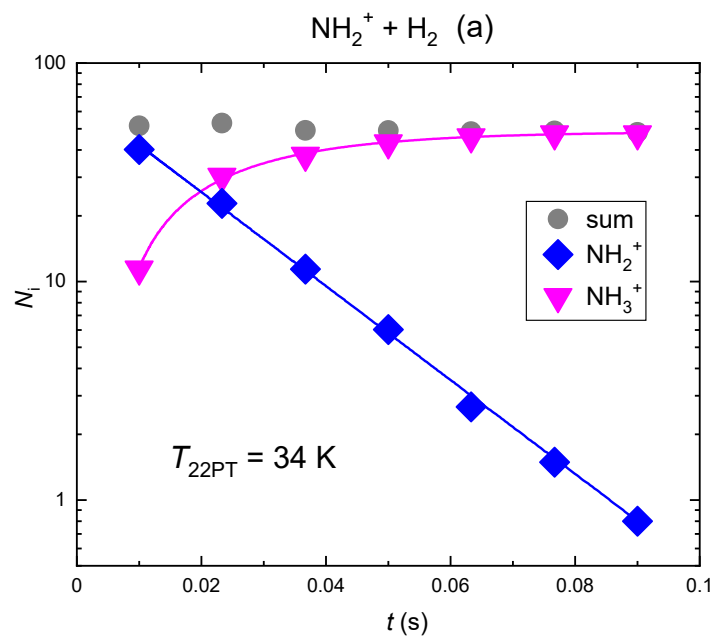
Rychlost poklesu počtu iontů NH_2^+ , které byly předběžně filtrovány pomocí 1stQP, můžeme popsat následujícím vztahem:

$$\frac{d[\text{NH}_2^+]}{dt} = -k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+][\text{H}_2], \quad (4.3.2)$$

nebo:

$$\frac{d[\text{NH}_3^+]}{dt} = k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{NH}_2^+][\text{H}_2], \quad (4.3.3)$$

tj. rychlostní koeficient reakce (4.3.1) můžeme vypočítat buď pomocí poklesu množství primárních iontů NH_2^+ , nebo z nárůstu počtů produkováných NH_3^+ .

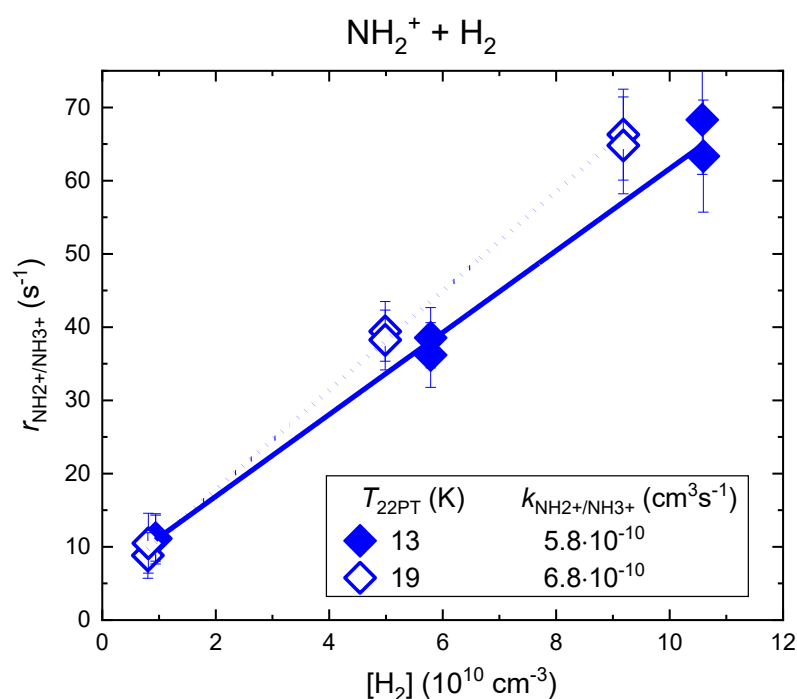


Obrázek 4.3.1. Naměřený časový vývoj počtu (N_i) primárních NH_2^+ a produkovaných NH_3^+ iontů v reakci $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2$. Měření bylo provedeno při teplotách pasti $T_{22\text{PT}}$ 34 K (a) a 78 K (b), koncentrace vodíku se rovnala $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, helia bylo řádově 10^{14} cm^{-3} . Plné čáry zobrazují fity naměřených dat. Šedé kroužky označují součet všech detekovaných iontů. Data v obrázku nejsou korigována na hmotnostní diskriminaci.

Rychlost reakce formování NH_3^+ lze tedy počítat podle vztahu:

$$r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+} = k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}[\text{H}_2], \quad (4.3.4)$$

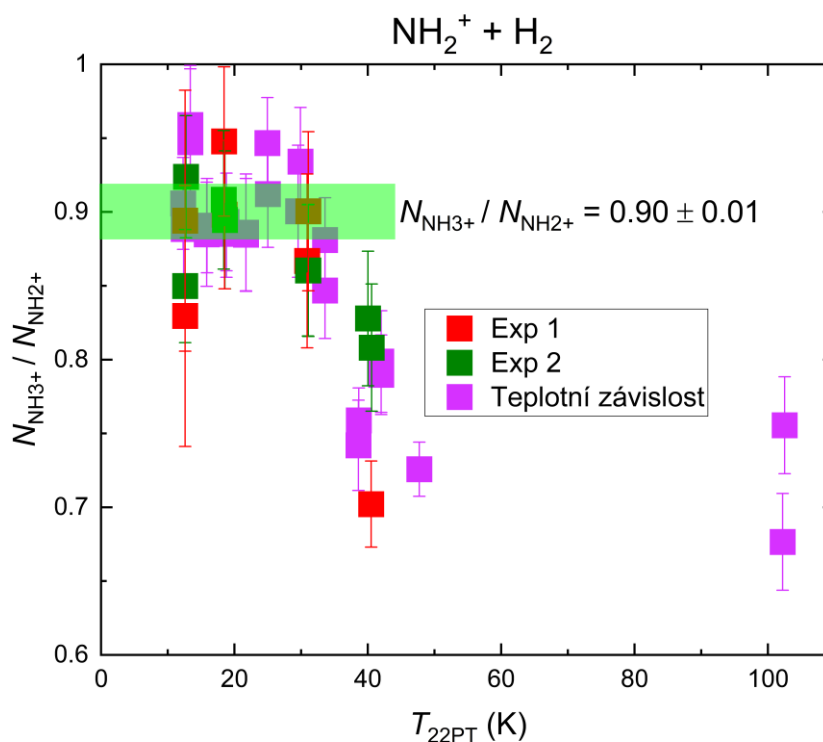
Příklad naměřeného časového vývoje počtu primárních NH_2^+ a produkovaných NH_3^+ iontů je znázorněn na obrázku 4.3.1. V našich experimentech se vstřikováním NH_2^+ iontů do pasti, byla používaná koncentrace vodíku v pasti v rozsahu $(3 - 5) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 4.3.2. Naměřená závislosti reakčních rychlostí $r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$, na koncentracích H_2 při dvou různých teplotách pasti (13 a 19 K). Koncentrace helia $[\text{He}]$ v experimentech byla řádově 10^{14} cm^{-3} . Odpovídající hodnoty binárních rychlostních koeficientů reakce $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ jsou dány sklonem vynesných závislostí. Primární ionty NH_2^+ byly produkovány v SIS a vstřikovány do iontové pasti.

Dva příklady závislostí rychlostí $r_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ na koncentraci H_2 pro reakce (4.3.1), měřených při teplotách pasti $T_{22\text{PT}}$ 19 a 13 K jsou uvedeny na obrázku 4.3.2. Linearita získaných závislostí potvrzuje, že časový vývoj počtů primárních iontů NH_2^+

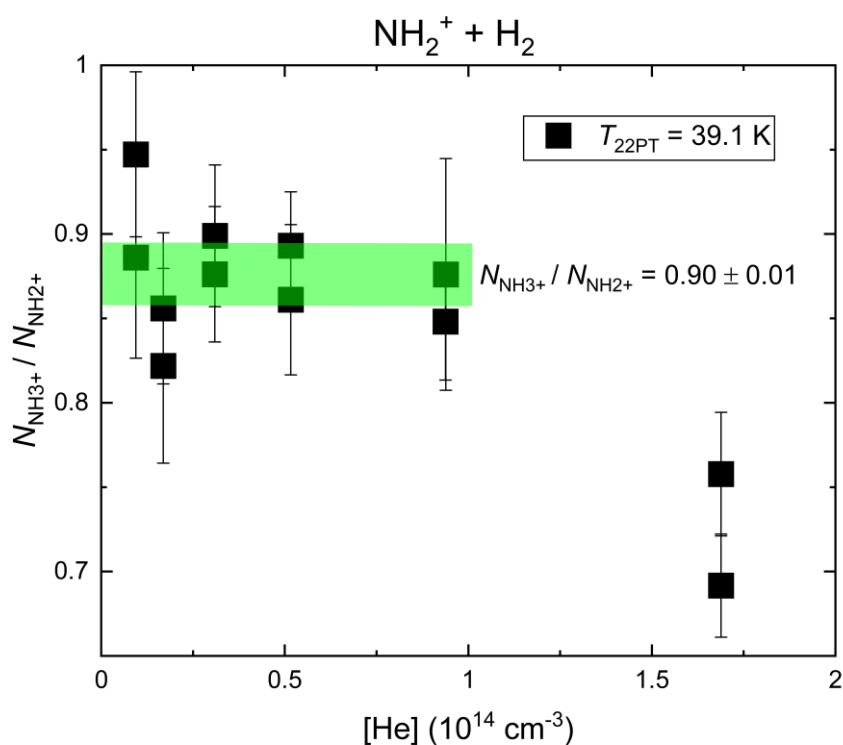
v pasti ukazuje na binární charakter reakcí s H_2 . Ze sklonů získaných lineárních závislostí je možné vypočítat rychlostní koeficienty reakce $k_{NH_2^+/NH_3^+}$ pro formování NH_3^+ .



Obrázek 4.3.3. Závislost poměru mezi detekovaným množstvím vyprodukovaných NH_3^+ iontů ($N_{NH_3^+}$) ku počtu zaniklých NH_2^+ iontů ($N_{NH_2^+}$) na teplotě pasti. Obrázek zahrnuje tři druhy experimentů. Červené čtverce z popisem “Exp 1” jsou měření za následujících podmínek: $[H_2]$ je řadově 10^{11} cm^{-3} , $[He]$ je přibližně 10^{14} cm^{-3} . Data označená zelenými čtverci s popisem “Exp 2” byla změřena za následujících podmínek: $[H_2] \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $[He] \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Růžové čtverce z popisem “Teplotní závislost” jsou data, vybraná z obrázku 4.3.5 (za následujících podmínek: $[H_2] = 6.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $[He] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$).

Pro přesnější stanovení rychlostních koeficientů reakce a potvrzení předpokladu, že účinnost detekce je podobná pro NH_2^+ a NH_3^+ ionty, byla studována *diskriminace detektoru*, tj. poměr mezi detekovaným množstvím vyprodukovaných

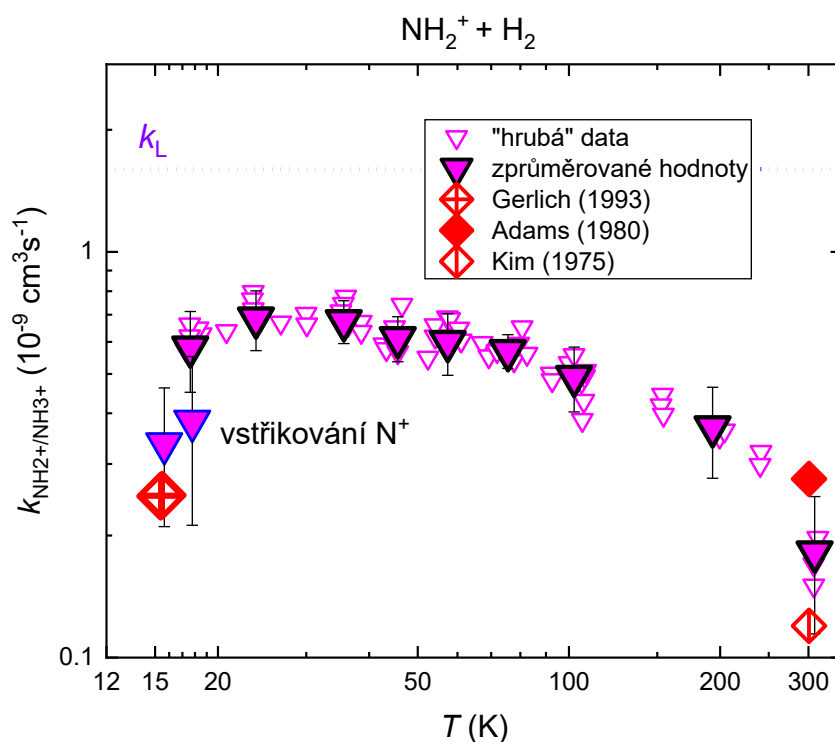
iontů NH_3^+ ($M_r = 17$ Da) ku počtu zaniklých NH_2^+ ($M_r = 16$ Da). Diskriminace ukazuje, jak přesně náš detekční systém dokáže detekovat částice různých hmotností (tj. poměru m/z). Obrázek 4.3.3 ukazuje příklad tohoto druhu experimentu, tj. závislosti diskriminace na teplotě pasti (T_{22PT}). Z obrázku je vidět, že střední hodnota poměru počtů iontů NH_3^+ ku NH_2^+ v teplotním rozsahu od 10 do 40 K je relativně konstantní (a není ovlivněna nečistotami). Tuto informaci lze používat jako referenci pro další měření.



Obrázek 4.3.4. Závislost poměru detekovaného počtu iontů NH_3^+ ku NH_2^+ na koncentraci helia v 22PT. Data byla měřena při teplotě pasti $T_{22PT} = 39.1$ K, a koncentraci vodíku $[\text{H}_2] = 6.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Obrázek 4.3.4 ukazuje příklad měřené závislosti poměrů mezi detekovaným množstvím vyprodukovaných NH_3^+ ku počtu zaniklých NH_2^+ ($N_{\text{NH}_3^+}/N_{\text{NH}_2^+}$) na koncentraci helia. Z obrázku lze vidět, že při vysokém tlaku helia (větším, než $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) hodnota poměru $N(\text{NH}_3^+)/N(\text{NH}_2^+)$, tj. poměru počtů iontů s relativní molekulovou hmotností 17 Da a 16 Da je nižší. Toto chování lze vysvětlit

skutečností, že při teplotě pasti $T_{22PT} = 39.1$ K, a koncentraci vodíku $[H_2] = 6.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (viz popis k obrázku 4.3.4) se nepodařilo extrahovat všechny ionty z pasti.

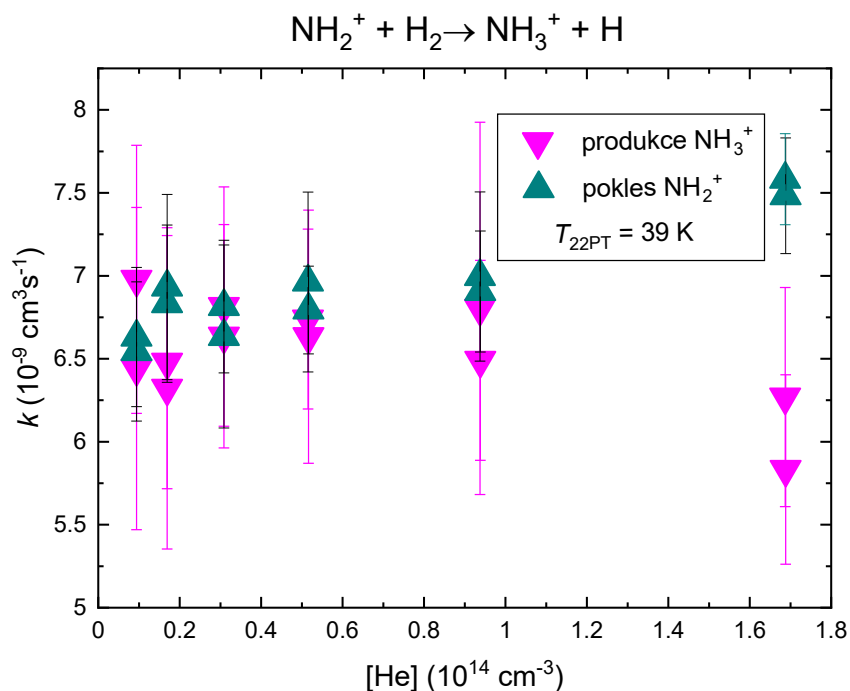


Obrázek 4.3.5. Teplotní závislost rychlostního koeficientu $k_{NH_2^+/NH_3^+}$ pro reakce formování NH_3^+ (4.3.1). Obrácené fialové trojúhelníky s černým okrajem označují zprůměrované hodnoty, naměřené v současných experimentech se vstřikováním NH_2^+ do iontové pasti. Surová (nevyhodnocená) data jsou označena menšími body. Fialové trojúhelníky s modrým okrajem a popisem „vstřikování N^+ “ označují rychlostní koeficienty reakce, získané ze závislostí na $[H_2]$ (viz obrázek 4.1.2). Horizontální tečkovaná přímka (k_L) udává hodnotu Langevinova rychlostního koeficientu reakce (4.3.1). Hodnoty $k_{NH_2^+/NH_3^+}$ naměřené v předchozích experimentech při 300 K Kimem (ICR) (Kim et al., 1975) a Adamsem (SIFT) (Adams et al., 1980) jsou označeny červenými diamanty. Červený diamant s křížem označuje hodnotu $k_{NH_2^+/NH_3^+}$ naměřenou prof. Gerlichem (Gerlich, 1993) při 15 K v iontové pasti. Teplota T , uvedená na obrázku je srážková (kolizní) teplota.

