



Univerzita Karlova
Fakulta Matematicko-Fyzikální

Elementární procesy v proudící rozpadající se plazmě při nízkých a středních tlacích

*Disertační práce v oboru F2,
fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí*

autor: PAVEL ZAKOUREIL

Praha, únor 1996

Autor: PAVEL ZAKOUREL

Obor: F2, Fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí

Školitel: Doc. RNDr. JURA GLOSÍK, DrSc.

Obsah

Abstrakt	3
Poděkování	4
1 Úvod	5
1.1 Stručný přehled elementárních procesů v nízkoteplotním plazmatu	5
1.2 Stručný přehled experimentálních metod užívaných ke zkoumání elementárních procesů v plazmatu	7
2 Popis vybraných mnohasrážkových experimentů	9
2.1 Techniky využívající rozpadající se plazma	9
2.2 High pressure flowing afterglow	10
2.3 Metody určování koncentrace plazmatu v HPFA	16
2.4 Stručný popis techniky SIFDT	22
3 Studium asociačních reakcí v HPFA	25
3.1 Úvod	25
3.2 Výsledky a diskuse	28
4 Studium reakcí iontů s molekulami pomocí SIFDT	35
4.1 Úvod	35
4.2 Reakce probíhající přes komplex	35
4.3 Reakce křemíkových iontů	41
4.3.1 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s HCl	44
4.3.2 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2S	46
4.3.3 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2O	49

4.3.4	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s NH_3	49
4.3.5	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_2H_2	51
4.3.6	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_2H_4	53
4.3.7	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_2H_6	59
4.3.8	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_6H_6	62
4.3.9	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s CH_3OH	67
4.3.10	Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	68
4.4	Reakce iontů síry	70
4.4.1	Reakce $\text{S}^+(^4\text{S})$ s CH_4	71
4.4.2	Reakce $\text{S}^+(^4\text{S})$ s C_2H_2	74
4.4.3	Reakce $\text{S}^+(^4\text{S})$ s C_2H_4	79
4.4.4	Reakce $\text{S}^+(^4\text{S})$ s C_3H_8	82
5	Závěr	86
6	Seznam použité literatury	88
7	Příloha A: Sběr a analýza dat na aparatuře HPFA	95
8	Příloha B: Seznam publikací autora	102

Abstrakt

Cílem této práce bylo experimentální studium vybraných elementárních procesů při nízkých a středních tlacích. Experimenty byly prováděny na aparaturách HPFA (*High Pressure Flowing Afterglow*) a SIFDT (*Selected Ion Flow-Drift Tube*). Vzhledem k tomu, že aparatura HPFA byla nově postavena a představuje světově unikátní zařízení, je uveden její podrobný popis včetně zdůvodnění některých jejích parametrů, které ji odlišují od běžných aparatur typu *flowing afterglow*. Zvláštní kapitola je potom věnována diagnostice plazmatu v této aparatuře, která vzhledem k dosažitelnému rozsahu pracovních tlaků představuje specifický problém.

Na aparatuře HPFA bylo prováděno studium reakce $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n+1}$ pro $n = 0 - 3$. Tato reakce, produkující ionizované klastry, byla studována pomocí řady technik již dříve a díky tomu posloužila dobře jako testovací reakce nově postavené aparatury HPFA.

Na aparatuře SIFDT (jejíž stručný popis je v práci rovněž obsažen) bylo prováděno systematické studium reakcí, jejichž rychlostní konstanty vykazují výrazný pokles při přechodu od termálních energií k energiím řádu eV. Konkrétně byly studovány reakce základního stavu iontu křemíku, $\text{Si}^+(^2\text{P})$, s NH_3 , H_2S , HCl , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , CH_3OH , a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, a reakce základního stavu iontu síry, $\text{S}^+(^4\text{S})$, s molekulami CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 a C_3H_8 . Výše zmíněné chování rychlostních konstant těchto reakcí je vysvětleno pomocí jednoduchého modelu, předpokládajícího, že v reakcích vznikají excitované srážkové komplexy, které se mohou rozpadat buď zpět na reaktanty nebo "vpřed" na produkty, případně může dojít ke stabilizaci srážkového komplexu ve srážkách s okolními částicemi a komplex sám se stává produktem (asociační reakce). V případě reakce $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_2H_4 bylo poprvé pozorováno, že tentýž srážkový komplex může být ve srážkách s třetí částicí jak stabilizován na asociační produkt, tak disociován na dva produkty (ionizovaný a neutrální). Poměr obou kanálů (asociačního a "disociačního") je přitom funkcí energie.

V příloze A je (především z dokumentačních důvodů) uveden popis systému sběru dat a jejich počítačového zpracování na aparatuře HPFA.

Většina informací prezentovaných v této práci byla již publikována v odborných časopisech nebo na konferencích, odkazy na tyto publikace včetně jmen spoluautorů jsou uvedeny v příloze B.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především mému školiteli doc. Juraji Glosíkovi za vše, co pro mne udělal během doby, kdy jsem byl jeho studentem.

Děkuji dále agentuře *Österreichische Akademische Austauschdienst* za stipendium, které mi umožnilo pobyt na Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck. Děkuji rovněž za pohostinnost a maximální vstřícnost všem pracovníkům a studentům Institut für Ionenphysik, zvláště potom děkuji Univ.-prof. W. Lindingerovi a Dr. A. Hanselovi.

Mgr. P. Kudrnovi děkuji za poskytnutí programu START, který byl použit k vyhodnocení některých dat prezentovaných v této práci. Děkuji Mgr. O. Chudáčkovi za poskytnutí speciálně připravené Langmuirovy sondy. Děkuji A. Lucovi a Mgr. V. Skalskému za poskytnutí některých obrázků použitých v popisu aparatury HPFA.

Acknowledgements

At this place I would like to thank to my principal advisor doc. Juraj Glosík for everything, what he has done for me during the time, for which I have been his student.

Also I would like to express my thankfulness to *Österreichische Akademische Austauschdienst* for a scholarship, which allowed my stay at Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck. I also thank for hospitality and compliance to all members and students of Institut für Ionenphysik, especially to Univ.-prof. W. Lindinger and to Dr. A. Hansel.

I thank to Mgr. P. Kudrna for providing of the program START, which has been used for evaluating of some data presented in this work. I thank to Mgr. O. Chudáček for providing of a specially prepared Langmuir probe. I thank to A. Luca and to Mgr. V. Skalský for providing of some figures.

1 Úvod

1.1 Stručný přehled elementárních procesů v nízkoteplotním plazmatu

Za nízkoteplotní se obvykle považuje plazma, kde teplota alespoň jedné z komponent (obvykle iontů) je přibližně rovna pokojové teplotě, t.j. 300 K. V takovém plazmatu (pro nějž je asi výstižnější označení "ionizovaný plyn") obvykle převládají neutrální částice (s koncentrací řádově 10^{20} až 10^{25} m^{-3}), koncentrace nabitých částic se pohybuje v rozmezí 10^{10} až 10^{19} m^{-3} . Náboj je představován jednak elektrony a jednak kladnými, obvykle pouze jedenkrát nabitými, ionty. V některých případech, kdy plazma obsahuje elektronegativní plyn, mohou být buď všechny volné elektrony nebo jejich část zachyceny na molekuly nebo atomy elektronegativního plynu - potom se stávají nosiči záporného náboje záporné ionty a hovoříme o iont-iontovém plazmatu.

S nízkoteplotním plazmatem, tak jak bylo popsáno v předchozím odstavci, je možné se často setkat ve fyzikální laboratoři - vzniká totiž např. v nízkotlakých výbojích nebo laserech, používá se pro depozici tenkých vrstev, plazmové leptání a jiné aplikace. Rovněž mimo fyzikální laboratoř se nízkoteplotní plazma vyskytuje velmi často. V horních vrstvách atmosféry naší Země vzniká ionizací vlivem slunečního záření, podobně v mezihvězdném prostoru je jeho výskyt způsoben přítomností kosmického záření.

Přestože chování plazmatu je možné studovat jako chování kolektivní, je velmi důležité porozumět i procesům probíhajícím na "mikroskopické úrovni", tedy procesům elementárním. Základním procesem, zodpovědným za sám vznik plazmatu, je ionizace. Jejím prostřednictvím vznikají volné elektrony a kladné ionty. Mezi těmito částicemi (a částicemi neutrálního plynu) dochází ke srážkám, a to jak pružným, vedoucím k přenosu kinetické energie, tak nepružným s řadou různých důsledků. Volný elektron se např. může v případě srážky s "vhodnou" molekulou zachytit a tak může dojít k vytvoření záporného iontu (anglicky je tento proces nazýván *electron attachment*, doslova tedy "elektronový záchyt"). Naopak, elektron zachycený v záporném iontu se může uvolnit a záporný iont tak může být neutralizován (*detachment*). Kladné ionty mohou zase reagovat s neutrálními molekulami a tyto reakce (v angličtině *ion-molecule reactions*) tak mohou vést ke změně typu iontů. Ke změně iontové složky plazmatu vede i disociace molekulárních iontů ve srážkách s okolními částicemi (tzv. *collision induced dissociation*, CID). Kladné ionty potom mohou zanikat ve

srážkách s elektrony prostřednictvím elektron-iontové rekombinace (*electron-ion recombination*), případně ve srážkách se zápornými ionty prostřednictvím iont-iontové rekombinace (*ion-ion recombination*).

Všechny tyto procesy jsou závislé na parametrech plazmatu, v němž probíhají. Jedním z těchto parametrů je teplota. Plazma má přitom zajímavou vlastnost: různé komponenty v něm mohou být charakterizovány různou teplotou (častou situací je různá teplota elektronové a iontové složky), výše zmíněné elementární procesy potom mohou být ovlivněny teplotou různých složek plazmatu různým způsobem. V některých těchto procesech může hrát roli přítomnost třetí částice při srážce, tyto procesy (označované jako trojčásticové - *three body*) jsou potom závislé na koncentraci třetích částic - pokud jako třetí částice vystupuje neutrální plyn, jedná se o závislost na jeho tlaku.

Stojíme nyní před otázkou, jak vlastně jednotlivé elementární procesy charakterizovat. Ve všech případech se jedná o pružné nebo nepružné srážky a mohou tedy být charakterizovány účinným průřezem σ . Popis prostřednictvím účinného průřezu je sice velmi exaktní a úplný, často je však užitečnější znalost rychlostní konstanty, k , daného procesu. Rychlostní konstanta je s účinným průřezem svázána vztahem

$$k = \langle \sigma v \rangle = \int_0^{\infty} f(v) \sigma(v) v dv \quad (1)$$

kde v je vzájemná rychlost srážejících se částic, ostré závorky značí středování v prostoru rychlostí a $f(v)$ je odpovídající rozdělovací funkce. Z uvedeného vztahu je vidět, že rychlostní konstantu má smysl definovat pouze v systémech, kde má středování v rychlostním prostoru smysl (obvykle v systémech termálních). Právě s termálními systémy (jejichž charakteristickým parametrem je teplota T) se v přírodě i v laboratoři setkáváme nejčastěji. Jelikož parametrem rozdělovací funkce v těchto systémech je teplota, plyne ze vztahu (1), že rychlostní konstanta k v takovém systému je funkcí T , tedy $k=k(T)$.

Ze vztahu (1) je vidět, že znalost rychlostní konstanty neumožňuje obecně určení účinného průřezu, zatímco ze známé závislosti účinného průřezu na rychlosti je možné rychlostní konstantu vypočítat. V některých speciálních případech lze určit $\sigma(v)$ z teplotní závislosti $k=k(T)$.

1.2 Stručný přehled experimentálních metod užívaných ke zkoumání elementárních procesů v plazmatu

Vzhledem k tomu, že cílem této práce bylo experimentální studium vybraných elementárních procesů, je nyní na místě uvést přehled experimentálních metod používaných k jejich studiu. Na konci předchozí podkapitoly byla objasněna možnost popisu elementárních procesů pomocí účinného průřezu nebo rychlostní konstanty. Tyto dva možné pohledy vytvářejí i dělící čáru mezi různými experimentálními metodami, rozdělující je na metody umožňující měřit účinný průřez nebo rychlostní konstantu.

První skupinou experimentálních metod, umožňující měření účinných průřezů elementárních procesů, jsou takzvané jednosrážkové experimenty (anglicky *beam experiments*), viz např. [1]. V těchto experimentech dochází vždy pouze k jedné srážce mezi dvěma reagujícími částicemi, energie této srážky je známa a lze ji v určitých mezích měnit. Často je možné rovněž identifikovat produkty reakce, někdy i jejich energie. Bohužel, tyto experimenty je často obtížné provádět pro nízké srážkové energie, E_{CM} . Tento nedostatek získá na váze, pokud si uvědomíme, že v termálních systémech, kde jsou rychlosti částic dány Maxwellovskou rozdělovací funkcí, dochází k většině srážek právě při nízkých E_{CM} . Tento fakt potom ztěžuje, ne-li znemožňuje, přechod od naměřených hodnot účinného průřezu k rychlostní konstantě. Řešení tohoto problému představují mezi jednosrážkovými experimenty tzv. *merged beam* techniky, ale jejich využití rovněž naráží na jisté obtíže (blíže viz např. [2]).

Druhou skupinu metod tvoří takzvané mnohasrážkové experimenty (anglicky *swarm experiments*). V těchto experimentech se nabitě částice o dané koncentraci pohybují nosným inertním plynem, koncentrace těchto částic je přitom o několik řádů nižší, než koncentrace nosného plynu. Před vstupem do reakční zóny je soubor nabitých částic v termodynamické rovnováze s nosným plynem. To znamená, že jak rychlosti částic, tak jejich vnitřní (obvykle rotační a vibrační) vybuzení odpovídají rovnovážné rozdělovací funkci a jsou charakterizovány teplotou nosného plynu T_g . Do této termodynamicky rovnovážné směsi nosného plynu a iontového reaktantu je posléze přimíchán neutrální reaktant o známé koncentraci (zanedbatelné vůči koncentraci nosného plynu). Pokud v takovém uspořádání měříme změnu koncentrace primárního iontu v závislosti na koncentraci reaktantu, můžeme vypočítat rychlostní konstantu využívaje vztahu:

$$\frac{dn_p}{dt} = -kn_p n_r \quad (2)$$

kde n_p je koncentrace primárního iontu, n_r je koncentrace reaktantu, k je hledaná rychlostní konstanta a t je čas.

Jako vhodné prostředí k provádění mnohasrážkových experimentů se jeví dohasínající plazma (anglicky *afterglow*). Typickými experimentálními technikami založenými na využití dohasínajícího plazmatu jsou experimentální uspořádání nazývaná anglicky *stationary afterglow* (překládáno jako stacionární dohasínající plazma) a *flowing afterglow* (proudící dohasínající plazma). Postupným vývojem vzešly z těchto technik i některé další, které však již dohasínající plazma nevyužívají, jako např. SIFT (*selected ion flow tube*, volně přeloženo jako proudová trubice s vybranými ionty). V závislosti na svých vlastnostech tyto techniky byly a jsou intenzivně používány ke studiu rekombinace, záchytu elektronu i reakcí iontů a molekul.

Všechny techniky popsané v předchozím odstavci však trpí jedním nedostatkem - umožňují měření rychlostních konstant elementárních procesů pouze při pokojové teplotě (300 K). Existují ovšem i modifikace těchto technik (VT-FALP, VT-SIFT, VT = *variable temperature*) kde lze teplotu měnit (obvykle v rozsahu od 80 až do 900 K). Existují i modifikace mnohasrážkových experimentů umožňující měření i při velmi nízkých teplotách (až 4 K), k dosažení těchto teplot využívají rozpínání plynu, viz např. [3]. K dosahování teplot vysokých se potom často využívá driftu nabitých částic v elektrickém poli, jako je tomu v případě techniky SIFDT (*selected ion flow drift tube*), která bude podrobně popsána v další kapitole.

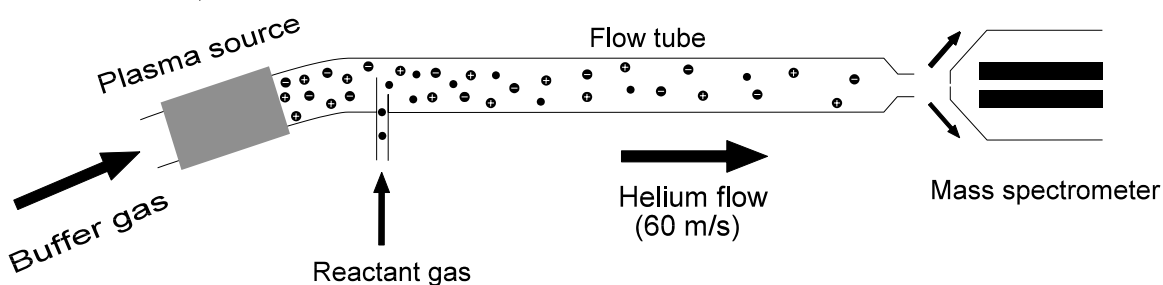
Kromě již uvedených technik se ke studiu elementárních procesů používá ještě technika, která do jisté míry kombinuje vlastnosti jedno a mnohasrážkových experimentů - jedná se využití iontových pastí (*ion traps*). Tyto techniky zde nebudou dále zmiňovány, potřebné informace lze nalézt např. v práci [4] nebo [5].

2 Popis vybraných mnohasrážkových experimentů

2.1 Techniky využívající rozpadající se plazma

Rozpadající se neboli dohasínající plazma, *afterglow*, je velmi vhodným prostředím ke studiu elementárních procesů při nízkých energiích. Důvod je jednoduchý - právě v rozpadajícím se plazmatu je počet probíhajících elementárních procesů "malý" a obvykle je možné docílit situace, kdy je rozpad plazmatu řízen pouze jedním z nich, a ten potom může být studován. Dostatečné podmínky ke studiu vybraného procesu dává i situace, kdy sice zkoumaný proces není zcela dominantní, ale charakteristiky ostatních ("konkurenčních") procesů jsou známy.