Naměřená závislost rychlostních koeficientů reakce $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ na kolizní teplotě T v rozsahu od 300 do 15 K je ukázána na obrázku 4.3.5. Na obrázku lze také najít výsledky předchozích studií při 300 K (Kim et al., 1975; Adams et al. 1980). Je vidět, že současná hodnota $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$, naměřená při 300 K je ve velmi dobré shodě s výsledky předchozích studií. V roce 1993 prof. Gerlich opublikoval výsledky studie reakce (4.3.1) s použitím iontové pasti (Gerlich, 1993): pomocí vstřikování iontů N^+ do pasti byl získán rychlostní koeficient reakce $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_2^+} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při 15 K. Jak zmíněno v diskuzi výše, tato data jsou ovlivněna nedostatečnou relaxací iontů NH_2^+ vzniklých v sérii reakcí z primárních iontů N^+ . Červený diamant s křížem označující výsledek obdobného měření Gerlicha (1993) se vstřikováním iontů N^+ lze také vidět na obrázku 4.3.5.

V současných experimentech za podobných podmínek (s použitím injekce iontů N^+ nebo NH^+ do pasti s krátkou dobou relaxace) jsme získali hodnoty $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}(15,7 \text{ K}) = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. a $k_{\text{NH}_2^+}(18 \text{ K}) = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (fialové trojúhelníky s modrým okrajem, hodnoty získané z údajů, uvedených na obrázku 4.1.1). Tyto výsledky a hodnota publikovaná Gerlichem (Gerlich, 1993) jsou v poměrně dobré shodě. Ale musíme znovu zdůraznit, že tyto hodnoty byly měřeny s relativně krátkou dobou zachycení (t), tj. bez dostatečné relaxace reagujících iontů.

Nakonec, jsme chtěli ještě zkontrolovat účinnost chlazení iontů NH_2^+ a NH_3^+ srážkami s nosným plynem – heliem. Pro tento účel jsme změřili závislost rychlostního koeficientu reakce formování NH_3^+ (4.3.1) na koncentraci helia při různých teplotách pasti. Jako příklad tohoto měření, zde uvádíme (obrázek 4.3.6) závislost rychlostního koeficientu reakce při $T_{22\text{PT}} = 39 \text{ K}$ (určené jak z formování NH_3^+ tak i z poklesu NH_2^+ iontů) na koncentraci helia. Jak je vidět z obrázku, koncentrace helia v řádu $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ by měla být dostatečná pro efektivní chlazení těchto iontů v pasti. Koncentrace vodíku v tomto experimentu byla $6,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 4.3.6. Naměřené závislosti rychlostních koeficientů reakcí $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ (určených z produkce NH_3^+ a poklesu NH_2^+) na koncentraci helia. Teplota pasti ($T_{22\text{PT}}$) byla nastavena na 39 K, koncentrace $[\text{H}_2]$ v pasti byla $6,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

V současných experimentech s injekcí iontů N^+ nebo NH^+ do RF pasti jsme zjistili, že při teplotách pod $\approx 100 \text{ K}$ jsou naměřené hodnoty $k_{\text{NH}_2^+/\text{NH}_3^+}$ závislé na procesech tvorby iontů NH_2^+ . Podrobné zkoumání tohoto fenoménu, včetně závislosti na *para*- a *ortho*- populaci H_2 , může být předmětem dalších komplexních studií a nebude zde probíráno. Jedná se o první studii reakce iontů NH_2^+ s molekulárním vodíkem, která udává teplotní závislost rychlostních koeficientů reakce tvorby NH_3^+ od 300 do 15 K, tj. pro astrofyzikálně relevantní teploty.

4.4. Studium formování iontů NH_4^+ v reakci $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$

V této části práce se budeme věnovat studiu reakce tvorby iontu NH_4^+ , tj. jedná se o poslední článek v řetězci reakcí (3.0.1). Zde zopakujeme tuto rovnici:



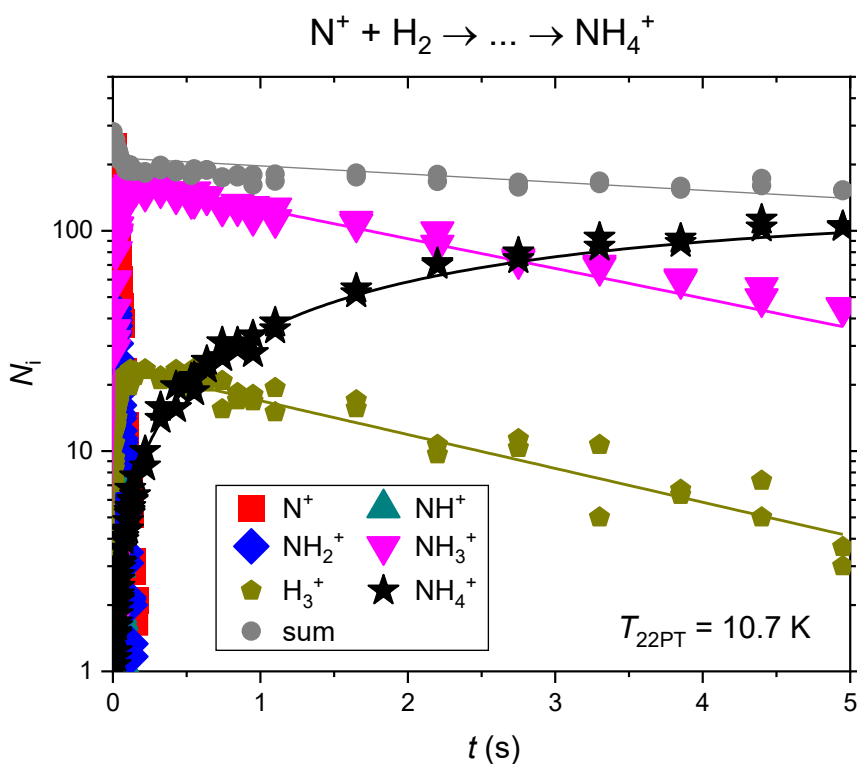
Jako v předchozích částech práce, rychlostní koeficient reakce (4.4.1) označíme jako $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$, a reakční rychlost formování NH_4^+ , která se rovná $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}[\text{H}_2]$ jako $r_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$.

Tato exotermická reakce (4.4.1) iontů NH_3^+ s H_2 byla mnohokrát studována vzhledem k její předpokládané roli při tvorbě amoniaku v mezihvězdných mračnách (Herbst&Klemperer, 1973), (Le Gal et al., 2014), (Gerin et al., 2016). Teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ byla měřena mnoha technikami v širokém teplotním rozsahu (Fehsenfeld et al., 1975), (Kim et al., 1975), (Smith&Adams, 1981), (Adams&Smith, 1984), (Luine&Dunn, 1985), (Böhringer, 1985), a (Barlow&Dunn, 1987). Výsledky těchto studií jsou znázorněny na obrázku 4.4.2. Z obrázku je vidět, že teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce (4.4.1) má minimum při teplotách pod 100 K (například při 70 K se rychlostní koeficient reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ přibližně rovná $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) a při nižších teplotách se hodnota $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ pomalu zvyšuje s klesající teplotou. Tato teplotní závislost je typická pro exotermní reakce, probíhající přes potenciální energetickou bariérou pomocí tunelování při nízké teplotě (podrobnosti a diskuse viz v publikaci (Herbst et al., 1991)). Nedávná teoretická studie Alvarez-Barcia et al (2016) a výpočty teplotní závislosti rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ pro teploty do 20 K potvrzuje předpokládané chování.

Nicméně, rychlostní koeficienty reakce získané v teplotním rozsahu od 100 do 30 K jsou podstatně menší, než dosud známé experimentální hodnoty (viz obrázek 4.4.2). Pro vysvětlení tohoto rozdílu jsme provedli experimentální studii za

použití 22-pólové iontové pasti a prováděli jsme měření při teplotách pasti (T_{22PT}) od 100 do 10 K. V těchto experimentech, byly ionty N^+ vstříkovány do iontové pasti, a v sekvenci relativně rychlých reakcí byly vytvořeny ionty NH_3^+ .

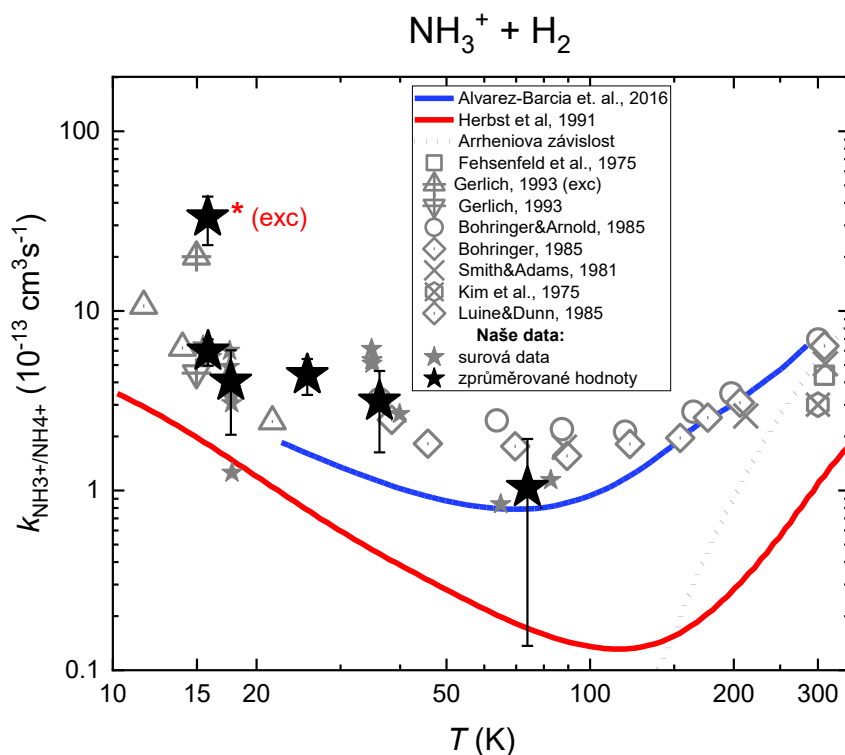
Příklad naměřeného časového vývoje počtu iontů je uveden na obrázku 4.4.1. Kvůli tomu, že je reakce (4.4.1) pomalá, vytvořené ionty NH_3^+ se tisíckrát sráží s H_2 a He před další reakcí s H_2 . Můžeme očekávat, že v důsledku těchto srážek jsou ionty NH_3^+ termalizovány. Pro zjištění případného vlivu excitace/deexcitace iontů NH_3^+ ve srážkách s H_2 , bylo provedeno velké množství měření v širokém rozsahu koncentrací vodíku (typická naměřená data jsou ukázána na obrázku 4.1.2).



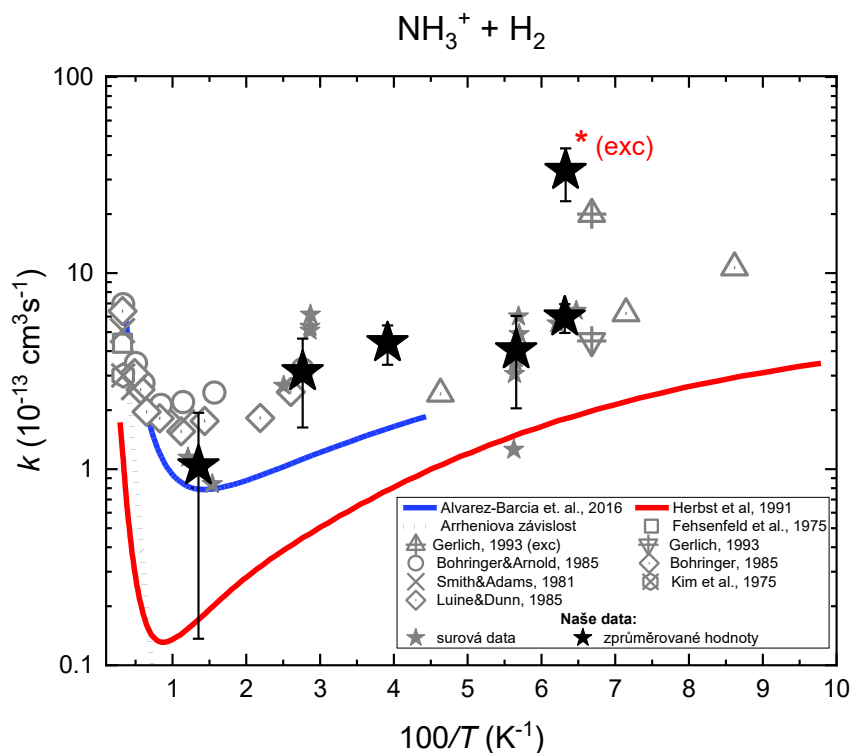
Obrázek 4.4.1. Naměřený časový vývoj počtu detekovaných iontů (N_i). Měření bylo provedeno při teplotě pasti $T_{22PT} = 10,7$ K, koncentrace vodíku $[H_2]$ byla $6,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ a helia $[He] \approx 5,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Plné čáry zobrazují odpovídající fity. Šedé kroužky (sum) označují součet všech iontů v iontové pasti. Počty iontů nejsou korigovány na diskriminaci.

Na obrázku 4.4.2 jsou vyneseny hodnoty $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$, získané z výsledků změřených časových vývojů počtu iontů při dlouhých dobách zachycení (tj. s dlouhou dobou relaxace) při srážkových teplotách od 100 do 15 K. Je vidět shodu současných výsledků s předchozími experimentálními hodnotami v tomto rozsahu teplot. Důležité je upozornit, že současné výsledky měření uvádí hodnoty mírně větší, než hodnoty z nedávných výpočtů Alvarez-Barcia et al (2016), nicméně v rámci přesnosti experimentů a výpočtů je obecná shoda.

Při měření s krátkou dobou zachycení (tj. v případě, když čas pro relaxaci primárních iontů NH_3^+ byl krátký), jsme pozorovali podstatné zvýšení rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ ve srovnání s hodnotami, získanými při dlouhé době relaxace. Příklad hodnoty $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$, získané z časových vývojů při krátké době zachycení (v tomto případě kratší, než 100 ms) je znázorněn na obrázcích 4.4.2 a 4.4.3. Tato hodnota je označena červenou hvězdičkou a popisem „(exc.)“ s odpovídajícím $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}^* = 3.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ (při $T = 17 \text{ K}$). Podobné zvýšení rychlostního koeficientu reakce při krátké době zachycení bylo pozorováno také Gerlichem v experimentu s iontovou pastí při 15 K (Gerlich, 1993). Jeho výsledky, získané při krátkých a dlouhých dobách zachycení jsou na obrázcích 4.4.2 a 4.4.3, a označené jako „Gerlich, 1993 (exc)“ a „Gerlich, 1993“. Při koncentracích helia, použitých v iontové pasti v našich experimentech (do 10^{14} cm^{-3}), efekt ternární reakce pozorován nebyl.



Obrázek 4.4.2. Teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce (4.4.1) $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$. Zprůměrované hodnoty, měřené při dlouhých dobách zachycení jsou označeny plnými hvězdičkami. Surová data jsou označena menšími hvězdičkami. Zprůměrovaná hodnota, měřená s krátkou dobou zachycení je označena červenou hvězdičkou (*) a popisem „(exc.)“. Body, označené jako „Gerlich, 1993 (exc)“ a „Gerlich, 1993“ jsou hodnoty $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$, naměřené prof. Gerlichem (Gerlich, 1993) s použitím krátké a dlouhé doby zachycení. Předchozí experimentálně stanovené binární rychlostní koeficienty reakce jsou převzaté od Fehsenfelda (Fehsenfeld et al., 1975), Kima (Kim et al., 1975), Smithe a Adamse (Smith&Adams, 1981), Adamse a Smithe (Adams&Smith, 1984), Luine a Dunn (Luine&Dunn, 1985), Böhringera (Böhringer, 1985), Böhringera a Arnolda (Böhringer&Arnold, 1985). Teoretické teplotní závislosti byly vypočteny Herbstem (Herbst et al., 1991) (červená čára) a Alvarez–Barciou (Alvarez–Barcia et al., 2016) (modrá čára). Tečkovaná čára označuje Arrheniovu závislost, získanou na základě dat, naměřených při teplotách nad 300 K (Fehsenfeld, 1975). Teplota T , uvedená na obrázku je srážková (kolizní) teplota.



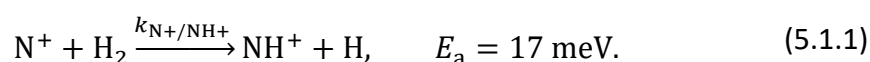
Obrázek 4.4.3. Arrheniův graf teplotní závislosti rychlostního koeficientu reakce (4.4.1) $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$. Označení v tomto obrázku odpovídá předchozímu (viz vysvětlení a popisky k obrázku 4.4.2). Při teplotách nad 200 K se naměřená teplotní závislost rychlostního koeficientu této reakce shoduje s Arrheniovou křivkou s aktivační energií $E_a = 0,09 \text{ eV}$ a je označena tečkovanou čarou získanou na základě údajů z Fehsenfelda et al. (1975); při teplotách pod 100 K dochází k nárůstu hodnoty rychlostního koeficientu reakce s klesající teplotou v důsledku tunelování.

Můžeme shrnout, že při nižších teplotách s klesající teplotou, hodnota rychlostního koeficientu reakce $k_{\text{NH}_3^+/\text{NH}_4^+}$ pomalu klesá. Prezentovaná data pro reakci iontů NH_3^+ s H_2 jsou v souladu s předchozími experimentálními hodnotami. Nedávno vypočtený rychlostní koeficient reakce (Álvarez-Barcia et al., 2016) je systematicky nižší než experimentální data, které jsme získali při teplotách pod 150 K.

5. Studium energetiky reakce $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$ v iontové pasti

5.1. Energetická bilance

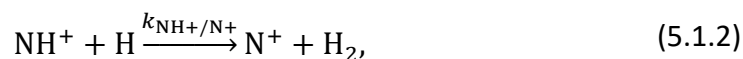
Pro simulaci chemické kinetiky tvorby amoniaku v mezihvězdném prostoru, je dobré znát rychlostní koeficienty jednotlivých reakcí tvorby amoniaku. Zejména jedna z reakcí v řetězci (viz obrázek 3.0.1) je:



Rychlostní koeficient této reakce označíme jako $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$. Aktivační energie E_a byla převzata od Rist et al. (2013) (viz také: Adams&Smith, 1985, Marquette et al., 1985, Gerlich 1993, Zymak et al., 2013). Toto reakční schéma bylo již představeno v kapitole 3 této práce (viz (3.0.1)), ale pro snazší čtení, jak už je obvyklé, jej uvádíme i na tomto místě.

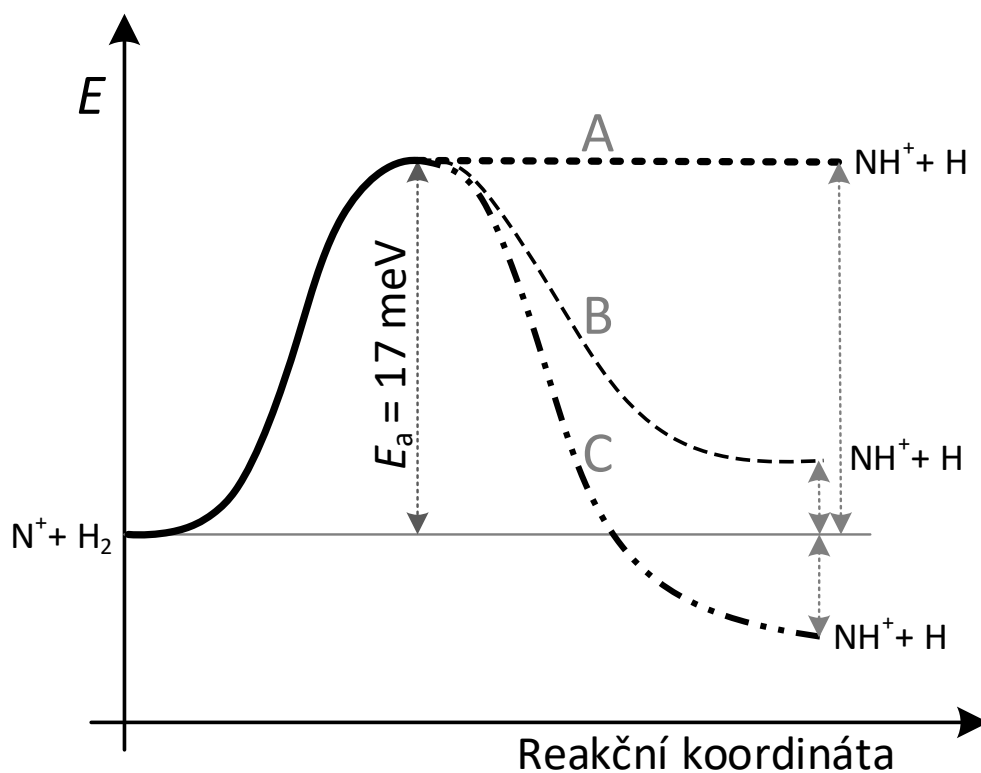
Zásadní nezodpovězenou otázkou bylo, jaká je energetická bilance (tj. energie, vyžadovaná k přeměně reaktantů na produkty v jejich základních stavech) a také reakční cesta této reakce (viz obrázek 5.1.1): je opravdu endotermní (reakční cesta A), endotermní s barierou (cesta B), nebo pouze prochází přes energetickou bariéru, za kterou už probíhá samovolně (reakční cesta C). Na obrázku 5.1.1 je zobrazena pouze ilustrace principu, ve skutečnosti je tam ještě přítomno potenciálové minimum, které není na obrázku 5.1.1 ukázáno. Podrobnosti viz v publikacích Russel&Manolopoulos (1999), Zymak et al (2013).

Abychom odpověděli na tuto otázku, je možné studovat zpětnou reakci:



kde $k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}$ je koeficient rychlosti reverzní (relativně vůči formování NH^+) reakce.

Pokud tato zpětná reakce (5.1.2) nemá žádnou energetickou bariéru, tak reakční systém prochází cestou A. Na druhé straně, pokud má reverzní reakce také energetickou bariéru, může cesta ležet buď nad úrovní $N^+ + H_2$, nebo pod ní, proto dopředná reakce formování NH^+ může být buď endotermní (reakční cesta B) nebo exotermní (cesta C).



Obrázek 5.1.1. Ilustrační schéma: možné cesty A, B a C reakce $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$. Hodnota energetické bariéry (17 meV) byla uvedena v zdrojích Zymak et al. (2013) a Russel&Manolopoulos (1999).

Díky tomu, že rychlostní koeficienty dopředné (5.1.1) a zpětné (5.1.2) reakce jsou svázány principem mikroreverzibility, lze měřením k_{NH^+/N^+} a k_{N^+/NH^+} určit entalpii při určité teplotě T . V termodynamické rovnováze pro to platí následující výrazy:

$$k_{NH^+/N^+}[NH^+][H] = k_{N^+/NH^+}[N^+][H_2], \quad (5.1.3)$$

$$\frac{k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}}{k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}} = \frac{[\text{N}^+][\text{H}_2]}{[\text{NH}^+][\text{H}]} = K_{\text{eq}}, \quad (5.1.4)$$

kde K_{eq} je rovnovážná konstanta.

Van't Hoffova rovnice, která udává směrnici tečny závislosti logaritmu rovnovážné konstanty na teplotě má tvar (Atkins&De Paula, 2013):

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (5.1.5)$$

kde ΔG je změna reakční Gibbsovy energie.

Pokud Gibbsovu energii $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dosadíme do výrazu (5.1.5), dostaneme:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (5.1.6)$$

kde ΔH je změna entalpie v reakci (za stálého tlaku p při teplotě T).

Dosazením výrazu (5.1.6) do (5.1.4) dostaneme:

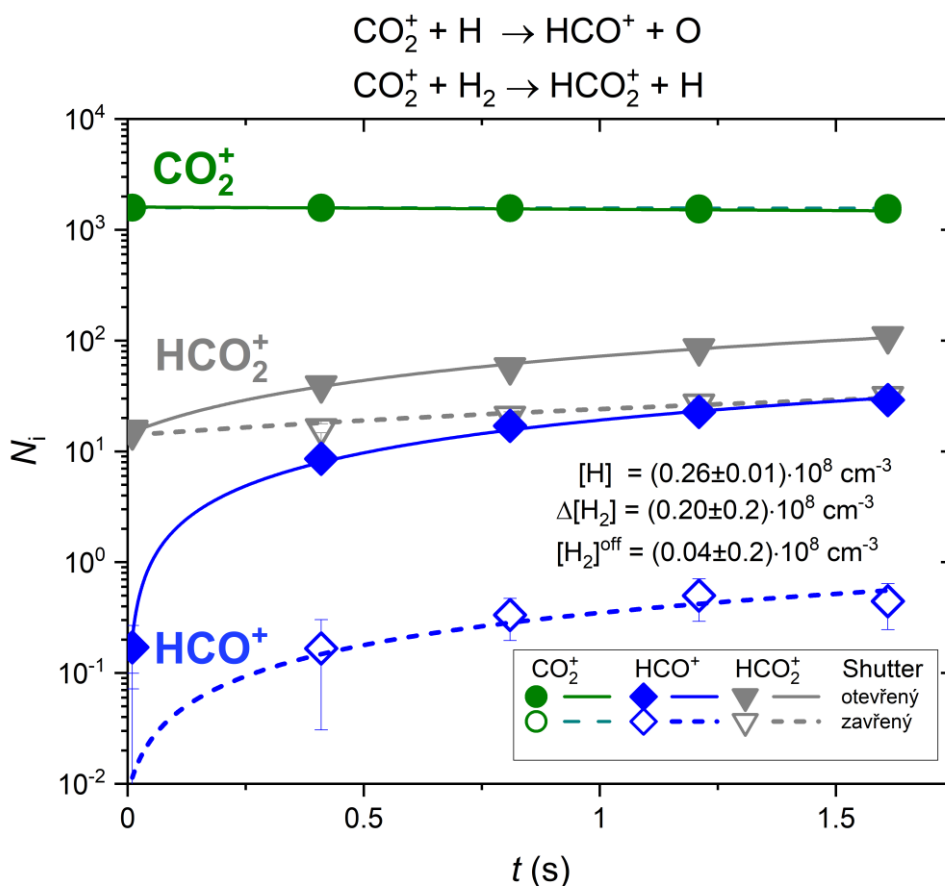
$$\ln \frac{k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}}{k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (5.1.7)$$

Jak vidíme, poměr mezi těmito koeficienty rychlosti reakce nám může poskytnout informaci o změně entalpie v reakci (5.1.1).

5.2. Kalibrace koncentrace atomů H v paprsku

Je dobře si připomenout, že produkce H atomů je založena na disociaci molekulárního vodíku v RF výboji (Slevin&Stirling, 1981). Atomární vodík proudí z výbojové trubice o pokojové teplotě skrz měděný akomodátor, kde se termalizuje na teplotu v rozsahu od 7 do 300 K. Z akomodátoru vychází efuzivní svazek, tvořený

skimmerem, který prochází pastí. Vnitřní povrch zdroje atomů H (HAS) je pokryt tenkou vrstvou polytetrafluorethylenu (Teflon®), který zabraňuje zpětné asociaci atomů H do molekulárního H₂.



Obrázek 5.2.1. Kalibrace koncentrace atomů H v pasti: změřený časový vývoj detekovaných počtů iontů CO₂⁺, HCO₂⁺ a HCO⁺ při teplotě pasti $T_{22\text{PT}} = 12 \text{ K}$ a teplotě akomodátoru HAS $T_{\text{H}} = 50 \text{ K}$. Otevřené symboly reprezentují měření při zavřeném přerušovači svazku (shutteru), uzavřené symboly – při otevřeném. Čárkované a plné čáry jsou fity měření při zavřeném a otevřeném shutteru. Naměřené koncentrace [H] a [H₂] a jejich statistické chyby jsou označeny na grafu. Koncentrace helia v tomto experimentu se rovná 10^{14} cm^{-3} .

Tak jako i v jiných měřeních v aparatuře A22PT, pro chlazení reaktantů do teploty pasti se používá plynné helium. To se zavádí přímo do pasti, kde se chladí při srážkách se stěnami pasti.

Skutečná koncentrace atomů vodíku v pasti byla kalibrována pomocí reakce CO_2^+ iontů s H, s dobře známým rychlostním koeficientem reakce (Borodi et al., 2009). Tento přístup má tu výhodu, že reakce CO_2^+ s H a H_2 dává různé produkty (viz rovnici (2.3.3) a (2.3.4)). Konkrétně pro náš experiment byl změřen časový vývoj počtu CO_2^+ , HCO_2^+ a HCO^+ iontů. Příklad změřených dat, jakož i výsledky kalibrace, lze vidět na obrázku 5.2.1. Nejistota této kalibrace je dána nejistotou rychlostního koeficientu reakce CO_2^+ iontů s H, která je odhadována na 40 % (Borodi et al., 2009).

5.3. Průběh měření a první výsledky

Pro studium reakce $\text{NH}^+ + \text{H}$ jsou primární ionty NH^+ produkovány pomocí elektronového bombardování směsi plynů v separátním zdroji iontů (SIS). Ionty NH^+ byly produkovány ze dvou různých směsí plynů v SIS: buď ve směsi $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (1:2) nebo $\text{NH}_3 + \text{He}$ v poměru 1:10. Výhodou směsi $\text{N}_2 + \text{H}_2$ je mírně jednodušší kinetika reakcí zachycených iontů NH^+ s plynem, unikajícím ze zdroje iontů. Avšak ionty NH^+ poměrně rychle reagují s H_2 , který na rozdíl od NH_3 , zamrzá při dost nízké teplotě. S použitím směsí $\text{NH}_3 + \text{He}$ byly získány přesnější výsledky (ale shodné v rámci chyb). Aby došlo k vymražení N_2 a NH_3 , unikajících ze SIS, na stěnách pasti (a minimalizaci parazitických reakcí NH^+ s těmito druhy plynů), teplota pasti byla udržována pod 30 K.

Bilanční rovnice poklesu iontů NH^+ v reakci c atomy H je následující:

$$\frac{d[\text{NH}^+]}{dt} = -k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}[\text{NH}^+][\text{H}], \quad (5.3.1)$$

nebo z nárůst počtů N^+ :

$$\frac{d[\text{N}^+]}{dt} = k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}[\text{NH}^+][\text{H}]. \quad (5.3.2)$$

Na obrázku 5.3.1 je uveden příklad změřených dat při teplotě pasti $T_{22PT} = 12$ K a teplotě paprsku atomů H $T_H = 100$ K při zapnutém a vypnutém výboji. Rychlostní koeficient reakce k_{NH^+/N^+} se vypočítá fitováním naměřených dat rovnicemi (5.3.1) a (5.3.2). Kalibrační měření koncentrace H atomů a studie reakcí byly vždy prováděny při podobných hodnotách teploty pasti, efektivního potenciálu pasti a teploty akomodátoru pro zachování stejného překrytí paprsku H atomů s ionty NH^+ v pasti. Jak je vidět z obrázku, během měření se také produkují ionty NH_2^+ , NH_3^+ , NH_4^+ a H_3^+ v důsledku série reakcí NH^+ s H_2 . Tato informace byla zohledněna při výpočtu koeficientu reakce k_{NH^+/N^+} .