Pokud tedy uznáme vhodnost rozpadajícího se plazmatu ke studiu elementárních procesů, jsme postaveni před otázkou, jak dohasínající plazma v laboratoři vyrobit. Nízkoteplotní plazma je v laboratorních podmínkách obvykle produkováno pomocí výboje v plynu - pokud vypneme přívod energie do výboje, plazma se bude rozpadat, což je situace, které jsme chtěli dosáhnout. Tomuto experimentálnímu uspořádání se říká *stationary afterglow* (SA) a popis takové aparatury je možné nalézt např. v práci [6] nebo [7]. Svého času byly aparatury SA dosti populární, objevení řady dalších (snáze použitelných) experimentálních technik však vedlo k tomu, že v dnešní době se aparatury typu SA používají spíše výjimečně (bližší popis vlastností SA i ve vztahu k dalším experimentálním technikám lze nalézt v [8]).



Obr. 1: Schéma klasické aparatury typu *flowing afterglow*

V šedesátých letech postavil Ferguson a spolupracovníci [9] první aparaturu typu *flowing afterglow* (FA). Schéma aparatury typu FA je na obr. 1. V této aparatuře proudí nosný plyn skrze zdroj plazmatu (obvykle stejnosměrný nebo mikrovlnný výboj). Plazma vzniklé ve výboji je potom proudem nosného plynu unášeno podél proudové trubice, kde se rozpadá (rychlost pohybu plazmatu proudovou trubicí převyšuje o 30 až 40% střední rychlost

nosného plynu). Pokud je rychlost proudění plazmatu konstantní a rovna v , nachází se ve vzdálenosti z od výboje plazma o "stáří" z/v . Měření v různých místech proudové trubice potom odpovídá měření v různých časech t ($t = z/v$) po započetí rozpadu plazmatu (dochází tak k transformaci časové osy na osu prostorovou rovnoběžnou s osou proudové trubice). Na vhodném místě je možné připouštět neutrální reaktant. Produkty reakcí je potom možné monitorovat pomocí hmotnostního spektrometru umístěného na konci proudové trubice. Tato aparatura má oproti technice *stationary afterglow* (SA) jisté výhody (viz [8]): reakční plyn není vystaven elektrickému poli ve výboji, aparatura je průběžně čerpána a nemění se v ní tedy složení plynu s časem, je možné přidávat několik reakčních plynů v různých fázích dohasínání apod.

Aparatura FA, tak jak je nakreslena na obrázku 1, je vhodná ke studiu takových elementárních procesů, pro určení jejichž parametrů je dostatečné sledovat změny koncentrace iontů na konci proudové trubice - takovými procesy jsou reakce iontů s molekulami (*ion-molecule reactions*). První aparatura FA byla postavena právě za účelem zkoumat reakce iontů s molekulami, konkrétně ty, které probíhají v atmosféře Země. Možnosti techniky FA byly brzy rozpoznány i dalšími experimentátory a v roce 1971 vznikla modifikace FALP (*flowing afterglow Langmuir probe*), viz [10]. O další rozšíření této techniky se potom postaral především Smith a spolupracovníci (viz [11]). Podstatou FALP je doplnění proudové trubice o axiálně pohyblivou Langmuirovu sondu. Tato sonda potom umožňuje měření průběhu koncentrace nabitých částic podél proudové trubice (t.j. vlastně v čase), navíc poskytuje absolutní hodnoty koncentrace, které je třeba znát při zkoumání rychlosti některých elementárních procesů (konkrétně rekombinace).

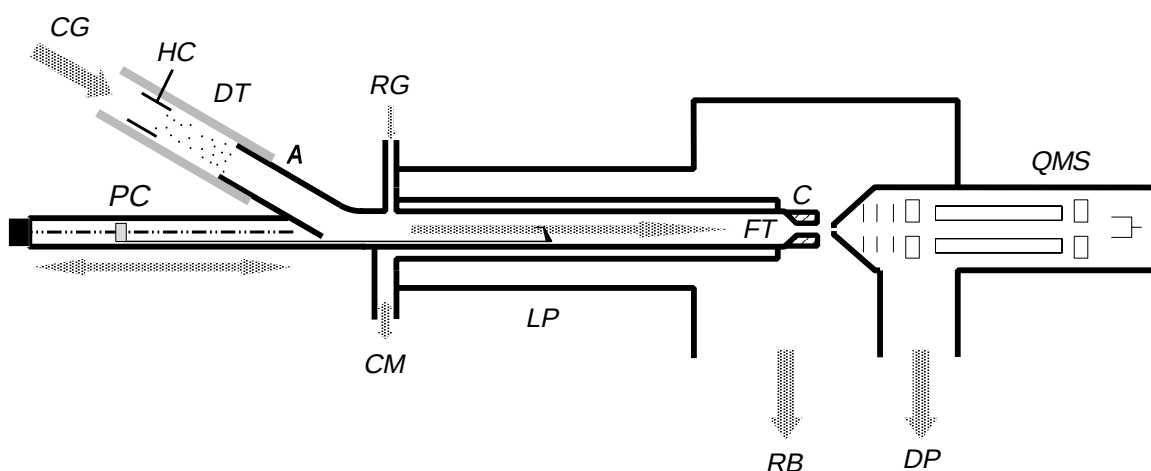
Aparatury typu FALP byly používány ke studiu elektron-iontové i iont-iontové rekombinace [12], [13], [14], [15], zachytu elektronu [16], reakcí iontů s molekulami (viz např. [17], [18]) a relaxace elektronové rozdělovací funkce [19], [20], [21]. Bližší informace o analýze dat v aparatuře typu FALP budou uvedeny v následující kapitole. Technika FALP byla dále rozvíjena, např. použitím pohyblivého hmotnostního spektrometru [13] nebo spektroskopické identifikace neutrálních produktů [22].

2.2 High pressure flowing afterglow

Aparatury typu FA se s úspěchem používají již řadu let a umožnily změření obrovského množství rekombinačních koeficientů, rychlostních konstant reakcí iontů s molekulami i koeficientů pro zachyt elektronu. "Standardní" aparatury FA však nicméně trpí

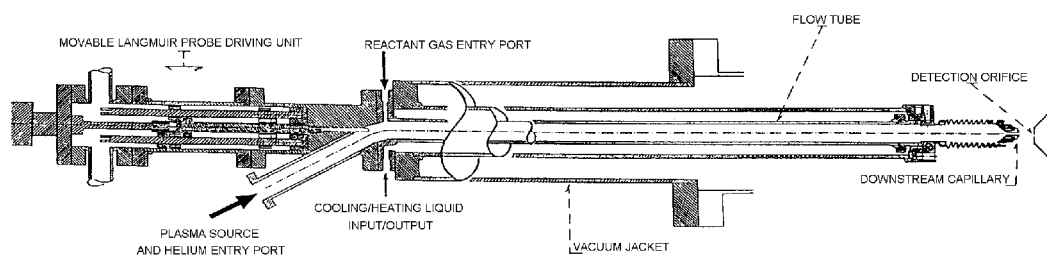
jistým omezením - pracovní tlak (tedy tlak neutrálního plynu) v těchto aparaturách se obvykle pohybuje v rozmezí 0.2 až 1 Torr (jedinou autorovi známou výjimkou je práce [23], kde je měřena iont-iontová rekombinace NO^+ s NO_2^- a SF_3^+ s SF_5^- při tlacích až 8 Torr). Důsledkem této skutečnosti je nedostatek experimentálních údajů o kinetice elementárních procesů při tlacích nad 1 Torr a jejich tlakových závislostech. Tento nedostatek se týká zvláště procesů trojčásticových, jako je trojčásticová rekombinace a asociační reakce iontů s molekulami.

Důvodem omezeného tlakového rozsahu standardních aparatur FA je skutečnost, že zvyšování tlaku v těchto aparaturách spolu nese požadavek na vysoké množství nosného plynu (obvykle He nebo Ar) a rovněž na náležitou kapacitu čerpacích jednotek - obojí výraznou měrou určuje cenu experimentu. V naší laboratoři byla postavena aparatura modifikovaná aparatura FALP označovaná jako HPFA, *high pressure flowing afterglow*. Tato aparatura umožňuje při zachování spotřeby nosného plynu provádět měření v tlakovém rozsahu od 1 až do 30 Torr. Tato (mezi aparaturami typu FALP jedinečná) schopnost umožňuje studium elementárních procesů při středních tlacích, tj. v podmínkách, které existují např. v atmosféře Země. V kapitole 3 je popsáno studium asociační reakce vedoucí ke vzniku klastrů $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$, $n = 1$ až 4, prováděné na aparatuře HPFA.