Pozorovali jsme určitou ztrátu produkovaných iontů N^+ způsobenou rychlou reakcí N^+ s NH_3 , pronikajícím do pasti ze SIS. Ztrátový člen k_s byl měřen samostatně a zohledněn při zpracování dat:

$$\frac{d[N^+]}{dt} = k_{NH^+/N^+}[NH^+][H] - k_s[N^+][NH_3]. \quad (5.3.3)$$

Aby se vyloučily možné parazitní vlivy, měření byla prováděna se zapnutým a vypnutým výbojem a výsledný rychlostní koeficient reakce byl stanoven z rozdílu:

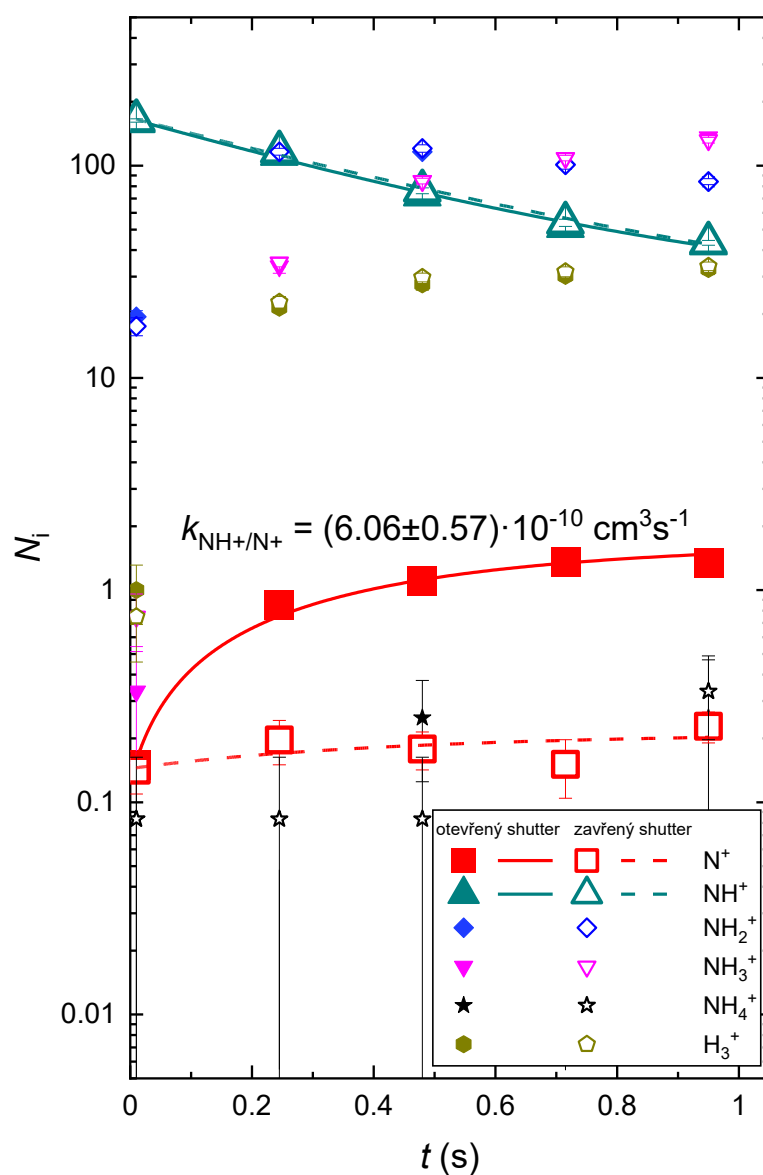
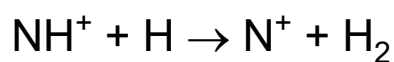
$$k_{NH^+/N^+} = k_{NH^+/N^+}^{on} - k_{NH^+/N^+}^{off}, \quad (5.3.4)$$

kde k_{NH^+/N^+}^{on} a k_{NH^+/N^+}^{off} jsou rychlostní koeficienty reakce (5.1.2), měřené při otevřeném a zavřeném shutteru.

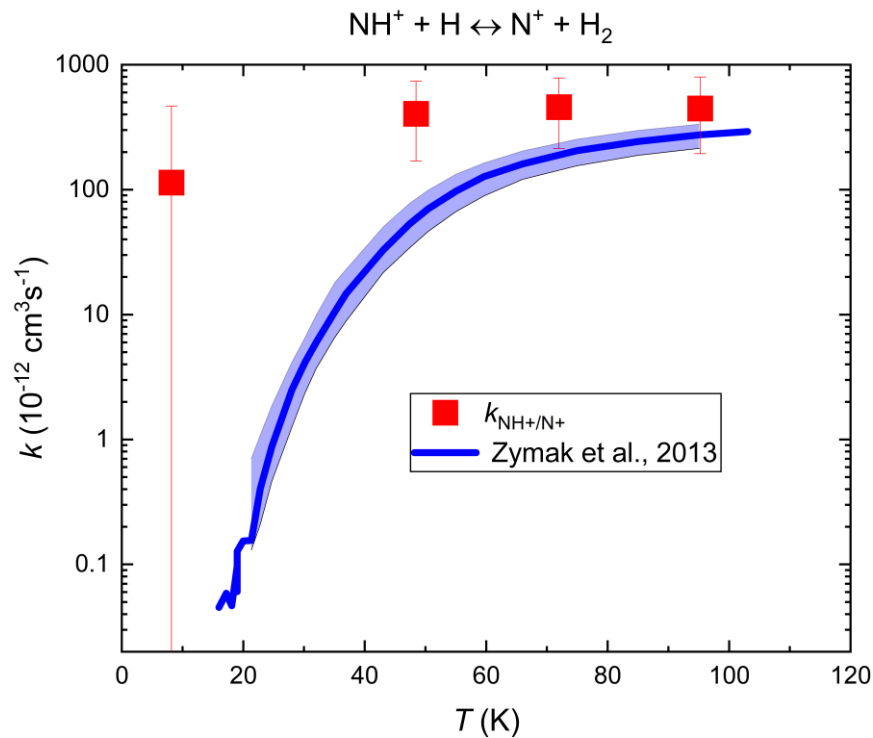
V tomto experimentu předpokládáme, že teplota iontů NH^+ odpovídala teplotě pasti (T_{22PT}), a teplota atomů H odpovídala teplotě akomodátoru HAS (T_H). Dále předpokládáme, že reakční teplota T odpovídá translační teplotě T_t vypočítané pomocí následujícího výrazu (Roučka, 2012):

$$T = T_t = \frac{m_H \cdot T_{22PT} + m_{NH^+} \cdot T_H}{m_H + m_{NH^+}}, \quad (5.3.5)$$

kde m_H a m_{NH^+} jsou hmotnosti H a NH^+ .

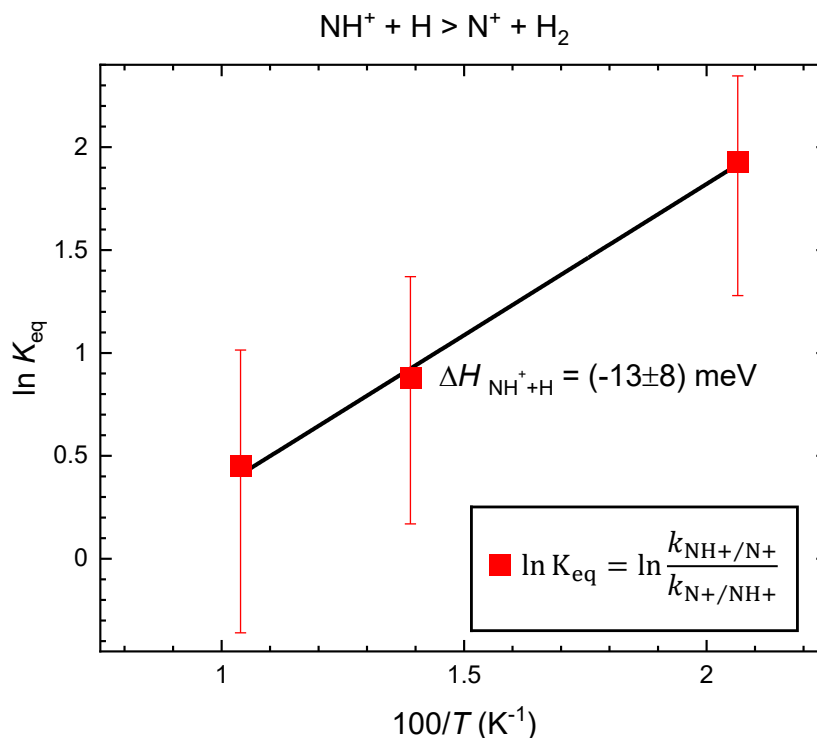


Obrázek 5.3.1. Naměřený časový vývoj počtu iontů NH^+ a N^+ : otevřené symboly reprezentují měření se zavřeným přerušovačem svazku (shutterem), uzavřené symboly – při otevřeném. Rychlostní koeficient reakce (5.1.2) uvedený v obrázku byl určen z rozdílu mezi příslušnými rychlostními koeficienty reakce při zavřeném a otevřeném shutteru při teplotách $T_{22\text{PT}} = 12 \text{ K}$, $T_{\text{H}} = 100 \text{ K}$. Uvedená chyba je pouze statistická, systematická chyba kalibrace [H] je 40 %. Během těchto experimentů byla udržována konstantní koncentrace helia 10^{14} cm^{-3} . Počty iontů nejsou korigovány na diskriminaci.



Obrázek 5.3.2. Naměřená teplotní závislost rychlostního koeficientu $k_{\text{NH}^+/\text{N}^+}$ reakce $\text{NH}^+ + \text{H}$ (červené čtverce) ve srovnání s rychlostními koeficienty $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$ (modrá čára), z publikace Zymaka et al. (2013). Chybové úsečky změřených dat zahrnují statistické chyby a systematickou nepřesnost kalibrace [H]. Systematická chyba dat z Zymaka et al. (2013) je indikována vyplněným modrým pásmem a zahrnuje chyby v určení $[\text{H}_2]$ a teploty T . Teplota T , uvedená na obrázku je srážková (kolizní) teplota.

Předběžné výsledky měření rychlostních koeficientů reakce při srážkových teplotách 8 až 100 K jsou uvedeny na obrázku 5.3.2. Experimentální výsledky jsou porovnány s rychlostními koeficienty $k_{\text{N}^+/\text{NH}^+}$ reakcí s *ortho*- a *para*- H_2 , (Zymak et al., 2013) a byly vynásobeny teplotně závislou rovnovážnou populací jaderně-spinových izomerů (*ortho*-vodík, kde mají obě jádra spiny paralelní, a *para*-vodík, s nulovým výsledným jaderným spinem). Toto zpracování pro získání rychlostních koeficientů reakce bylo provedeno před použitím rovnice (5.1.7).



Obrázek 5.3.3. Van't Hoffův graf, který je sestaven z dat, uvedených na obrázku 5.3.2. Z obrázku je vidět, že reakce $\text{NH}^+ + \text{H}$ (5.1.2) je exotermní, sklon grafu $(-\Delta H/RT)$ ukazuje hodnotu $\Delta H = (-13 \pm 8) \text{ meV}$.

K určení změny entalpie a entropie reakce (5.1.2) byl sestaven Van't Hoffův graf. Výsledky proložení lze vidět na obrázku 5.3.3. Tento obrázek ukazuje, že reakce (5.1.2) je exotermní, neboť změna entalpie při konstantním tlaku p a teplotě T , se nachází v oblasti $(-13 \pm 8) \text{ meV}$. To znamená, že reakce $\text{N}^+ + \text{H}_2$ (5.1.1) je opravdu endotermní s hodnotou $\Delta H = (13 \pm 8) \text{ meV}$.

V tuto chvíli probíhá další zpracování výsledků měření rychlostního koeficientu reakce (5.1.2) a upřesnění energetické bilance této reakce pomocí dalších metod, například, metody výpočtu rovnovážné konstanty ze stavových sum reaktantů a produktů.

6. Studium formování CH^+ v reakci dvakrát ionizovaného uhlíku s vodíkem

Kromě studia reakcí iontových hydridů dusíku jsme se v této práci věnovali také astrofyzikálně relevantnímu problému formování iontových hydridů uhlíku, potažmo metanu. Konkrétně jsme se zaměřili na reakci dvakrát ionizovaného uhlíku s vodíkem, jejíž studium může vest k vysvětlení neshody mezi pozorovanými koncentracemi iontu CH^+ v mezihvězdném prostředí a predikcemi astrochemických modelů. V následující kapitole se budeme věnovat stručnému popisu studia reakcí kationtů C^{2+} s vodíkem pomocí aparatury 22-pólové iontové pasti (A22PT). Také uvedeme podrobnosti výroby a záchytu a ukážeme první výsledky studia reakcí iontů C^{2+} s neutrálními molekulami vodíku za nízkých teplot.

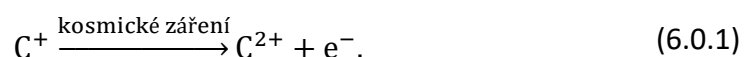
Karbokationt CH^+ byl prvním iontem, obsahujícím uhlík a detekovaným v mezihvězdném prostoru (Dunham, 1937; Douglas&Herzberg, 1941). Jak se ukázalo později, je tento iont klíčovou molekulou při tvorbě větších uhlovodíků v difúzních mezihvězdných mračnecích.

Od objevu sloučenin uhlíku v mezihvězdném prostoru bylo navrženo několik možných způsobů tvorby molekul obsahujících uhlík (např. CH^+). Avšak v řadě pozorování bylo zjištěno, že v mezihvězdných mračnecích je mnohem více iontů CH^+ a molekul CH , než se dříve očekávalo (Langer, 1978). Proto se předpokládá, že existují nějaké další způsoby tvorby těchto uhlíkových sloučenin.

Jak již zmínila Valdivia a spoluautoři (Valdivia et al., 2017), mnoho let po návrhu tohoto způsobu tvorby uhlíkových sloučenin, byl CH^+ detekován v mezihvězdných mračnecích v Mléčné dráze (Crane et al., 1995; Gredel 1997; Weselak et al., 2008) a jeho izotopolog $^{13}\text{CH}^+$ byl detekován v infračerveném spektru na galaktickém disku (Falgarone et al., 2005; Godard et al., 2012). Proto podrobné

studie reaktivity těchto iontů mohou poskytnout další informace o výskytu CH^+ , ze kterého by později mohly vzniknout složitější uhlíkové sloučeniny.

Reakce vodíku s kationty C^{2+} je jednou z možností tvorby uhlovodíků v mezihvězdném prostředí (Langer, 1978). Tyto ionty mohou být vytvořeny v difúzních mezihvězdných mračnecích přímou ionizací pomocí kosmického záření – ozáření existujících iontů C^+ :



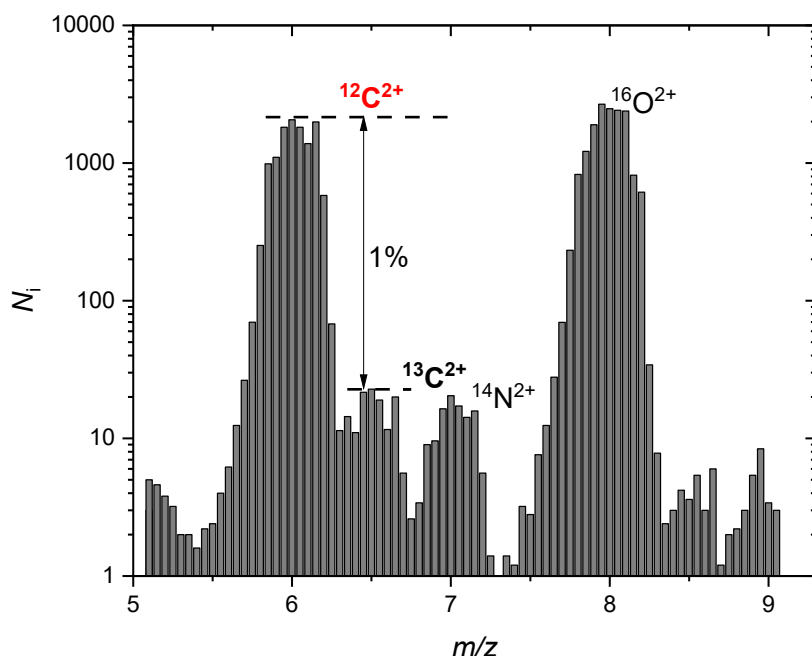
Ionty C^{2+} mohou dále reagovat s H_2 a v jednom z reakčních kanálů (viz rovnice (6.2.1)) produkovat ionty CH^+ .

6.1. Produkce, vedení a záchyt iontu C^{2+} v A22PT

Pro výzkum formování iontu CH^+ byl použit přístroj A22PT. V tomto experimentu se ionty C^{2+} vyrábějí v iontovém zdroji nárazem elektronů do molekul neutrálního plynu ethenu C_2H_4 (což je nejjednodušší zástupce uhlovodíků ze skupiny alkenů s dvojnou vazbou uhlík-uhlík, tj. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Po produkci v SIS, jsou ionty filtrovány 1stQP, zaostřeny systémem iontové optiky a zachyceny ve 22-pólové pasti. Jako nosný plyn se používá helium.

Možnost produkce a záchytu C^{2+} v aparatuře A22PT je ukázána na obrázku 6.1.1. Obrázek představuje hmotnostní spektrum iontů, které byly vstříknuty ze SIS do pasti bez filtrování prvním kvadrupólem (1stQP) a detekované MCP. Je vidět píky na m/z 6 (což odpovídá iontům C^{2+}) a m/z 6,5 ($^{13}\text{C}^{2+}$). Kromě toho, poměr mezi výškou píky, (tj. počtem částic) izotopů $^{12}\text{C}^{2+}$ ku $^{13}\text{C}^{2+}$ se přibližně rovná 100:1, což odpovídá přirozenému poměru mezi izotopy uhlíku $^{12}\text{C}^{2+}$ a $^{13}\text{C}^{2+}$. Na tomto obrázku jsou také vidět píky na hodnotách m/z 7 a 8, které odpovídají kationtům N^{2+} a O^{2+} . Teplota 22PT v tomto experimentu byla 300 K.

Dalším krokem našeho experimentu bylo filtrování iontů, tj. oddělení C^{2+} od jiných iontů. Za tímto účelem byl použit 1stQP. Jako příklad výsledku filtrování lze na obrázku 6.1.2 vidět hmotnostní spektrum iontů. Kvůli tomu, že ionizační energie C^+ , která se rovná 24,4 eV (Kandula et al., 2010), je nižší než první ionizační energie helia, tj. 24,6 eV (Sansonetti&Martin, 2005), reakce přenosu náboje mezi C^{2+} a He je endotermická. To poskytuje možnost chlazení iontů C^{2+} v heliu. V pasti je však vidět malé množství iontů He^+ a C^+ . Přítomnost těchto iontů lze vysvětlit ionizací helia malým množstvím C^{2+} s vyšší kinetickou energií během vstřikování do pasti.



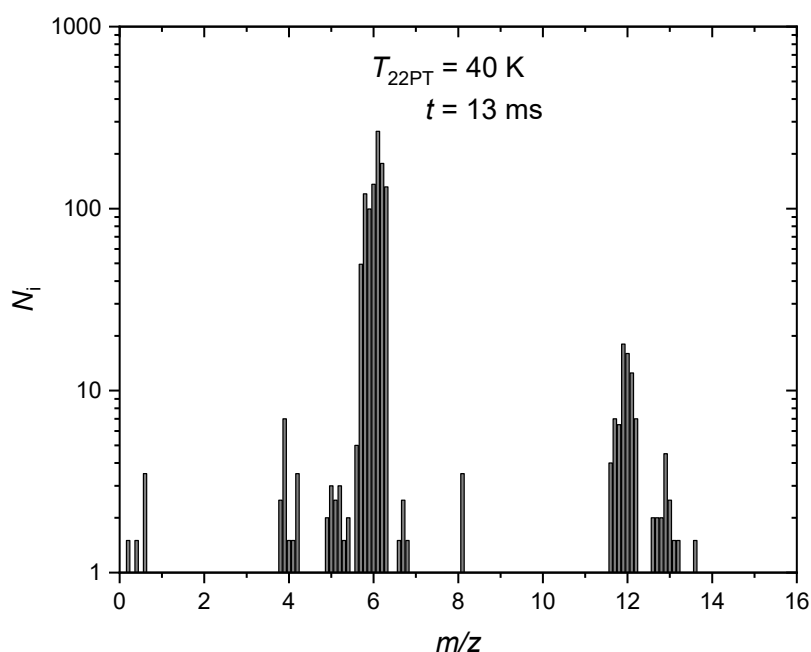
Obrázek 6.1.1. Produkce iontů C^{2+} elektronovým bombardováním C_2H_4 v aparatuře A22PT. Poměr $^{12}C^{2+}$ a $^{13}C^{2+}$ se přibližně rovná 100:1. Teplota pasti v tomto experimentu byla 300 K. Na hmotnostním spektru lze vidět přítomnost iontů $^{14}N^{2+}$ (s m/z 7) a $^{16}O^{2+}$ (m/z 8).

V důsledku různých faktorů ionty postupně unikají z pasti. Pro další studia reakcí iontu C^{2+} je velmi důležité vědět, jak dlouho mohou být ionty C^{2+} zachycené ve 22PT. Hlavní charakteristikou udržování iontů je *charakteristická doba udržení* τ ,

kteřá může být vyjádřena pomocí vzorce:

$$(N_i)_t = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (6.1.1)$$

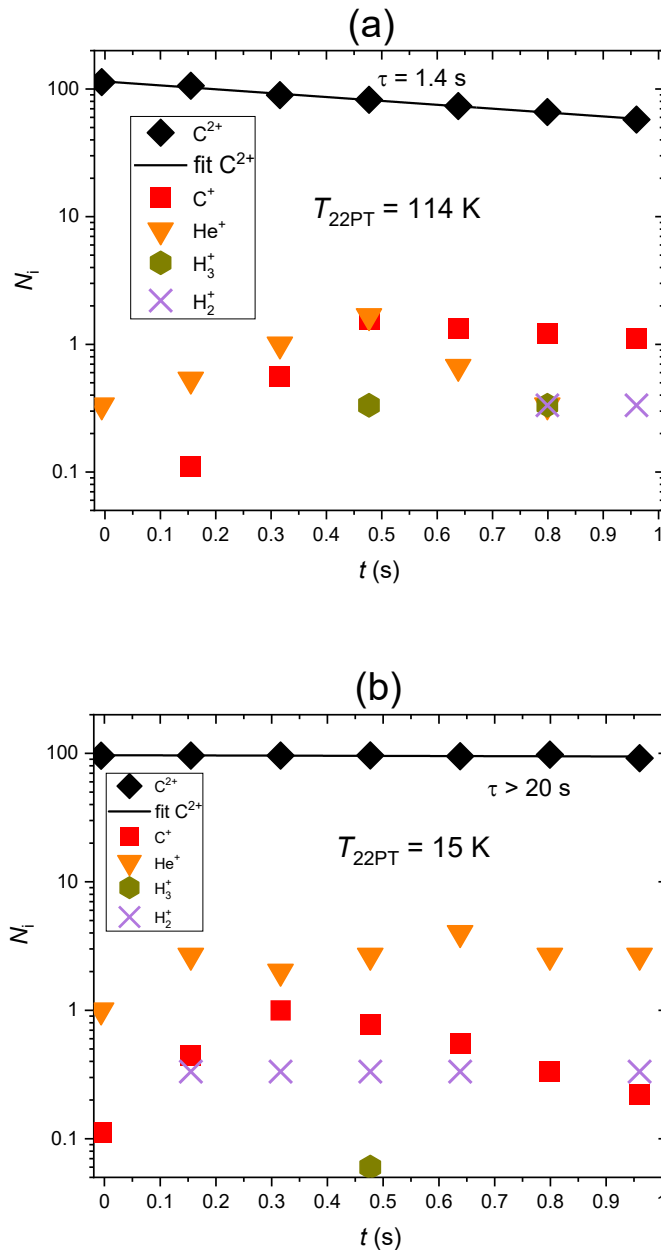
kde $(N_i)_t$ je počet iontů v určitém čase t , N_0 je primární počet iontů.



Obrázek 6.1.2. Hmotnostní spektrum iontů, filtrovaných pomocí 1stQP: je vidět hlavně nabitě částice s m/z 6, což odpovídá iontům C^{2+} . Doba zachycení t se rovná 13 ms, $T_{22PT} = 40$ K, koncentrace helia $[He] = 7,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. V pasti je malé množství iontů s m/z 4, 12, 13 (což odpovídá iontům He^+ , $^{12}C^+$, $^{13}C^+$); avšak tyto druhy iontů v pozorovaných množstvích významně neovlivňují výsledky měření.

Jak je vidět z obrázku 6.1.3, τ závisí na teplotě pasti: s klesající teplotou se prodlužuje doba udržení. Hodnoty τ uvedené na obrázku $\tau = (1,4 \pm 0,1)$ s při 114 K a více než 20 s při 15 K jsou však mnohem delší než čas, po který primární ionty a molekuly reakčního plynu necháme vzájemně reagovat v pasti, tj. doba zachycení (trapping time). Typické doby zachycení, které používáme v podobných experimentech, jsou řádově stovek milisekund. Ve skutečnosti, se charakteristická

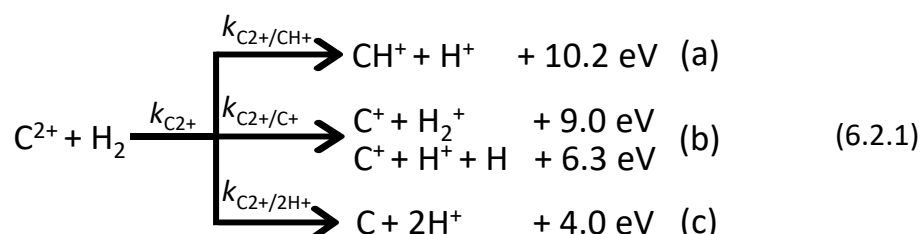
doba udržení vypočítává z fitů poklesů zachycených iontů C^{2+} . Hodnota τ , uvedená na obrázku (6.1.3)(b), se rovná (30 ± 10) s, ale pro větší jistotu udáváme „ >20 s“, což je pro naše experimenty více než dostačující.



Obrázek 6.1.3. Časové vývoje detekovaných počtů iontů C^{2+} , které ukazují možnost záchytu C^{2+} v pasti při různých teplotách 22PT: horní panel (a) při 114 K a dolní panel (b) při 15 K. Koncentrace helia jsou $2,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ a $7,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Charakteristické doby udržení τ byly vypočítány z exponenciálních poklesů C^{2+} a jsou $(1,4 \pm 0,1)$ s a více než 20 s. Počty iontů nejsou korigovány na diskriminaci.

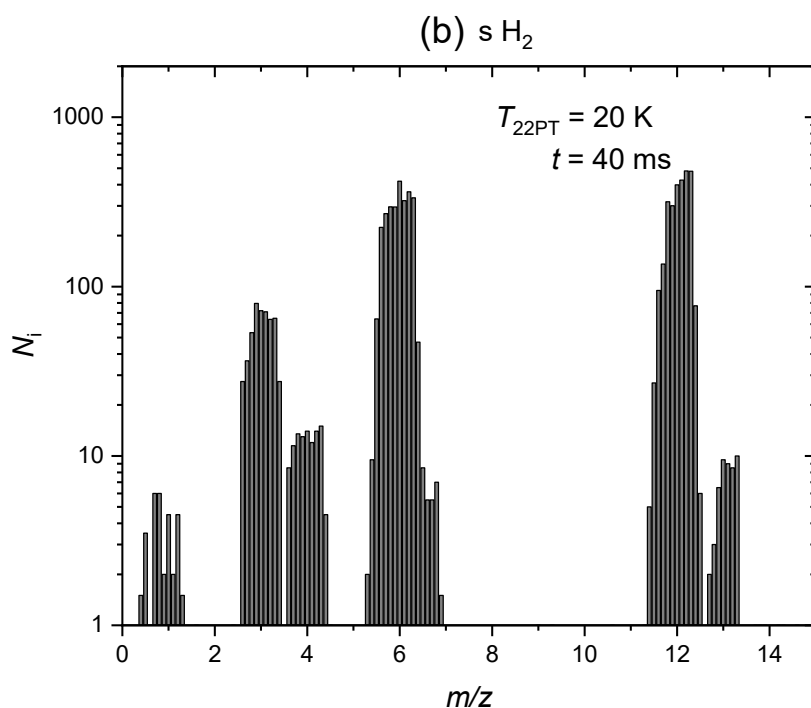
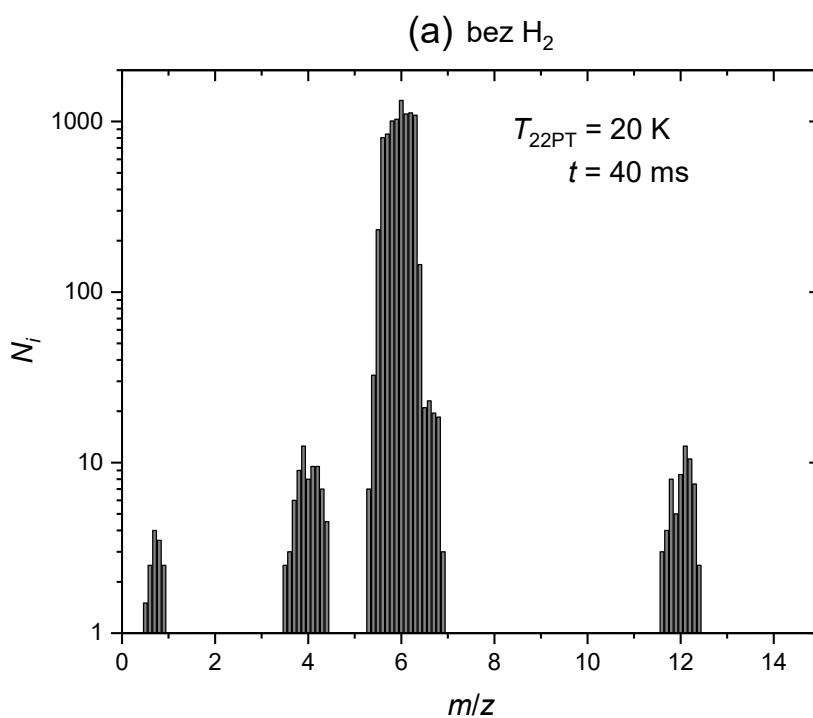
6.2. Reakce C^{2+} s H_2

Jak bylo zmíněno výše, ionty C^{2+} byly navrženy (Dalgarno, 1976) jako zdroj CH^+ v difúzních mezihvězdných mračnecích. Z tohoto důvodu studium reakce C^{2+} s molekulárním vodíkem při nízkých teplotách může poskytnout důležité informace o tvorbě uhlovodíků a jejich derivátů v mezihvězdných mračnecích. Tato reakce může mít několik reakčních kanálů (Langer, 1978) s odpovídajícími hodnotami uvolněné energie:

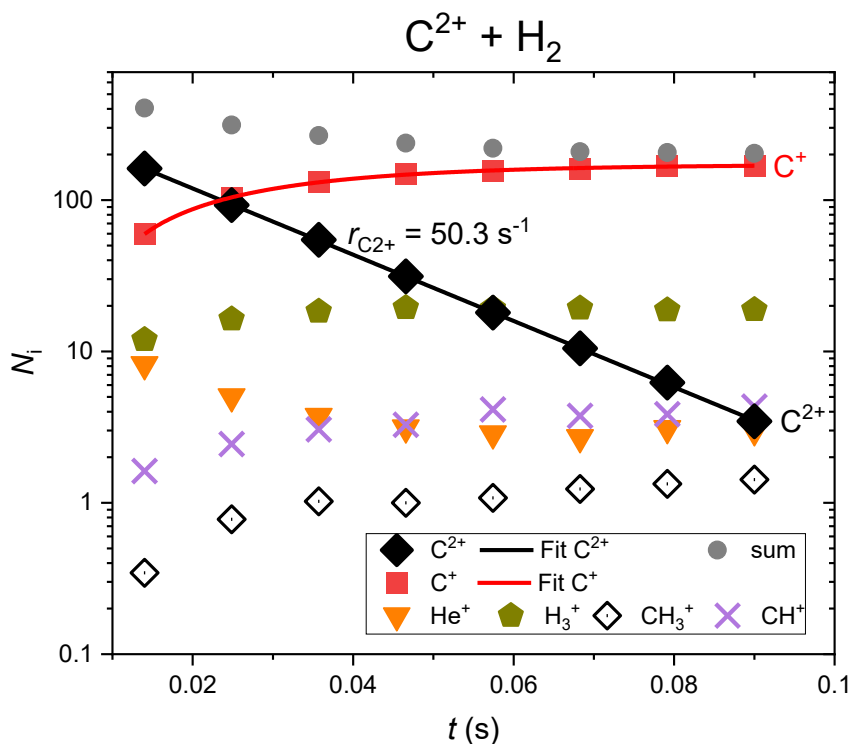


Celkový rychlostní koeficient reakce označíme $k_{C^{2+}}$, a rychlostní koeficienty reakcí, vedoucích k tvorbě $CH^+ + H^+$ (a), $C^+ + H_2^+$ (nebo $C^+ + H^+ + H$) (b) a $C + 2H^+$ (c) označíme jak k_{C^{2+}/CH^+} , k_{C^{2+}/C^+} , a $k_{C^{2+}/2H^+}$. Je vidět, že kanál (6.2.1)(a), tj. proces formování CH^+ je nejvíc exotermní.

Pro demonstraci reaktivity iontů C^{2+} s vodíkem byla změřena dvě hmotnostní spektra (obrázek 6.2.1): před přidáním plynného vodíku – (a), a po přidání malého množství H_2 ($2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) – (b). Porovnání panelů (a) a (b) obrázku ukazuje, že počty iontů s m/z 6 klesají během reakce a počty iontů s m/z 12 se zvyšují. Takové chování lze vysvětlit přeměňováním C^{2+} na C^+ v reakci s H_2 . Na obrázku je také vidět pík při m/z 3 (což odpovídá H_3^+) díky tomu, že se ionty H_2^+ rychle přeměňují na H_3^+ v reakci s H_2 (Plašil et al., 2012; Gerlich et al, 2013).