Obr. 2: Aparatura HPFA. CG - nosný plyn, DT - výbojka, HC - dutá katoda, A - anoda, FT - proudová trubice, C - kapilára, RG - vstup reaktantu, QMS - hmotnostní spektrometr, LP - pohyblivá Langmuirova sonda, PC - posuv sondy, CM - chladicí příp. ohřívací médium, RB - Rootsova vývěva, DP - difúzní vývěva

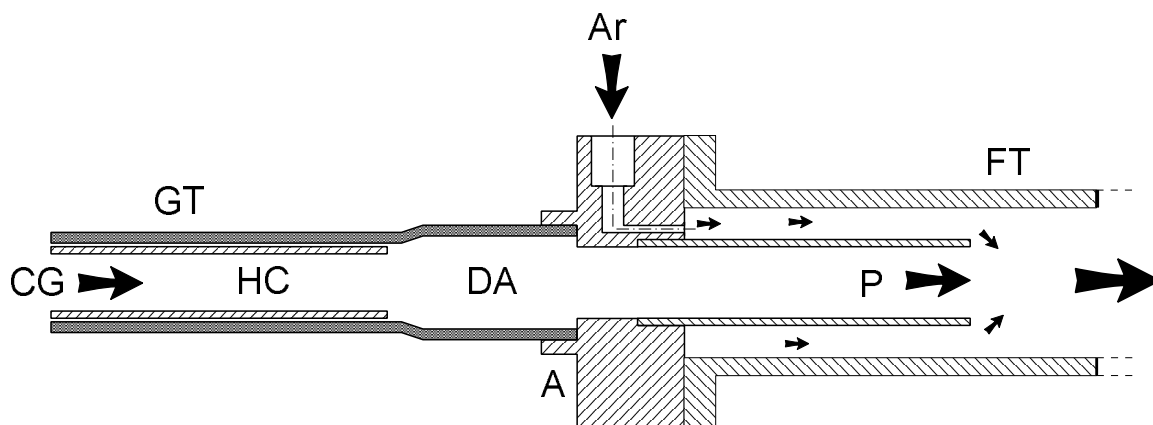
Na obr. 2 je schéma aparatury HPFA. Bližší technické detaily jsou zřejmé z obrázku 3. Plazma je vytvářeno v proudu nosného plynu (obvykle He 4.6 čištěné průchodem přes kapalným dusíkem chlazenou vymrazovačku) pomocí stejnosměrného výboje s dutou katodou ve skleněné výbojce (bližší viz obr. 4). Ve výboji vznikají ionty He^+ a metastabilní atomy He^* . Vzhledem k relativně vysokému pracovnímu tlaku He dochází prakticky okamžitě ke konverzi iontů He^+ na He_2^+ . V případě, že je za výboj připouštěn Ar, dochází dále ke konverzi iontů He_2^+ i metastabilů He^* na ionty Ar^+ . Z výbojky je plazma unášeno do proudové trubice,



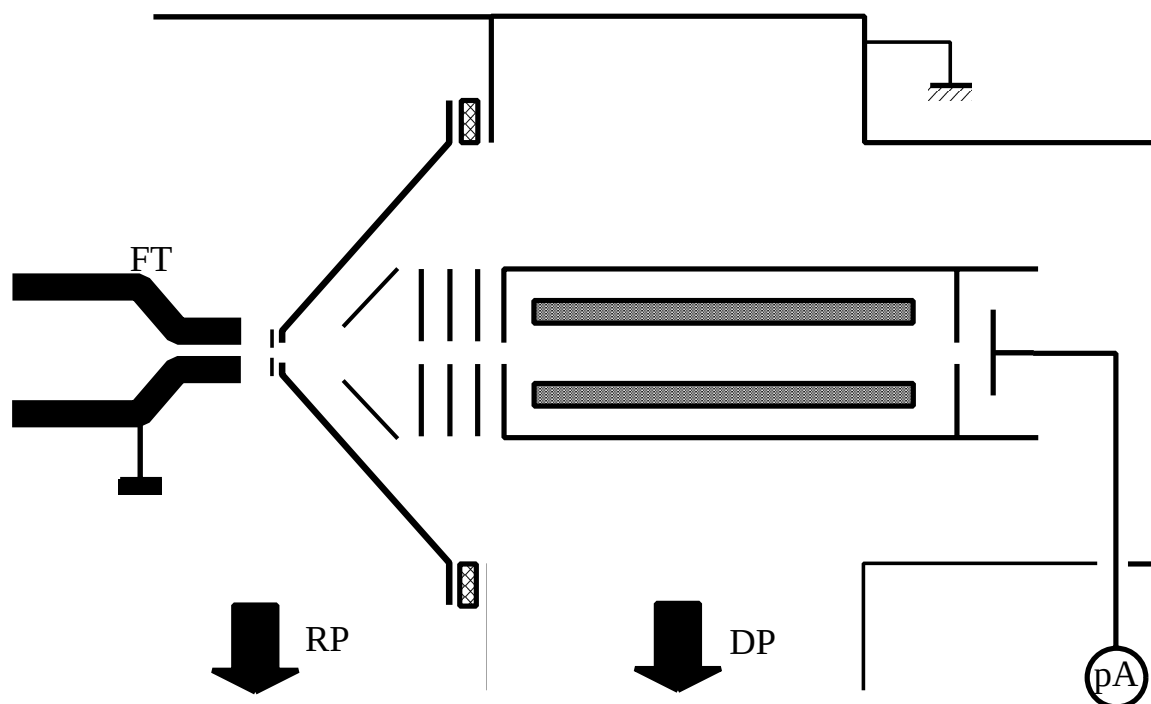
Obr. 3: Technické detaily aparatury HPFA. Z obrázku je dobře patrné umístění vlastní proudové trubice v trubici s větším průměrem, která dělí prostor mezi proudovou trubicí a stěnou aparatury na dva meziprostory. Vnější z nich je evakuován a funguje jako "tepelná zeď", vnitřní může být naplněn ohřívacím nebo chladicím médiem.

kde se postupně rozpadá. Ocelová proudová trubice má délku 50 cm a vnitřní průměr 16 mm. Na konci je však její průměr omezen výměnnou tryskou s průměrem volitelným v rozsahu 1 až 10 mm a délkou přibližně 1 cm. Vhodnou volbou průměru této trysky lze volit rozsah tlaků dosažitelných v proudové trubicí v širokém rozmezí při zachování "rozumných" hodnot toku nosného plynu (1000 až 5000 sccm).

Hlavní proud plynu je za tryskou čerpán Rootsovou vývěvou. Těsně (~ 0.5 cm) za ústím trysky se nachází vrchol kužele s malým otvorem (průměr 0.27 mm) vedoucím do kvadrupólového hmotnostního spektrometru (podrobnosti viz obr. 5) čerpaného difúzní vývěvou s čerpací rychlostí 2000 l/s. Uvnitř proudové trubice je pohyblivá Langmuirova sonda (průměr 14 μm , délka 7 mm). Tlak v proudové trubicí je měřen jednak kapacitním manometrem (MKS Baratron) s rozsahem do 12 Torr a jednak přesně kalibrovaným polovodičovým tlakovým čidlem (rozsah do 100 Torr). Proud nosného plynu je měřen pomocí průtokoměru Tylan (rozsah do 15 000 sccm), proud reaktantu je měřen průtokoměrem MKS s rozsahem do 100 nebo do 10 sccm. Elektronika hmotnostního



Obr. 4: Detail zdroje plazmatu. Výboj hoří v oblasti DA uvnitř skleněné výbojové trubice (GT) mezi dutou katodou (HC) a anodou (A), která je spojena s kóstrou aparatury. Do výbojky proudí nosný plyn (hélium) a ve výboji vzniklé plazma je jím unášeno do proudové trubice (FT). Na vstupu do proudové trubice může být do plazmatu připouštěn Ar.



Obr. 5: Detail hmotnostního spektrometru. Nosný plyn proudí z ústí proudové trubice (FT) do Rootsovy vývěvy (RP). Vstupní kužel hmotnostního spektrometru je na záporném potenciálu vůči proudové trubici (a také plazmatu), kladné ionty driftní směrem k jeho vrcholu a malým otvorem vnikají do komory hmotnostního spektrometru a po průchodu iontovou optikou vstupují do kvadrupólového filtru. V něm dochází k jejich výběru podle poměru jejich hmotnosti a náboje. Proud iontů prošlých filtrem dopadá na kolektor a je měřen pikoampérmetrem (KEITHLEY 616 DIGITAL ELECTROMETER).

spektrometru je komerční, Extranuclear Laboratories. Sledované signály jsou vedeny do počítače třídy PC vybaveného kartou Advantech PC LabCard 812PG. Bližší informace o sběru a analýze dat na aparatuře HPFA jsou uvedeny v příloze A.