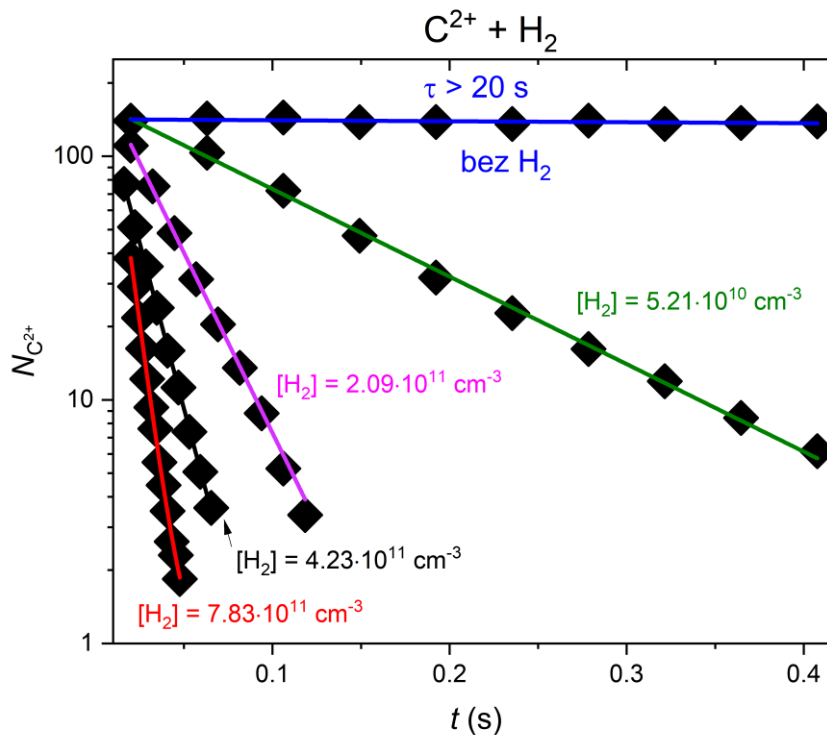


Obrázek 6.2.1. Porovnání dvou hmotnostních spekter: před přidáním H_2 do 22PT (panel (a), horní část obrázku) a po přidání malého množství H_2 (spodní část, panel (b)). Podmínky: $T_{22PT} = 20 \text{ K}$, doba zachycení je 40 ms, koncentrace helia v pasti jsou $6,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Koncentrace vodíku na spodním obrázku (b) je $2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.



Obrázek 6.2.2. Časový vývoj počtu iontů pro reakci $C^{2+} + H_2$ (6.2.1). Podmínky: $T_{22PT} = 12,9$ K, koncentrace helia je $7,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, koncentrace vodíku v pasti $4,33 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Ionty CH^+ tvoří pouze malý zlomek produktů. Počty iontů nejsou korigovány na diskriminaci.

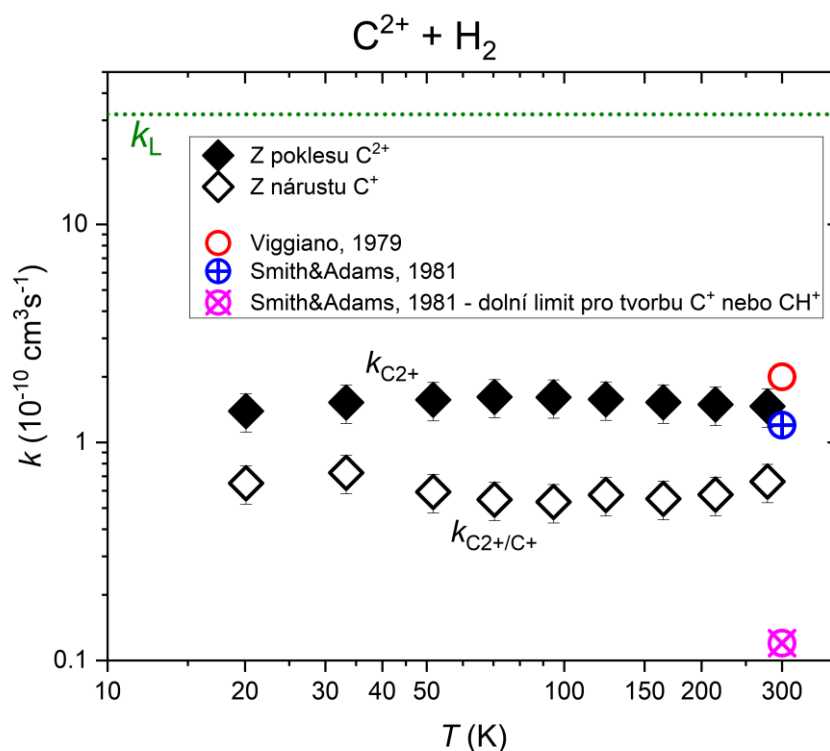
Průběh reakce C^{2+} s H_2 lze lépe vidět na obrázku 6.2.2: počet iontů C^{2+} exponenciálně klesá a současně se zvyšuje počet iontů C^+ . Detekované ionty CH_3^+ mohou vznikat reakcí iontů CH^+ , produkovaných procesem (6.2.1)(a) s H_2 . Přítomnost dalšího produktu H_2^+ vzniklého procesem (6.2.1)(b) může být indikována pomocí iontů H_3^+ , které jsou produkovány v rychlé iont-molekulové reakci H_2^+ s H_2 . Ionty H^+ nebo H_2^+ nebyly detekovány ve významnějším množství. Celková reakční rychlost $r_{C^{2+}}$ byla vypočítána z exponenciálního poklesu C^{2+} a rovná se přibližně 50 s^{-1} . Z obrázku můžeme jasně vidět, že se jenom velmi malý zlomek iontů C^{2+} konvertuje na CH^+ .



Obrázek 6.2.3. Časový vývoj počtu detekovaných iontů C^{2+} při různých koncentracích vodíku. Množství vodíku je zobrazeno odpovídající barvou vedle naměřených dat. Měření, prováděné bez přidání vodíku je zobrazeno nafitovanou modrou čarou (v iontové pasti je přítomen pouze helium a zbytkový pozadový plyn z vakuového systému). Ostatní čáry představují exponenciální fity jednotlivých datových sad. Měření bylo provedeno při teplotě pasti $T_{22PT} = 17,2$ K, koncentraci helia $[He] \approx 1,42 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Příklady naměřených časových vývoju počtů detekovaných iontů C^{2+} v závislosti na koncentraci vodíku jsou znázorněny na obrázku 6.2.3. Vynesená data byla získána při teplotě pasti $T_{22PT} = 17,2$ K, a koncentraci helia $1,42 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Koncentrace vodíku se pohybovala od $5 \cdot 10^{10}$ do $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Pozorované poklesy počtu detekovaných iontů C^{2+} lze dobře popsat pomocí monoexponenciální funkce:

$$N_{C^{2+}}(t) = N_{C^{2+}}(t_0) \cdot e^{-k_{C^{2+}[H_2]}t}, \quad (6.2.2)$$



Obrázek 6.2.4. Naměřené teplotní závislosti rychlostních koeficientů $k_{C^{2+}}$ (černé diamanty) a k_{C^{2+}/C^+} (prázdné diamanty) pro reakci $C^{2+} + H_2$. Horizontální tečkovaná přímka (k_L) reprezentuje hodnotu Langevinova rychlostního koeficientu reakce. Teplota T uvedená na obrázku je kolizní teplota. Výsledky dříve publikovaných studií celkového rychlostního koeficientu reakce $k_{C^{2+}}$, měřené pomocí SIFT při 300 K Viggianem et al. (1979) a Smithem&Adamsem (1981) jsou vyneseny jako červená a přeškrtnutá modrá kružnice. Horní hranice rychlostního koeficientu reakce k_{C^{2+}/C^+} , odpovídající produkci C^+ a CH^+ získaná pomocí SIFT při 300 K Smithem a Adamsem (Smith&Adams, 1981), tj. 10 % od k_{C^{2+}/C^+} je označena přeškrtnutou fialovou kružnicí.

Měřením časových vývoju počtu detekovaných iontů C^{2+} při různých teplotách jsme získali teplotní závislost rychlostního koeficientu $k_{C^{2+}}$. (viz obrázek 6.2.4), s porovnáním s výsledky předchozích experimentálních studií). Vynesena jsou současná data pro srovnání z hodnotou $k_{C^{2+}}$ získanou při 300 K pomocí techniky SIFT Smithem a Adamsem (Smith&Adams, 1981) a Viggianem

(Viggiano et al., 1979). Je nutné zdůraznit, že naměřené hodnoty rychlostních koeficientů reakce ($k_{C_2^+}$) jsou jen malé zlomky (tj. 4-5 %) odpovídajícího Langevinova rychlostního koeficientu k_L (který se rovná $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) pro reakce C^{2+} s vodíkem. Během měření jsme zjistili, že ne všechny produkované ionty C^+ jsou zachyceny v pasti, ale část z nich může uniknout. Z této příčiny je naměřená hodnota $k_{C_2^+/C^+}$ ve skutečnosti dolním limitem pro rychlostní koeficient reakce 6.2.1(b). Například, z dat naměřených při $T_{22PT} = 34 \text{ K}$ jsme zjistili, že ionty C^+ se tvoří v nejméně 57 % reakcí iontů C^{2+} s H_2 . Ze stejného experimentu jsme zjistili, že kationt CH^+ se tvoří pouze v 0,5 % reakcí $C^{2+} + H_2$. Podobné výsledky byly získány v celém pokrytém teplotním rozsahu.

Z výsledku měření se ukázalo, že horní odvozený limit pro rychlostní koeficient tvorby CH^+ ($k_{C_2^+/CH^+}$) v reakci (6.2.1)(a) se přibližně rovná $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při teplotách pod 300 K. Tato hodnota je o více než tři řády nižší než hodnota Langevinova rychlostního koeficientu reakce k_L . Námi získaný rychlostní koeficient reakce $k_{C_2^+/CH^+}$ je také nižší, než odpovídající koeficienty pro dominantní destrukční kanály v reakci CH^+ s H nebo H_2 ($7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, (Anicich, 1993)). S ohledem na výše uvedené, pravděpodobnost toho, aby v mezihvězdných mračnec zastoupení iontů C^{2+} překonalo zastoupení CH^+ o tři řády je dost malá. Proto samozřejmě musíme konstatovat, že je málo pravděpodobné, aby reakční kanál (a) pro reakce (6.2.1) byl důležitým pro tvorbu CH^+ v mezihvězdných mračnec za nízkých teplot.

Na konci této části práce je třeba zdůraznit, že v současné době probíhá zpracování naměřených dat a příprava k publikaci výsledků experimentální studie reakcí C^{2+} s jinými dvouatomovými molekulami, důležitými pro astrochemii: HD, CO, N_2 a O_2 .

Doslov

Na závěr je vhodné zdůraznit, že základem této práce je experimentální výzkum zaměřený především na studium teplotních závislostí rychlostních koeficientů reakcí za teplot relevantních pro astrochemii s pomocí poměrně složité aparatury – radiofrekvenční 22-pólové iontové pasti. Tato aparatura byla původně zkonstruována ve skupině prof. Gerlicha na univerzitě v Chemnitz, a i po přemístění na MFF UK je průběžně upravována a vylepšována podle potřeb aktuálně probíhajících studií. Provádění těchto úprav, technická obsluha a údržba aparatury, ať už jako celku, tak i jejích jednotlivých částí, tedy tvoří významnou část experimentální práce.

V návaznosti na předchozí studium reakce iontů N^+ s molekulárním vodíkem jsme se zaměřili na reakce iontů NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ s molekulárním vodíkem z řetězce reakcí vedoucích k tvorbě iontů NH_4^+ . Pomocí aparatury 22-pólové RF pasti, byla získána teplotní závislosti rychlostních koeficientů reakcí iontů NH^+ , NH_2^+ a NH_3^+ s H_2 v teplotním rozsahu od 300 až do 15 K. Bylo ukázáno, že reakce iontů NH^+ s H_2 má dva kanály: NH_2^+ ($\approx 97\%$) a H_3^+ ($\approx 5\%$) s rychlostními koeficienty reakce prakticky nezávislejšími na teplotě ($\approx 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro kanál formování NH_2^+ a $\approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro kanál formování H_3^+). Naměřená hodnota těchto rychlostních koeficientů pomalu klesá, když se srážková teplota blíží k 15 K.

Teplotní závislost rychlostního koeficientu reakce iontu NH_2^+ s H_2 byla také studována v teplotním rozsahu od 15 do 300 K. Byla pozorována pouze produkce iontů NH_3^+ . Aby se vyloučil vliv procesu tvorby a relaxace NH_2^+ , naše experimenty byly prováděny s injekcí iontů NH_2^+ z iontového zdroje do iontové pasti. Rychlostní koeficient této reakce klesá monotónně z hodnoty $6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při 17 K až na $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při 300 K. Detailní studie tohoto procesu, včetně závislosti na relativní populaci *ortho*- a *para*- frakcí H_2 bude předmětem dalšího výzkumu v naší laboratoři a podrobnější diskuze v tomto směru je mimo rozsah této práce. Uvedené výsledky

měření rychlostních koeficientů reakce NH_2^+ s H_2 jsou v dobré shodě s výsledky předchozích studií v překrývajícím se rozsahu teplot.

Vzhledem k astrofyzikálnímu významu reakce NH_3^+ s H_2 , jejímž produktem je NH_4^+ , byla studována teplotní závislost příslušného rychlostního koeficientu. Naměřená teplotní závislost dosahuje minima na hodnotě $k_{\text{NH}_3^+} \approx 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při teplotách pod $\approx 70 \text{ K}$. Při nižších teplotách hodnota $k_{\text{NH}_3^+}$ pomalu roste s klesající teplotou (až do 15 K). Prezentované výsledky měření jsou v souladu s předchozími studiemi i s nedávnými kvantově mechanickými výpočty. Výsledky těchto studií byly publikovány v Rednyk et al. (2019).

Reakce iontu N^+ s H_2 má zásadní roli pro pochopení procesů tvorby amoniaku v mezihvězdných mračnecích a její energetická bilance dosud není známa. To bylo hlavní motivací k měření zpětné reakce, tj. reakce NH^+ s atomárním vodíkem. Pro účely tohoto experimentu byl zprovozněn a zmodernizován zdroj atomárního vodíku. Studium této reakce ukázalo, že změřené hodnoty rychlostního koeficientu pomalu klesají z $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ při 100 K na $\approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, když se srážková teplota blíží k 8 K . Na základě analýzy příslušného Van't Hoffova grafu bylo zjištěno, že reakce $\text{NH}^+ + \text{H}$ je exotermní, a změna entalpie při konstantním tlaku a teplotě je $(-13 \pm 8) \text{ meV}$. To znamená, že dopředná reakce $\text{N}^+ + \text{H}_2$ je skutečně endotermní s hodnotou $\Delta H = (13 \pm 8) \text{ meV}$ a známou aktivační energií 17 meV . Aktuálně probíhá další zpracování výsledků tohoto experimentu a příprava k publikaci.

Od objevu sloučenin uhlíku v mezihvězdném prostoru bylo navrženo několik možných způsobů tvorby molekul obsahujících uhlík (např. CH^+). Za jednu z možných cest vedoucích k tvorbě těchto sloučenin byla uvažována hydrogenační reakce kationtu uhlíku C^{2+} . Pro ověření toho předpokladu byly v iontovém zdroji připraveny ionty C^{2+} a následně byla zkoumána reakce těchto iontů s vodíkem. Výsledky experimentu ukázaly, že odvozený horní limit pro rychlostní koeficient reakce formování CH^+ při srážce C^{2+} s H_2 , který je přibližně roven $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, je mnohem nižší, než odpovídající hodnoty pro jiné obdobné procesy tvorby CH^+ . Z tohoto důvodu je dost málo pravděpodobné, aby reakce $\text{C}^{2+} + \text{H}_2$ měla zásadní význam v

procesech tvorby iontu CH^+ v mezihvězdných mračnecích za odpovídajících podmínek. Výsledky byly publikovány v Plasil et al. (2021). Bylo dokončeno experimentální studium reakcí C^{2+} s dalšími molekulami a je připravována příslušná publikace.

Kromě studií, o kterých pojednává tato práce, se její autor také významně podílel na experimentech zaměřených na reakce iontů obsahujících kyslík v chemickém řetězci vedoucím ke vzniku vody v mezihvězdném prostoru. Jedná se o reakce kladných a záporných iontů kyslíku, OD^- , OH^+ a H_2O^+ s H_2 , HD nebo D_2 (Plašil et al., 2017; Kovalenko et al., 2018; Roučka et al., 2018; Tran et al., 2018; Kovalenko et al., 2021). Tyto studie byly důkladně popsány v dizertačních pracích T. D. Tran (Tran, 2020) a A. Kovalenka (Kovalenko, 2021) a nebyly proto rozebírány v tomto textu. Zároveň se autor v průběhu svého doktorského studia podílel na konstrukci a testech kryogenní aparatury se stacionárním dohasínajícím plazmatem a Cavity Ring-Down spektrometrem (Cryo-SA-CRDS) a některých experimentech zaměřených na studium rekombinace iontů s elektrony (Dohnal et al., 2016; Plašil et al., 2018; Dohnal et al., 2019; Shapko et al., 2020).