Všimněme si nyní blíže redukční trysky a jejího vlivu na vlastnosti aparatury. Na první pohled by se mohlo zdát, že není třeba umístit redukční trysku na konec proudové trubice, ale stačí ji umístit až těsně před Rootsovu vývěvu. Je ale třeba si uvědomit, že takové uspořádání by vedlo při vyšších pracovních tlacích k výraznému nárůstu tlakového spádu na kuželi oddělujícím hmotnostní spektrometr od proudové trubice. To by dále vedlo k výraznému zvýšení toku plynu vzorkovacím otvorem a k narušení tlakového pracovního (t.j., bezesrážkového) režimu uvnitř hmotnostního spektrometru. Pokud je tryska umístěna na konci proudové trubice, je za jejím ústím (tedy v místě vzorkovacího otvoru hmotnostního spektrometru) tlak řádu desetin Torru. Vystává ovšem otázka, jaký je vliv trysky na zkoumané elementární procesy. Tryska tvoří přibližně 2% celkové reakční délky a vzhledem k tomu, že skrze ni proudí plazma rychlostí vyšší, než jakou má v proudové trubici, stráví reagující částice v kapiláře méně než 2% celkového reakčního času. Tato skutečnost vede k

tomu, že ve většině případů je možné existenci kapiláry na konci proudové trubice při analýze dat zanedbat (viz též diskusi vlivu difúze v následujících odstavcích).

Nyní si všimněme vlastností některých fyzikálních procesů v plazmatu, jež měly vliv na návrh aparatury HPFA. Pro tento účel zjednodušíme popis procesů v proudové trubici pomocí předpokladu, že v proudové trubici existují pouze dva typy procesů vedoucích k zániku iontů: reakční ztráty a difúzní ztráty. Všimněme si nejprve reakčních ztrát. Ztráty iontů A^+ v binární reakci



jsou popsány rovnicí

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k \cdot [A^+] \cdot [B] \quad (4)$$

kde $[A^+]$ je koncentrace primárního iontu, $[B]$ je koncentrace neutrálního reaktantu, k je rychlostní konstanta dané reakce a t je čas. Pokud se koncentrace $[B]$ v reakci nemění (což je s dostatečnou přesností splněno, pokud platí $[A^+] \ll [B]$), je řešením této rovnice následující výraz charakterizující reakční ztráty:

$$[A^+] = [A^+]_0 \cdot \exp(-k \cdot [B] \cdot t) \quad (5)$$

kde $[A^+]_0$ je počáteční koncentrace primárního iontu (pro $t = 0$).

Z experimentů se "standardními" aparaturami typu FA je známo, že pokud je reakční čas řádově milisekundy (což je splněno při rychlosti nosného plynu kolem 100 ms^{-1} a délce proudové trubice mezi 10 a 100 cm), je možné měřit rychlostní konstanty, ať již binární nebo efektivní, v rozsahu 10^{-12} až $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Měřitelnost rychlostních konstant je však závislá na měřitelnosti samotného iontového signálu, t.j. na jeho intenzitě na konci iontové trubice. Tato intenzita je určena difúzními ztrátami, které jsou charakterizovány členem

$$\frac{[A^+]}{[A^+]_0} = \exp\left(-\frac{D}{A^2} t\right) \quad (6)$$

kde D je koeficient difúze, A je charakteristická délka základního módu difúze a t je difúzní čas. V případě proudové trubice, která je dlouhá ve srovnání se svým vnitřním průměrem, je A úměrné poloměru proudové trubice r (bližší informace lze nalézt např. v pracích [17], [24] nebo [25]). Proto je pro D , A a t možné psát

$$D = D_0 \frac{p_0}{p}, \quad A^2 \sim r^2, \quad t \sim \frac{L}{v_F}$$

kde p je tlak nosného plynu, D_0 je difúzní koeficient při tlaku p_0 , L je délka proudové trubice (vzdálenost mezi zdrojem plazmatu a vstupem detektoru) a v_F je rychlost nosného plynu (zde předpokládáme, že v_F je úměrná průměrné rychlosti plynu, označované jako *bulk velocity*, v_B). Exponent v difúzním členu může být potom zapsán jako

$$\frac{D}{A^2} t \sim \frac{D_0 p_0 L}{p r^2 v_B} \sim \frac{D_0 p_0 L}{Q_B} = C \frac{L}{Q_B} \quad (7)$$

kde $Q_B \sim p r^2 v_B$ je tok nosného plynu a C je konstantní faktor nezávislý na r a p . Difúzní ztráty podél proudové trubice jsou potom charakterizovány členem

$$\frac{[A^+]}{[A^+]_0} = \exp\left(-C \frac{L}{Q_B}\right) \quad (8)$$

tzn., v dané aproximaci jsou určeny pouze tokem Q_B nosného plynu a délkou proudové trubice. Závěr, že při konstantním toku nosného plynu jsou difúzní ztráty nezávislé na průměru proudové trubice, má zásadní význam, neboť tato skutečnost umožňuje použít kapiláry na konci proudové trubice k zaškrcení proudu nosného plynu bez jakéhokoli vlivu na difúzní ztráty.

Nyní si blíže všimneme analýzy dat měřených pomocí HPFA. Nejprve si všimněme měření rychlostních konstant reakcí iontů s molekulami. Takovou reakci lze (v prvním přiblížení) popsat pomocí reakčního schématu (3), závislost koncentrace primárního iontu na koncentraci reaktantu je určena vztahem (5). Pokud tedy měříme závislost $[A^+]$ na $[B]$ při konstantním t , $t = \frac{l_R}{v_p}$, kde l_R je reakční délka (t.j. délka proudové trubice ve FA) a v_p je rychlost pohybu nabitých částic proudovou trubicí, můžeme (pokud tuto měřenou závislost proložíme exponenciálou) určit rychlostní konstantu k studované reakce. Není přitom podstatné, zda měříme skutečně hodnoty $[A^+]$ nebo hodnoty lišící se od $[A^+]$ libovolnou multiplikativní konstantou. To znamená, že plně vyhovující je měření koncentrací $[A^+]$ pomocí hmotnostního spektrometru na konci proudové trubice.

Poněkud jiná situace nastává, pokud chceme měřit rekombinační koeficienty. V prvním přiblížení můžeme rekombinaci popsat jako reakci typu



zde je A^+ primární (kladný) iont, B^- je elektron případně záporný iont a C je neutrální produkt (případně produkty). Pokud uvážíme, že náboj v plazmatu tvoří pouze částice A^+ a B^- a

plazma je kvazineutrální, t.j. $[A^+] = [B^-] = n$, můžeme při zanedbání ostatních procesů vedoucích ke změně koncentrace nabitých částic psát

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 \quad (10)$$

kde α je rekombinační koeficient. Řešením této rovnice je známý hyperbolický rekombinační zákon

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n_0} + \alpha (t - t_0) \quad (11)$$

kde n_0 je koncentrace nabitých částic v čase t_0 . Časová závislost výrazu $1/n$ je tedy lineární se směrnicí rovnou rekombinačnímu koeficientu. Z toho vyplývá, že k určení rekombinačního koeficientu je nutné měřit koncentrace nabitých částic v závislosti na čase (t.j., v případě FA na různých místech proudové trubice). Navíc je (vzhledem k tvaru výrazu (11)) třeba určovat skutečné (absolutní) hodnoty koncentrace, nestačí pouze hodnoty relativní, jak tomu bylo v případě reakcí iontů s molekulami. V aparaturách typu FALP se k určování absolutní hodnoty koncentrace podél proudové trubice používá Langmuirova sonda. Použití této sondy není ovšem zdaleka tak přímočaré, jako použití hmotnostního spektrometru. Proto je určování absolutní hodnoty koncentrace věnována zvláštní kapitola.

2.3 Metody určování koncentrace plazmatu v HPFA

Již bylo uvedeno, že v aparaturách typu FALP se k určování absolutní hodnoty koncentrace nabitých částic používá Langmuirova sonda (LS). LS je k diagnostice plazmatu používána již mnoho desetiletí. Její popularita je dána především jednoduchostí realizace - sonda je obvykle realizována jako tenký drátek ponořený do plazmatu. Z voltampérové charakteristiky takové sondy (této V-A charakteristice se říká "sondová charakteristika") je potom možné vyhodnotit řadu parametrů plazmatu, včetně koncentrace nabitých částic. Aby ovšem bylo takové vyhodnocení možné provést, je zapotřebí teorie svazující tvar charakteristiky s parametry plazmatu. První taková teorie pochází od Langmuira [26], [27] a postupem času na ní navázala řada dalších, viz např. práci [28], která obsahuje souhrn znalostí o LS dostupných v době jejího vydání. Z teoretického hlediska může válcová LS pracovat v mnoha režimech, přičemž tyto režimy jsou rozlišeny vzájemnými poměry střední volné dráhy jednotlivých druhů nabitých částic, Debyeovy stínící vzdálenosti a poloměru sondy. Koncentraci nabitých částic lze přitom ze sondové charakteristiky určit řadou způsobů (viz např. [28], [29]), v aparaturách FALP však bylo využíváno především určování

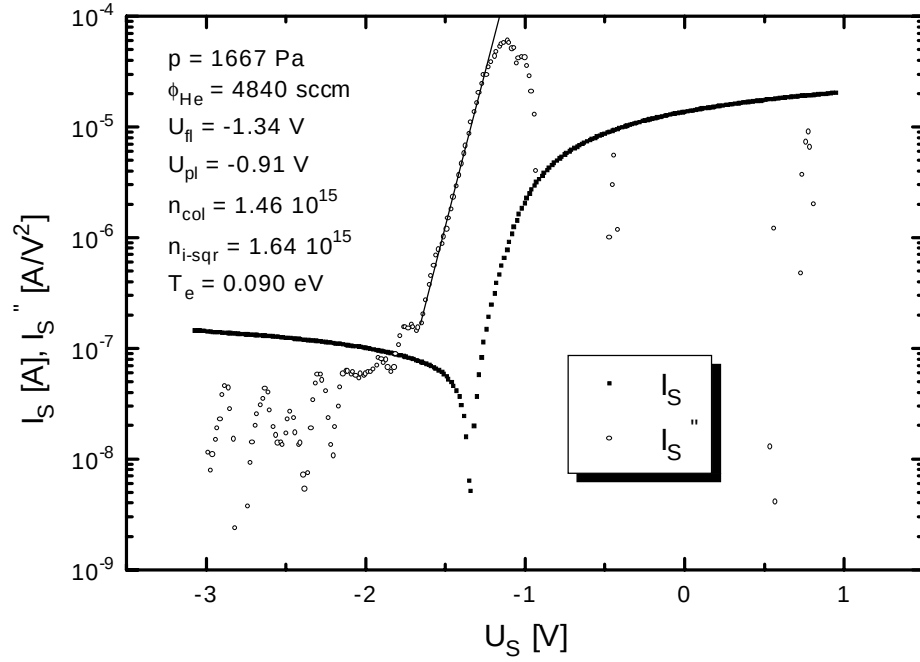
koncentrace z nasycených proudů [11], [30], [31], [32] takzvanou metodou "*i-square*". Podle původní Langmuirovy teorie [27] (a v souladu s výsledkem získaným pro příslušné podmínky pomocí přesnější teorie Laframboise [33]) lze nasycený proud nabitých částic (ať už kladných nebo záporných iontů nebo elektronů) $i_{+,-}$ přibližně vyjádřit jako

$$i_{+,-}^2 = \left(\frac{2A^2 n_{+,-}^2 q_{+,-}^2}{\pi^2 m_{+,-}} \right) (e U_s + k T_{+,-}) \quad (12)$$

kde A je plocha sondy, $n_{+,-}$ je koncentrace daného typu nabitých částic, $m_{+,-}$ jejich hmotnost, $T_{+,-}$ jejich teplota, $q_{+,-}$ jejich náboj, U_s je potenciálový rozdíl mezi sondou a plazmatem, e je elementární náboj a k Boltzmannova konstanta. Koncentraci lze potom následně určit ze sklonu napěťové závislosti druhé mocniny nasyceného proudu

$$n_{+,-} = \sqrt{\frac{\pi^2 m_{+,-}}{2A^2 q_{+,-}^3} S_{+,-}} \quad (13)$$

kde $S_{+,-}$ je směrnice závislosti $i_{+,-}^2$ na U_s . Již v roce 1973 však Smith a Plumb [6] upozornili na rozpor mezi koncentracemi určenými z nasyceného elektronového a nasyceného iontového proudu, získanými použitím vzorců (12) a (13). V [6] bylo navrženo, že za správnou hodnotu koncentrace je třeba považovat hodnotu získanou z nasyceného elektronového proudu. Rozpor mezi hodnotami určenými z elektronového a iontového nasyceného proudu byl později vysvětlen jako vliv srážek iontů s neutrálními částicemi v oblasti prostorového náboje v okolí sondy [34], [35]. Teorie, které berou srážky iontů v okolí sondy do úvahy (takzvané "srážkové teorie") byly postupně rozvíjeny [34], [36], [37], nicméně díky své relativní složitosti (ve srovnání s metodou "*i-square*") nejsou dosud ve větší míře využívány. Kromě složitosti výpočtu koncentrace s využitím těchto teorií (je zapotřebí využívat poměrně komplikované algoritmy, viz [38]) mluví ve prospěch "*i-square*" i to, že na rozdíl od jiných metod nevyžaduje znalost teploty elektronů (elektronový plyn přitom často není v rovnováze s plynem neutrálním, takže elektronovou teplotu je třeba skutečně měřit) ani přesnou hodnotu potenciálu plazmatu a takto určená koncentrace tedy není ovlivněna chybou v určení těchto parametrů. Zmíněné srážkové teorie navíc vyžadují znalost iontové složky plazmatu - tu je přitom často obtížné přesně identifikovat i v aparaturách vybavených hmotnostním spektrometrem [39]. Navíc v obvyklých podmínkách FA, t.j. při tlacích pod 1 Torr, je možné koncentraci bez problémů určovat metodou "*i-square*" z elektronového proudu, viz porovnávací studie [29], [31], [40] a též práci [32]. Proto se v drtivé většině ve FA používala právě tato metoda, zatímco metody využívající srážkové teorie spíše výjimečně (např. [41]).



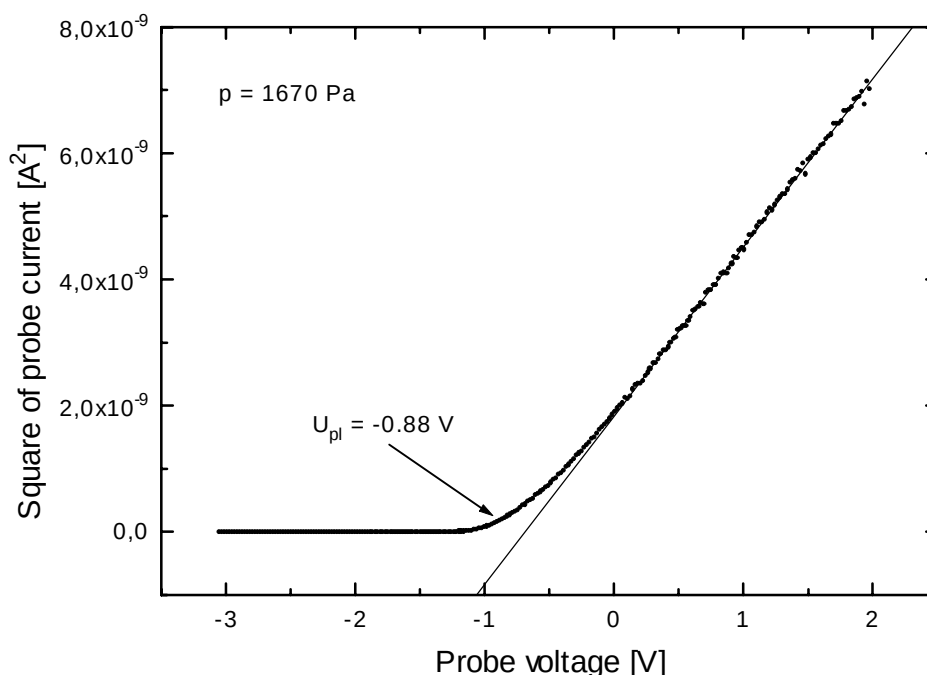
Obr. 6: Typická sondová charakteristika (I_s) a její druhé derivace (I_s''), naměřená na aparatuře HPFA. Vyneseny jsou absolutní hodnoty I_s a I_s'' v semilog. škále, jak je to při vyhodnocování sondových měření obvyklé. p značí tlak nosného plynu (He), ϕ_{He} je jeho tok. U_{fl} značí hodnotu plovoucího potenciálu, U_{pl} hodnotu potenciálu plazmatu (určenou z průchodu druhé derivace nulou), n_{col} je hodnota koncentrace určená z charakteristiky metodou popsanou v [37], n_{i-sqr} je hodnota koncentrace určená metodou "i-square" z nasyceného elektronového proudu, T_e je teplota elektronů získaná proložením lineární (v daném měřítku) oblasti druhé derivace (proložení je vyznačeno plnou čarou). Při měření byla použita válcová sonda o průměru 14 μm a délce 7 mm.

V aparatuře HPFA je situace složitější - tlakový rozsah převyšuje rozsahy běžných FA o více než jeden řád. V takových podmínkách již nelze zanedbávat ani srážky elektronů ve vrstvě prostorového náboje. Je tedy třeba hledat vhodnou metodu určování absolutní hodnoty koncentrace v daných podmínkách ať už pomocí Langmuirovy sondy nebo jiným způsobem.