Seznam použité literatury

- Acharyya K., Herbst E., Molecular development in the large magellanic cloud, *The Astrophysical Journal*, 812, 2, 142, 17, 2015.
- Adams N. G., Smith D., A Study of the nearly thermoneutral reactions of N^+ with H_2 , HD and D_2 , *Chemical Physics Letters*, 117, 67, 1985.
- Adams N. G., Smith D., Paulson, J. F., Experimental survey of the reactions of NH_n^+ ions ($n = 0$ to 4) with several diatomic and polyatomic-molecules at 300 K, *The Journal of Chemical Physics*, 72, 288-297, 1980.
- Álvarez-Barcia S., Russ M.-S., Meisner J., Kästner J., Atom tunnelling in the reaction $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ and its astrochemical relevance, *Faraday Discussions*, 195, 69-80, 2016.
- Anicich V. G., Evaluated bimolecular ion-molecule gas phase kinetics of positive ions for use in modeling planetary atmospheres cometary Comae, Interstellar clouds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22, 1469, 1993.
- Asvany O., Experiments with ions and clusters in a variable temperature 22-pole ion trap, PhD thesis, *Technische Universität Chemnitz*, 2003.
- Atkins P., De Paula J., Fyzikální chemie, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*, Praha, 2013.
- Barlow S., Dunn G., The effects of isotopic substitution on abstraction reactions of ammonia ions with hydrogen at very low temperatures, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 80, 227-237, 1987.
- Bohme D., Mackay G., Schiff H., Determination of proton affinities from the kinetics of proton transfer reactions. VII. The proton affinities of O_2 , H_2 , Kr, O, N_2 , Xe, CO_2 , CH_4 , N_2O , and CO, *Journal of Chemical Physics*, 73, 10, 4976-4986, 1980.
- Böhringer H., Arnold F., Measurements of ion-molecule reaction rate coefficients with an ion drift-tube method at temperatures from 18 to 420 K, *Molecular Astrophysics. NATO ASI Series*, 157, 1985.
- Böhringer, H., Third-body-assisted, binary ion—molecule reactions. The reaction $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$, *Chemical Physics Letters*, 122, 3, 185-189, 1985.

- Borodi G., Luca A., Gerlich D., Reactions of CO with H, H₂ and deuterated analogues, *International Journal of Mass Spectrometry*, 280, 1, 2009.
- Borodi G., On the combination of a low energy hydrogen atom beam with a cold multipole ion trap, PhD thesis, *Technische Universität Chemnitz*, 2008.
- Bosanac N., Diaz A., Dang V., Ebersohn F., Gonzalez S., Qi J., Sweet N., Tie N, Valentino G., Fraeman A., Gibbings A., Maddox T., Nie C., Rankin J., Rebelo T., Taylor G., Manned sample return mission to Phobos: a technology demonstration for human exploration of Mars, *IEEE Aerospace Conference, Big Sky*, 1-20, MT, 2014.
- Brdička R., Dvořák J.: Základy fyzikální chemie, *Academia*, Praha, 1977.
- Caselli P., Bizzocchi L., Keto E., Sipilä O., Tafalla M., Pagani L., Kristensen L.E., van der Tak F.F., Walmsley C., Codella C., Nisini B., Aikawa Y., Faure A., van Dishoeck E., NH₃ (1₀-0₀) in the pre-stellar core L1544, *Astronomy and Astrophysics*, 603, L1, 5, 2017.
- Cernicharo J., Tercero B., Fuente A., Domenech J. L., Cueto M., Carrasco E., Herrero V. J., Tanarro I., Marcelino N., Roueff E., Gerin M., Pearson J., Detection of the ammonium ion in space, *The Astrophysical Journal Letters*, 771, 1, 2013.
- Cheung A., Rank D., Townes C., et al. Detection of NH₃ molecules in the interstellar medium by their microwave emission, *Physical Review Letters*, 21, 1968.
- Cídllová H., Mokrý Z., A Valová B., *Obecná chemie*, Masarykova Univerzita 1. Vyd, Brno, 2018.
- Crane P., Lambert D. L., & Sheffer Y., A very high resolution survey of interstellar CH and CH⁺, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 99, 107, 1995.
- Dalgarno A., Atomic physics and its applications, (eds. Burke, P. G. & Moiseiwitsch, B. L., North Holland), Amsterdam, 1976.
- Denlinger M.C., The origin and evolution of the atmospheres of Venus, Earth and Mars, *Earth Moon Planet* 96, 59-80, 2005.
- Dislaire V., Hily-Blant P., Faure A., Maret S., Bacmann A., Pineau des Forêts G., Nitrogen hydrides and the H₂ ortho-to-para ratio in dark clouds, *Astronomy and Astrophysics*, 537, A20, 2012.

- Dohnal P., Kálosi Á., Plašil R., Roučka Š., Kovalenko A., Rednyk S., Johnsen R., Glosík J., Binary and ternary recombination of H_2D^+ and HD_2^+ ions with electrons at 80 K, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(34), 23549–23553, 2016.
- Dohnal P., Shapko D., Kálosi Á., Kassayová M., Roučka Š., Rednyk S., Plašil R., Hejduk M., Glosík J., Towards state selective recombination of H_3^+ under astrophysically relevant conditions, *Faraday Discussions*, 217, 220–234, 2019.
- Douglas A. E., Herzberg G. Note on CH^+ in interstellar space and in the laboratory, *Astrophysical Journal*, 94, 381, 1941.
- Dunham T., Interstellar neutral potassium and neutral calcium, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 49, 287, 1937.
- Endres E. S., Egger G., Lee S., Lakhmanskaya O, Simpson M, Wester R., Incomplete rotational cooling in a 22-pole ion trap, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 332, 134-138, 2017.
- Falgarone E., Phillips T. G., Pearson J. C., First detection of $^{13}\text{CH}^+$ ($J=1-0$), *Astrophysical Journal*, 634, L149, 2005.
- Fedoseev G., Ioppolo S., Linnartz H., Deuterium enrichment of ammonia produced by surface $\text{N}+\text{H}/\text{D}$ addition reactions at low temperature, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 446, 2015.
- Fehsenfeld F., Lindinger W., Schmeltekopf A., Albritton D., Ferguson E., Energy dependence of the reaction $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$, *The Journal of Chemical Physics*, 62, 5, 2001-2003, 1975.
- Fehsenfeld, F., Schmeltekopf, A., Ferguson E., Thermal-energy ion-neutral reaction rates. VII. some hydrogen-atom abstraction reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 46, 2802–2808, 1967.
- Florescu-Mitchell A., Mitchell J., Dissociative recombination, *Physics Reports*, 430, 5-6, 277-374, 2006.
- Gerin M., Neufeld D., Goicoechea A., Javier R., Interstellar hydrides, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 54, 181-225, 2016.
- Gerlich D., Horning S., Experimental investigations of radiative association processes as related to interstellar chemistry, *Chemical Reviews*, 92, 1509, 1992.

- Gerlich D., Experimental investigation of ion-molecule reaction relevant to interstellar chemistry, *Journal of the chemical society, Faraday Transactions*, 89, 2199, 1993.
- Gerlich D., Inhomogeneous electrical radio frequency fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions, in: state-selected state-to-state ion-molecule reaction dynamics (eds C. Y. Ng and M. Baer), *Advances in Chemical Physics Series*, LXXXII, J. Wiley & Sons, 1992.
- Gerlich D., Ion-neutral collisions in a 22-pole trap at very low energies, *Physica Scripta*, T59, 256263, 1995.
- Gerlich D., Plašil R., Zymak I., Hejduk M., Jusko P., Mulin D., Glosík J., State specific stabilization of $H^+ + H_2(J)$ collision complexes, *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(39), 10068, 2013.
- Gerlich D., The study of cold collisions using ion guides and traps, in low temperatures and cold molecules (Ed. I. W. M. Smith), Imperial College Press, Singapore, 2008.
- Godard B., Falgarone E., Gerin M., Lis D.C., De Luca M., Black J. H., Goicoechea J. R., Cernicharo J., Neufeld D. A., Menten K. M., Emprechtinger M., Comparative study of CH^+ and SH^+ absorption lines observed towards distant star-forming regions, *Astronomy and Astrophysics*, 540, A87, 2012.
- Gredel R., Interstellar CH^+ in southern OB associations, *Astronomy and Astrophysics*, 320, 929, 1997.
- Harju J., Daniel F., Sipilä O., Caselli P., Pineda J.E., Friesen R.K., Punanova A., Güsten R., Wiesenfeld L., Myers P.C., Faure A., Hily-Blant P., Rist C., Rosolowsky E., Schlemmer S., Shirley Y.L., Deuteration of ammonia in the starless core Ophiuchus/H-MM1, *Astronomy and Astrophysics*, 600, A61, 18, 2017.
- Hauser D., Lee S., Carelli F., Spieler S., Lakhmanskaya O., Endres E., Kumar S.S., Gianturco F., Wester R., Rotational state-changing cold collisions of hydroxyl ions with helium, *Nature Physics*, 11, 6, 467-470, 2015.
- Hejduk M., Dohnal P., Varju J., Rubovič P., Plašil R., Glosík J., Nuclear spin state-resolved cavity ring-down spectroscopy diagnostics of a low-temperature H_3^+ -dominated plasma, *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 2, 024002, 9, 2012.

- Herbst E., Klemperer W., The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds, *The Astrophysical Journal*, 185, 505-534, 1973.
- Herbst E., Defrees D.J., McLean A.D., A detailed investigation of proposed gas-phase syntheses of ammonia in dense interstellar clouds, *The Astrophysical Journal*, 321, 898, 1987.
- Herbst E., Defrees D.J., Talbi D., Pauzat F., Koch W., Calculations on the rate of the ion-molecule reaction between NH_3^+ and H_2 , *The Journal of Chemical Physics*, 94, 12, 7842-7849, 1991.
- Herbst E., The chemistry of interstellar space, *Chemical society review*, 30, 168, 2001.
- Hunter E., Lias P.L., Sharon G., Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27, 3, 413-656, 1998.
- Kandula D.Z., Gohle C., Pinkert T.J., Ubachs W., Eikema K.S.E., Extreme ultraviolet frequency comb metrology, *Physical Review Letters*, 105, 063001, 2010.
- Kim J., Theard L., Huntress W.-Jr., ICR studies of some hydrogen atom abstraction reactions: $\text{X}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{XH}^+ + \text{H}$, *The Journal of Chemical Physics* 62, 45-52, 1975.
- Knauth, D., Andersson B.G., McCandliss S., Warren M., The interstellar N_2 abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations, *Nature*, 429, 6992, 636-638, 2004.
- Kovalenko A., Laboratory studies of reactions of O^+ and N^+ ions with molecular hydrogen and its isotopologues, HD and D_2 , at low temperatures, Dizertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, Praha, 2021.
- Kovalenko A., Roučka Š., Tran T.D., Rednyk S., Plašil R., Dohnal P., Glosík J., The reaction of $\text{O}^+(^4\text{S})$ ions with H_2 , HD, and D_2 at low temperatures: Experimental study of the isotope effect, *The Journal of Chemical Physics*, 154(9), 094301, 2021.
- Kovalenko A., Tran T.D., Rednyk S., Roučka Š., Dohnal P., Plašil R., Gerlich D., Glosík J., OH^+ Formation in the low-temperature $\text{O}^+(^4\text{S}) + \text{H}_2$ reaction, *The Astrophysical Journal*, 856(2), 100, 2018.
- Langer W.D., The formation of molecules in interstellar clouds from singly and multiply ionized atoms, *Astrophysical Journal*, 1, 225, 1978.

- Le Gal R., Hily-Blant P., Faure A., Pineau des Forêts G., Rist C., Maret S., Interstellar chemistry of nitrogen hydrides in dark clouds, *Astronomy and Astrophysics*, 562, A83, 20, 2014.
- Luine J., Dunn G., Ion-molecule reaction probabilities near 10 K, *The Astrophysical Journal*, 2, 299, L67-L70, 1985.
- Marquette J., Rebrion C., Rowe B., Reactions of $N^+(^3P)$ ions with normal, para, and deuterated hydrogens at low temperatures, *The Journal of Chemical Physics*, 89, 2041, 1988.
- Martin R.N., Ho P.T.P. Hot gas in the nucleus of IC 342, *The Astrophysical Journal*, 308, L7, 1968.
- Meyer D. M., Roth, K. C., Discovery of interstellar NH, *The Astrophysical Journal*, 376, L49-L52, 1991.
- Mulin D., Laboratory studies of ion-molecule reactions with molecular and atomic hydrogen at temperatures relevant to astrochemistry, Dizertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, Praha, 2015.
- Mulin D., Roucka S., Jusko P., Zymak I., Plasil R., Gerlich D., Wester R., Glosik J., H/D exchange in reactions of OH^- with D_2 and of OD^- with H_2 at low temperatures, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (14), 8732-8739, 2015.
- Murray K., Boyd R., Eberlin M., Langley G., Li L., Naio Y., Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, 85, 7, 1515-1609, 2013.
- Ng C.Y., Baer T., Powis I., Wiley Series in Ion Chemistry and Physics. Unimolecular and Bimolecular Ion-Molecule Reaction Dynamics, Editors and Series, Editors. Wiley: New York, 1994.
- Nieva M.-F., Przybilla N., Present-day cosmic abundances. A comprehensive study of nearby early B-type stars and implications for stellar and Galactic evolution and interstellar dust model, *Astronomy and Astrophysics*, 539, A143, 57, 2012.
- Novák J. a kol., Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT Praha, 2016.

- Pauling L., The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (9), 3570–3582, 1932.
- Persson C., Black J., Cernicharo J., Goicoechea J., Hassel G., Herbst E., Gerin M., De Luca M., Bell T., Coutens A., Falgarone E., Goldsmith P., Gupta H., Kazmierczak M., Lis D., Mookerjea B., Neufeld D., Pearson J., Phillips T., Sonnentrucker P., Stutzki J., Vastel C., Yu S., Boulanger F., Dartois E., Encrenaz P., Geballe T., Giesen T., Godard B., Gry C., Hennebelle P., Hily-Blant P., Joblin C., Kolos R., Krelowski J., Martín-Pintado J., Menten K., Monje R., Perault M., Plume R., Salez M., Schlemmer S., Schmidt M., Teyssier D., Péron I., Cais P., Gaufre P., Cros A., Ravera L., Morris P., Lord S., Planesas P., Nitrogen hydrides in interstellar gas. Herschel/HIFI observations towards G10.6-0.4 (W31C), *Astronomy and Astrophysics*, 521, L45, 2010.
- Persson M., De Luca M., Mookerjea B., Olofsson A., Black J., Gerin M., Herbst E., Bell T., Coutens A., Godard B., Goicoechea J., Hassel G., Hily-Blant P., Menten K., Müller H.S., Pearson J., Yu S., Nitrogen hydrides in interstellar gas. II. Analysis of Herschel/HIFI observations towards W49N and G10.6-0.4 (W31C), *Astronomy and Astrophysics*, A145, 534, 34, 2012.
- Plašil R., Dohnal P., Kálosi Á., Roučka Š., Shapko D., Rednyk S., Johnsen R., Glosík J., Stationary afterglow apparatus with CRDS for study of processes in plasmas from 300 K down to 30 K, *Review of Scientific Instruments*, 89, 063116, 2018.
- Plašil R., Rednyk S., Kovalenko A., Tran T.D., Roučka Š., Dohnal P., Novotný O., Glosík J., Experimental study on CH⁺ formation from doubly charged carbon and molecular hydrogen, *The Astrophysical Journal*, 910 (2), 155, 2021.
- Plašil R., Tran T.D., Roučka Š., Jusko P., Mulin D., Zymak I., Rednyk S., Kovalenko A., Dohnal P., Glosík J., Houfek K., Táborský J., Cížek M., Isotopic effects in the interaction of O⁻ with D₂ and H₂ at low temperatures, *Physical Review A*, 96 (6), 062703, 2017.
- Plašil R., Zymak I., Hejduk M., Mulin D., Glosík J., Gerlich D., Formation of NH⁺ in collisions of N⁺ with para- or ortho-H₂ at low temperatures – an experimental study, *Journal of Physics: Conference Series*, 488 (12), 122003, 2014.