S ohledem na použitelnost při středních tlacích se zpočátku jevila velmi nadějně metoda RF sondy, kterou vyvinul Johnsen [42] a která byla s úspěchem používána právě k určování rekombinačních koeficientů při vysokých, přibližně atmosférických, tlacích [43], [44], [45]. Tato metoda v principu spočívá v měření stejnosměrné vodivosti plazmatu, σ , která je (s přihlédnutím k malé pohyblivosti iontů vůči elektronům) definována jako

$$\sigma = e n_e \mu_e \quad (14)$$

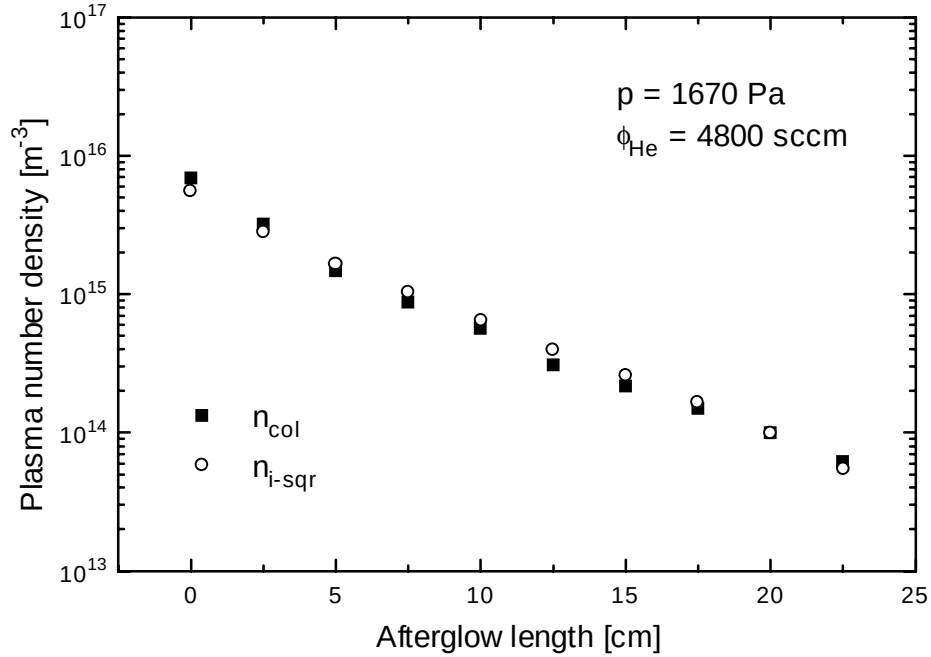
kde n_e je koncentrace elektronů, μ_e je jejich pohyblivost v daném nosném plynu a e je elementární náboj. Hodnoty pohyblivosti jsou tabelovány, stačí tedy pouze změřit vodivost a z ní přímo určit koncentraci. Přímé měření vodivosti plazmatu (např. měřením "odporu" mezi dvěma elektrodami ponořenými do plazmatu) však není možné vzhledem k vlivu



Obr. 7: Závislost druhé mocniny sondového proudu na sondovém napětí, naměřená v aparatuře HPFA. Délka sondy 7 mm, průměr sondy 14 μm , tlak 1670 Pa, čisté He. Plná čára odpovídá funkci získané proložením nasyceného elektronového proudu (její sklon je úměrný koncentraci).

stěnových vrstev. Tyto stěnové vrstvy je zapotřebí nějakým způsobem "přemostit", v práci [42] je k tomuto "přemostění" použito posuvného proudu v plazmatu. V případě, že použité frekvence "sondovacího" signálu leží dostatečně nízko pod plazmovou frekvencí a současně jsou dostatečně vysoké, aby posuvný proud sondou byl vždy mnohem větší, než proud vodivý, je možné přímo měřit vodivý proud plazmatem a z něho určovat koncentraci (podrobnosti lze nalézt v [42]).

Tato metoda byla mnohokrát s úspěchem použita pro měření rekombinačních koeficientů, a to nejen elektron-iontové [44], [45], ale i iont-iontové rekombinace [43]. Hlavním omezujícím faktorem pro využití této metody v aparatuře HPFA je podmínka, že velikost vodivého proudu plazmatem vůči proudu posuvnému je zanedbatelná. Tato podmínka je dobře splnitelná i v elektron-iontovém plazmatu při tlacích kolem 1 atm, s klesajícím tlakem je však čím dál obtížnější ji splnit. To je dáno tlakovou závislostí pohyblivosti, v jejímž důsledku se velikost vodivého proudu plazmatem mění jako $1/p$. Z předběžných experimentů, které porovnávaly hodnotu (zatím relativní) koncentrace určené RF sondou v HPFA s hodnotami koncentrace určenými s využitím "srážkových teorií" z charakteristiky Langmuirovy sondy a jejichž výsledky jsou shrnuty v práci [46] však vyplývá,



Obr. 8: Závislost koncentrace plazmatu na vzdálenosti od výboje naměřená v aparatuře HPFA. Hodnoty n_{col} byly určeny podle práce [37], hodnoty n_{i-sqr} byly určeny metodou "i-square". Měření bylo prováděno v čistém He, iontovou složku plazmatu tvořily ionty He_2^+ a rozdělovací funkce energie volných elektronů určená z druhé derivace sondových charakteristik měla Maxwelllovský tvar.

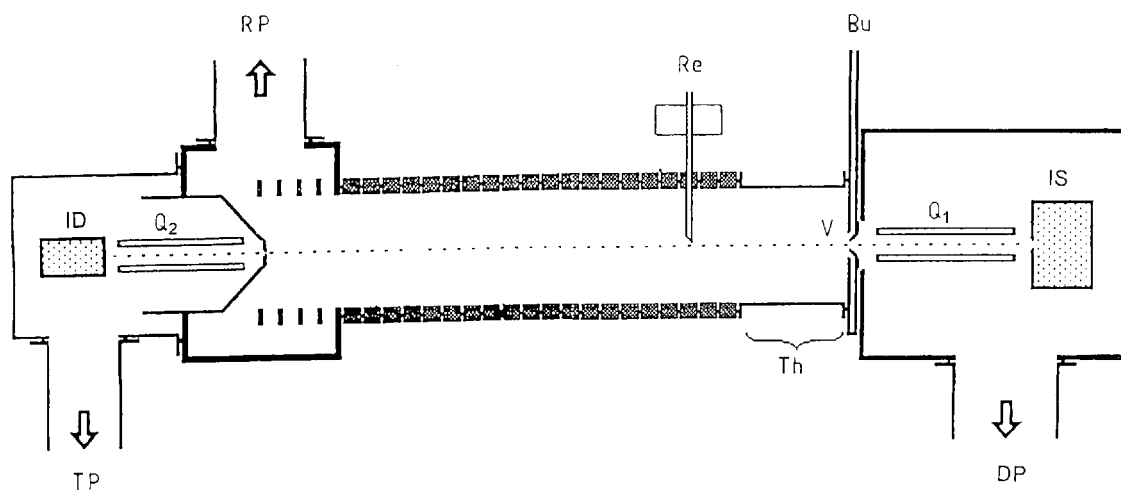
že i při nižších tlacích je RF sonda použitelným diagnostickým nástrojem, který by mohl nalézt uplatnění zvláště při studiu iont-iontového plazmatu.

Nicméně se RF sonda neprokázala být snadno a obecně aplikovatelnou metodou v podmínkách HPFA. Proto byl prováděn rovněž rozbor možností, jak v podmínkách HPFA určovat koncentraci nabitých částic (a další parametry plazmatu) pomocí LS. Na obr. 6 je příklad sondové charakteristiky naměřené v čistém He na aparatuře HPFA. Vzhledem k (z hlediska sondových měření) vysokému pracovnímu tlaku aparatury HPFA nejsou splněny předpoklady, za nichž platí velká část již zmíněných teorií běžně využívaných při vyhodnocování sondových charakteristik v aparaturách FALP. K vyhodnocování charakteristik naměřených na HPFA je tedy třeba přistupovat velmi obezřetně. Nejsnazší je určení plovoucího potenciálu U_{fb} který může být snadno určen z místa průchodu sondové charakteristiky nulou. Dalším krokem při vyhodnocování sondových charakteristik je určení druhé derivace sondového proudu. Z průchodu druhé derivace nulou lze určit potenciál plazmatu U_{pb} při splnění jistých podmínek (viz [47]) i v případě sondy pracující ve srážkovém režimu, tedy i v podmínkách HPFA. V bezesrážkových podmínkách je druhá derivace (v oblasti sondových napětí menších, než U_{pl}) navíc úměrná energetické rozdělovací funkci