- Plašil R., Zymak I., Jusko P., Mulin D., Gerlich D., Glosík J., Stabilization of H^+H_2 collision complexes between 11 and 28 K, *Philosophical Transactions of the Royal Society, A* 370, 5066, 2012.
- Raizer Y., Gas Discharge Physics, Corrected 2nd Printing, edited by J. E. Allen, Springer, New York, 1997.
- Rist C., Faure A., Hily-Blant P., Le Galet R., Nuclear-spin selection rules in the chemistry of interstellar nitrogen hydrides, *The Journal of Physical Chemistry*, 117, 9800-9806, 2013.
- Roučka Š., Laboratory astrochemistry and applications of computer simulations, Dizertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, Praha, 2012.
- Roučka Š., Rednyk S., Kovalenko A., Tran T.D., Plašil R., Kálosi Á., Dohnal P., Gerlich D., Glosík J. Effect of rotational excitation of H_2 on isotopic exchange reaction with OD^- at low temperatures, *Astronomy and Astrophysics*, 615, L6, 2018.
- Roueff E., Lis D. C., van der Tak F.F.S., Gerin M., Goldsmith P.F., Interstellar deuterated ammonia: from NH_3 to ND_3 , *Astronomy and Astrophysics*, 438 2 585-598, 2005.
- Russel C., Manolopoulos D., Time-dependent wave packet study of the $N^+ + H_2$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, 110, 177, 1999.
- Sansonetti J., Martin W., *Journal of Physical and Chemical Reference data* 34, 1559, 2005.
- Shapko D., Dohnal P., Kassayová M., Kálosi Á., Rednyk S., Roučka Š., Plašil R., Augustovičová L.D., Johnsen R., Špirko V., Glosík J., Dissociative recombination of N_2H^+ ions with electrons in the temperature range of 80-350 K, *The Journal of Chemical Physics*, 152(2), 024301, 2020.
- Slevin J., Stirling W., Radio frequency atomic hydrogen beam source, *Review of Scientific Instruments*, 1981.
- Smith D., Adams N.G., Some positive ion reactions with H_2 : interstellar implications, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 197, 377-384, 1981.
- Sternberg A., Dalgarno A., Chemistry in dense photon-dominated regions, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 99, 565-607, 1995.

- Szwarc M., The Dissociation Energy of the First N–H bond in ammonia, *The Journal of Chemical Physics*, 17, 505, 1949.
- Todd J., Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy (including an appendix of terms used in vacuum technology), (Recommendations 1991), *Pure and Applied Chemistry*, 63(10), 1541-1566, 1991.
- Tran T. D., Water formation in reactions of anions and/or cations with molecular hydrogen at low temperature, Dizertační práce, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, Praha, 2020.
- Tran T.D., Rednyk S., Kovalenko A., Roučka Š., Dohnal P., Plašil R., Gerlich D., Glosík J., Formation of H_2O^+ and H_3O^+ cations in reactions of OH^+ and H_2O^+ with H_2 : experimental studies of the reaction rate coefficients from $T = 15$ to 300 K, *The Astrophysical Journal*., 854(1), 25, 2018.
- Valdivia V., Godard B., Hennebelle P., Gerin M., Lesaffre P., Le Bourlot J., Interstellar and circumstellar matter, *Astronomy and Astrophysics*, A114, 600, 2017.
- Van Dishoeck E.F., Jansen D.J., Schilke P., Phillips T.G., Detection of the Interstellar NH_2 Radical, *The Astrophysical Journal*, 416, L83-L86, 1993.
- Viggiano A., Howorka F., Futrell J., Davidson J., Dotan I., Albritton D., Fehsenfeld F., Reactions of Kr^{2+} , Xe^{2+} , and C^{2+} with atoms and molecules at 300 K, *The Journal of Chemical Physics*, 71, 2734, 1979.
- Weselak T., Galazutdinov G., Musaeov F., & Krełowski J., Relation between CH cation and neutral/molecular hydrogen, *Astronomy and Astrophysics*, 479, 149, 2008.
- Wyrowski F., Güsten R., Menten K.M., Wiesemeyer H., Csengeri T., Heyminck S., Klein B., König C., Urquhart J.S., Infall through the evolution of high-mass star-forming clumps, *Astronomy and Astrophysics*, 585, A149, 10, 2016.
- Zymak I., Hejduk M., Mulin D., Plašil R., Glosík J., Gerlich D., Low-Temperature Ion Trap Studies of $\text{N}^+(\text{}^3\text{P}_{ja}) + \text{H}_2(\text{J}) \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$., *The Astrophysical Journal*, 768, 86, 2013.

Zymak, I., Jusko, P., Roucka, S., Plasil, R., Rubovic, P., Gerlich, D., Glosik, J., Ternary association of H⁺ ion with H₂ at 11 K, experimental study, *The European Physical Journal - Applied Physics*, 5(2), 24010-24014, 2011.

Seznam použitých zkratek

1stQP	První kvadrupólový hmotnostní filtr (angl. <i>First quadrupole mass filter</i>)
22PT	22-pólová past (angl. <i>22-pole trap</i>)
A22PT	Aparatura 22-pólové pasti (angl. <i>Apparatus with 22-pole trap</i>)
BC	beam catcher, komora A22PT
BR	Větvící poměr produktů reakce (angl. <i>Branching ratio</i>)
FA	Proudící dohasínající plazma (angl. <i>Flowing afterglow</i>)
GIS	Napouštěcí systém pro aparaturu A22PT (angl. <i>Gas Inlet system</i>)
HAS	Zdroj atomů vodíku (angl. <i>H atom source</i>)
CH	Heliovy kryochladič (angl. <i>Cold head</i>)
ch. č.	Chemicky čistá látka (obsah jednotlivých nečistot se pohybuje na úrovni 10^{-3} až 10^{-5} %)
CH2	Heliovy kryochladič pro HAS
ICR	Iontová cyklotronová rezonance (angl. <i>Ion cyclotron resonance</i>)
IG	Ionizační vakuometr (angl. <i>Ion gauge</i>)
MCP	Mikrokanálový detektor (angl. <i>Microchannel plate detector</i>)
MP	Membránová vývěva (angl. <i>Membran pump</i>)
mTP	Turbomolekulární vývěva s magnetickým závěsem (angl. <i>Turbomolecular pump with magnetic suspension</i>)
oTP	Turbomolekulární vývěva s olejovými ložisky (angl. <i>Turbomolecular pump with oil bearing</i>)
pH	Vodíkový exponent (lat. <i>Pondus hydrogenia</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen, komerční název je Teflon™
QP Bender	Kvadrupólový DC-ohýbač paprsku (angl. <i>Quadrupole bender</i>)
QPMS	Kvadrupólový hmotnostní spektrometr (angl. <i>Quadrupole mass spectrometer</i>)
RE	Kruhové elektrody (angl. <i>Ring electrodes</i>)
RF	Radiofrekvenční (angl. <i>Radio frequency</i>)
RP	Rotační olejová vývěva (angl. <i>Rotary pump</i>)

SA	Elektrostatická výstupní elektroda
SE	Elektrostatická vstupní elektroda
SIFT	Proudová trubice s vybranými ionty (angl. <i>Selected ion flow tube</i>)
SIS	Zachytávací zdroj iontů (angl. <i>Storage ion source</i>)
SP	Spirálová vývěva (angl. <i>Scroll pump</i>)
TDP	Turbomolekulární vývěva s výstupním molekulárním stupněm (angl. <i>Turbodrag pump</i>)
TP	Turbomolekulární vývěva (angl. <i>Turbomolecular pump</i>)
UHV	Ultravysoké vakuum (angl. <i>Ultra high vacuum</i>)

Seznam publikací

Připravujeme k publikaci:

Rednyk S., Plašil R., Roučka Š., Kovalenko A., Tran T. D., Dohnal P., Glosík J.
Reaction of doubly charged carbon cation C^{2+} and O_2 , N_2 , CO , and HD at low temperatures: Experimental study using 22-Pole Ion Trap.

Roučka Š., Rednyk S., Tran T. D., Kovalenko A., Mulin D., Kumar S. S., Dohnal P., Plašil R., Gerlich D., Glosík J.
Endothermicity of the $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ reaction –experimental study of the reverse process.
(Připravováno k publikaci v *Physical Review Letters*)

Rok 2021

Plašil R., Roučka Š., Kovalenko A., Tran T.D., Rednyk S., Dohnal P., Shapko D., Gerlich D., Glosík J.
Reaction of N^+ ion with H_2 , HD , and D_2 at low temperatures: Experimental study of the pathway to deuterated nitrogen-containing molecules in the interstellar medium.
(Připravováno k publikaci v *The Astrophysical Journal*).

Plašil R., Rednyk S., Kovalenko A., Tran T.D., Roučka Š., Dohnal P., Novotný O., Glosík J.
Experimental Study on CH^+ Formation from Doubly Charged Carbon and Molecular Hydrogen
The Astrophysical Journal, 910 (2), 155 (6 pages), 2021.
[doi:10.3847/1538-4357/abe86c](https://doi.org/10.3847/1538-4357/abe86c)

Kovalenko A., Roučka Š., Tran T.D., Rednyk S., Plašil R., Dohnal P., Glosík J.
The reaction of $O^+(^4S)$ ions with H_2 , HD , and D_2 at low temperatures: Experimental study of the isotope effect
The Journal of Chemical Physics, 154 (9), 094301 (10 pages), 2021.
[doi:10.1063/5.0036049](https://doi.org/10.1063/5.0036049)

Rok 2020

Shapko D., Dohnal P., Kassayová M., Kálosi Á., Rednyk S., Roučka Š., Plašil R., Augustovičová L.D., Johnsen R., Špirko V., Glosík J.
Dissociative recombination of N_2H^+ ions with electrons in the temperature range of 80–350 K
The Journal of Chemical Physics, 152 (2), 024301 (11 pages), 2020.
[doi:10.1063/1.5128330](https://doi.org/10.1063/1.5128330)

Rok 2019

Rednyk S., Roučka Š., Kovalenko A., Tran T.D., Dohnal P., Plašil R., Glosík J.
Reaction of NH^+ , NH_2^+ , and NH_3^+ ions with H_2 at low temperatures
Astronomy and Astrophysics, 625, A74 (8 pages), 2019.
[doi:10.1051/0004-6361/201834149](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201834149)

Dohnal P., Shapko D., Kálosi Á., Kassayová M., Roučka Š., Rednyk S., Plašil R., Hejduk M., Glosík J.
Towards state selective recombination of H_3^+ under astrophysically relevant conditions
Faraday Discussions, 217, (14 pages), 2019.
[doi:10.1039/C8FD00214B](https://doi.org/10.1039/C8FD00214B)

Rok 2018

Tran T.D., Rednyk S., Kovalenko A., Roučka Š., Dohnal P., Plašil R., Gerlich D., Glosík J.
Formation of H_2O^+ and H_3O^+ Cations in Reactions of OH^+ and H_2O^+ with H_2 :
Experimental Studies of the Reaction Rate Coefficients from $T = 15$ to 300 K
The Astrophysical Journal, 854(1), 25 (5 pages), 2018.
[doi:10.3847/1538-4357/aaa0d8](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaa0d8)

Roučka Š., Rednyk S., Kovalenko A., Tran T.D., Plašil R., Kálosi Á., Dohnal P., Gerlich D., Glosík J.
Effect of rotational excitation of H_2 on isotopic exchange reaction with OD^- at low temperatures
Astronomy and Astrophysics, 615, L6 (5 pages), 2018.
[doi:10.1051/0004-6361/201833264](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833264)

Kovalenko A., Tran T.D., Rednyk S., Roučka Š., Dohnal P., Plašil R., Gerlich D., Glosík J.,
 OH^+ Formation in the Low-temperature $\text{O}^+(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2$ Reaction
The Astrophysical Journal, 856 (2), 100 (6 pages), 2018.
[doi:10.3847/1538-4357/aab106](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aab106)

Plašil R., Dohnal P., Kálosi Á., Roučka Š., Shapko D., Rednyk S., Johnsen R., Glosík J.
Stationary afterglow apparatus with CRDS for study of processes in plasmas from
300 K down to 30 K
Review of Scientific Instruments, 89, 063116 (11 pages), 2018.
[doi:10.1063/1.5036834](https://doi.org/10.1063/1.5036834)

Rok 2017

Plašil R., Tran T.D., Roučka Š., Jusko P., Mulin D., Zymak I., Rednyk S., Kovalenko A., Dohnal P., Glosík J., Houfek K., Táborský J., Cížek M.

Isotopic effects in the interaction of O^- with D_2 and H_2 at low temperatures
Physical Review A, 96 (6), 062703 (8 pages), 2017.

[doi:10.1103/PhysRevA.96.062703](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.062703)

Plašil R., Tran T.D., Roučka Š., Rednyk S., Kovalenko A., Jusko P., Mulin D., Zymak I., Dohnal P., Glosík J.

Reactions of O^- with D_2 at temperatures below 300 K

Journal of Physics: Conference Series, 875 (1), 012015 (4 pages), 2017.

[doi:10.1088/1742-6596/875/2/012015](https://doi.org/10.1088/1742-6596/875/2/012015)

Rok 2016

Dohnal P., Kálosi Á., Plašil R., Roučka Š., Kovalenko A., Rednyk S., Johnsen R., Glosík J.
Binary and ternary recombination of H_2D^+ and HD_2^+ ions with electrons at 80 K

Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (34), (4 pages), 2016.

[doi:10.1039/C6CP04152C](https://doi.org/10.1039/C6CP04152C)

Rok 2012

Bazel Y., Kulakova T., Studenyak Y., Serbin R., Rednyk S., Andruch V.

Extraction of Platinum with Astrafloxin FF from Aqueous-Organic Solutions:
Separative Extraction-Spectrophotometric Determination of Platinum (II) and
Platinum (IV) Species

Journal of Analytical Chemistry 67, 6, (7 pages), 2012.

Publikaci v recenzovaných konferenčních časopisech:

Rednyk S., Plašil R., Kovalenko A., Tran T. D., Roučka Š., Dohnal P., Glosík J.,
Investigation of Doubly Charged Carbon Cations in 22-Pole Ion Trap
Proceedings of the 28th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2019, Edited
by Jana Šafránková and Jiří Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2019.

Kovalenko A., Tran T. D., Roučka Š., Rednyk S., Plašil R., Glosík J.
Reaction of O^- with D_2 in the rf 22-pole ion trap between 100 K and 270 K,
Proceedings of the 28th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2019, Edited
by Jana Šafránková and Jiří Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2019.

Tran T. D., Kovalenko A., Rednyk S., Roučka Š., Plašil R., Glosík J.
Reaction of O^- with HD at Low Temperatures
Proceedings of the 28th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2019, Edited
by Jana Šafránková and Jiří Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2019.

Shapko D., Dohnal P., Kálosi Á., Plašil R., Roučka Š., Rednyk S., Glosík J.
The Calibration and Tests of the New Cryo-SA-CRDS Apparatus
Proceedings of the 26th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2017. Edited
by Jana Šafránková and Jiří Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2017.

Dohnal P., Kálosi Á., Shapko D., Plašil R., Kovalenko A., Tran T. D., Rednyk S., Roučka
Š., Glosík J.
Laboratory study of electron-ion recombination and of associative detachment at low
temperatures
CEPAS, 2017.

Plašil R., Tran T.D., Roučka Š., Rednyk S., Kovalenko A., Jusko P., Mulin D., Zymak I.,
Dohnal P., Glosík J.,
Reactions of O^- with D_2 at temperatures below 300 K
Journal of Physics: Conference Series, 875 (1), 2017.

Tran T. D., Rednyk S., Kovalenko A., Roučka Š., Plašil R., Glosík J.
Number Density Calibration of H_2 by Reaction with Ar^+ ,
Proceedings of the 26th Annual Conference of Doctoral Students – WDS 2017. Edited
by Jana Šafránková and Jiří Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2017.

Kovalenko A., Roučka Š., Tran T. D., Rednyk S., Plašil R., Glosík J.
Reaction of NH_2^+ with H_2 in the rf Ion Trap Between 100 K and 300 K,
WDS'16 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media, Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2016.

Rednyk S., Roučka Š., Kovalenko A., Tran T. D., Plašil R., Glosík J.
Study of the $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ Reaction Using 22-Pole Ion Trap at Low Temperatures
WDS'16 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media, Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2016.

Tran T. D., Mulin D., Roučka Š., Rednyk S., Kovalenko A., Plašil R., Glosík J.
Reaction $\text{OD}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{HD}$ at Low Temperatures
WDS'16 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media, Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2016.

Kovalenko A., Roučka Š., Tran T. D., Rednyk S., Plašil R., Glosík J.
Reaction of NH_2^+ with H_2 in the rf Ion Trap Between 100 K and 300 K
WDS'15 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media, Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2015.

Plašil R., Roučka Š., Mulin D., Rednyk S., Tran T. D., Kumar S. S., Glosík J.
Reaction of NH^+ with atomic hydrogen at low temperatures - an experimental study,
Journal of Physics: Conference Series 635, 022024, 2015.

Rednyk S., Mulin D., Roučka Š., Tran T. D., Kumar S. S., Plašil R., Kovalenko A., Glosík J.
Study of the $\text{NH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$ Reaction Rate Coefficient Using 22-Pole Ion Trap
WDS'15 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2015.

Rednyk S., Roučka Š., Mulin D., Plašil R., Glosík J.,
Role of H_2 Rotational Excitation in Ion-Molecule Reactions
WDS'14 Proceedings of Contributed Papers: Part II – Physics of Plasmas and Ionized Media, Edited by J. Šafránková, J. Pavlů, Matfyzpress, Prague, 2014.

Rednik S., Bazel Ya.R.,
Investigation of the ion associates of platinum with the thiocyanate ions and basic dyes
Scientific journal of Uzhgorod National University. Chemistry, 15-16, 93-99, 2006.