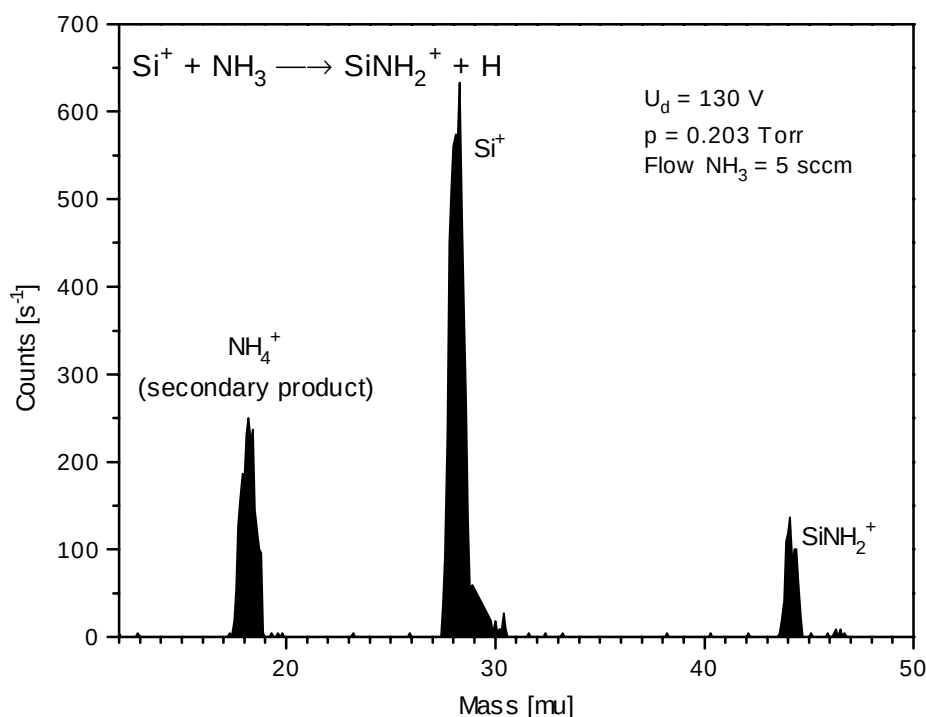
volných elektronů v plazmatu. V obr. 6 je druhá derivace vynesena, její tvar je přitom v souladu s tvarem očekávanému v bezsrážkovém případě. Linearita v oblasti vyznačené plnou čarou je indikátorem Maxwelllovské rozdělovací funkce, proložením této oblasti lze získat teplotu elektronového plynu, T_e .

Samostatnou kapitolu představuje určení koncentrace. Správnost různých metod určování koncentrace z V-A charakteristiky LS byla již mnohokrát ověřována porovnáváním s jinými, nezávislými metodami, viz např. [29], [48]. V práci [31] je podrobně diskutováno použití LS přímo v podmínkách FALP. Mnohaleté zkušenosti s použitím LS v aparatuře FALP jsou shrnuty v [32]. Ve všech těchto pracech je pro určování koncentrace plazmatu doporučována metoda "*i-square*" z nasyceného elektronového proudu. Hodnota získaná touto metodou je v obr. 6 označena jako n_{i-sqr} . Již zde ale bylo zmíněno, že tato metoda není v podmínkách HPFA bez bližšího zkoumání přímo použitelná. Naštěstí jsou k dispozici i tzv. srážkové teorie iontového proudu, z nichž nejpokročilejší je popsána v práci [37]. Hodnota získaná touto metodou je v obr. 6 označena jako n_{col} .

Na aparatuře HPFA byly prováděny experimenty, jejichž cílem bylo najít vhodnou metodu umožňující rutinní určování koncentrace plazmatu. Tyto experimenty přinesly některé zajímavé výsledky. Ukázalo se totiž, že druhá mocnina nasyceného elektronového proudu si zachovává lineární tvar i při tlacích přes 10 Torr (viz obr. 7), což je v rozporu s očekávaným srážkovým režimem sondy, v němž je očekávána lineární závislost nasyceného proudu na sondovém napětí (viz např. [49]). Ještě zajímavější je velmi dobrá shoda hodnot koncentrace určených "bezsrážkovou" metodou "*i-square*" a "srážkovou" metodou [37], viz obr. 8 (všechny koncentrace vynesené v obr. 8 byly určeny pomocí postupu popsaného v [38]). Aby však bylo možné učinit obecnější závěry o použitelnosti metody "*i-square*" při vyhodnocování sondových charakteristik získaných na aparatuře HPFA, je zapotřebí provést ještě další měření při různých tlacích, různém složení plazmatu apod.



Obr. 9: Aparatura SIFDT (Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck). Bližší popis je uveden v textu.

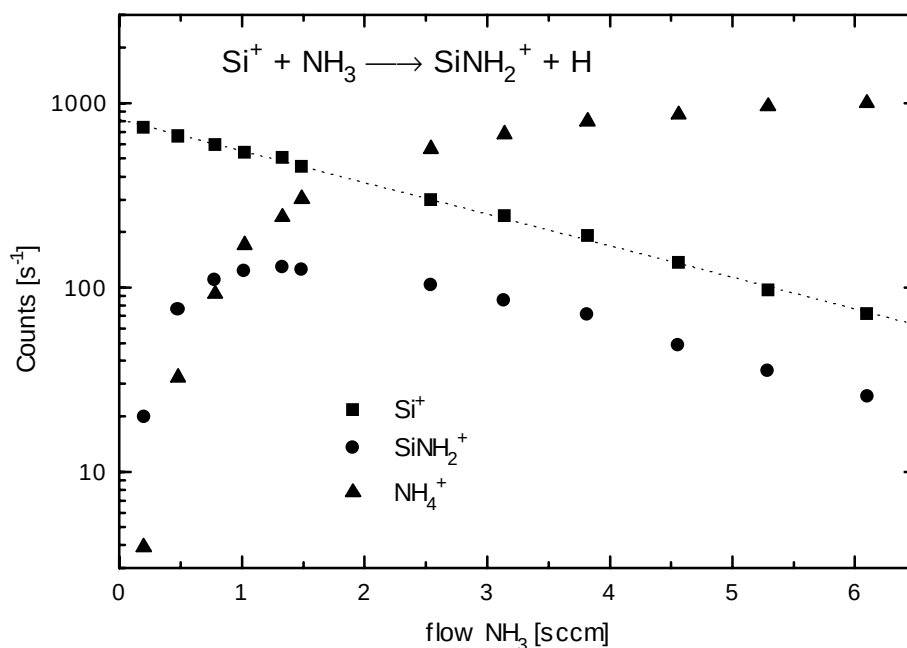


Obr. 10: Příklad hmotnostního spektra naměřeného na aparatuře SIFDT pro reakci iontu $\text{Si}^+(\text{^2P})$ s NH_3 . U_d značí hodnotu driftového napětí, p je tlak pracovního plynu (He).

2.4 Stručný popis techniky SIFDT

Jednou z nevýhod experimentů v dohasínajícím plazmatu je skutečnost, že je obtížné zkoumat reakce iontů, které reagují se svým "mateřským" plynem. Např. iont CH^+ reaguje s molekulou CH_4 a podobný problém nastává pro řadu dalších iontů. Za účelem překonání těchto obtíží byla vyvinuta technika SIFT (*selected ion flow tube*), viz práci [50]. V aparaturách SIFT jsou ionty produkovány v odděleném iontovém zdroji. Iont s požadovaným poměrem hmotnosti a náboje je potom vstříknut do proudové trubice, v níž proudí nosný plyn, a do níž je na vhodném místě připouštěn reaktant. Na konci jsou signály primárního iontu a ionizovaných produktů monitorovány pomocí dalšího hmotnostního spektrometru.

Nevýhodou tohoto uspořádání je omezený rozsah srážkových energií dosažitelných v experimentu (maximální teplotní rozsah je 80 až 800 K), neumožňující měření energetických závislostí rychlostních konstant elementárních procesů. Dalším zdokonalením v potřebném směru je technika SIFDT (*selected ion flow drift tube*). Na obrázku 9 je schéma aparatury SIFDT pracující na Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck, na níž byly prováděny experimenty popsané v kapitole 4.



Obr. 11: Příklad rozpadové křivky naměřené na aparatuře SIFDT pro reakci $\text{Si}^+(\text{2P})$ s NH_3 . Ze sklonu závislosti koncentrace primárního iontu (symbol ■) na toku reaktantu se proložením (tečkovaná čára) určuje rychlostní konstanta reakce při dané energii.

Ionty jsou v aparatuře SIFDT produkovány srážkami částic "rodičovského" neutrálního plynu s elektrony v iontovém zdroji (IS). Vyprodukované ionty jsou poté elektrickým polem vtaženy do kvadrupólového hmotnostního filtru (Q1), kterým procházejí pouze ionty s žadáním poměrem náboje a hmotnosti. Ty jsou potom pomocí Venturiho trysky (VI) vstříknuty do proudové trubice, kde nejprve procházejí oblastí s nízkým elektrickým polem (Th) a dostávají se tak do termodynamické rovnováhy s nosným plynem. Následně ionty vstupují do oblasti, v níž je konstantní podélné elektrické pole E . Změnou tohoto pole lze měnit vzájemnou kinetickou energii srážejících se částic. Primární ionty i ionizované produkty reakcí jsou potom monitorovány pomocí hmotnostního spektrometru Q2. Proud nosného plynu je čerpán Rootsovou vývěvou, "horní" hmotnostní filtr difúzní vývěvou (DP) a "dolní" hmotnostní filtr turbomolekulární vývěvou (TP).

Aparatura SIFDT je vhodná nejen ke studiu reakcí iontů s molekulami (viz např. [51], [52]), ale také například ke studiu srážkami indukované disociace (CID, viz např. [53], [54]), přesnou analýzu plynů (např. pro lékařské aplikace, viz [55]) atd.

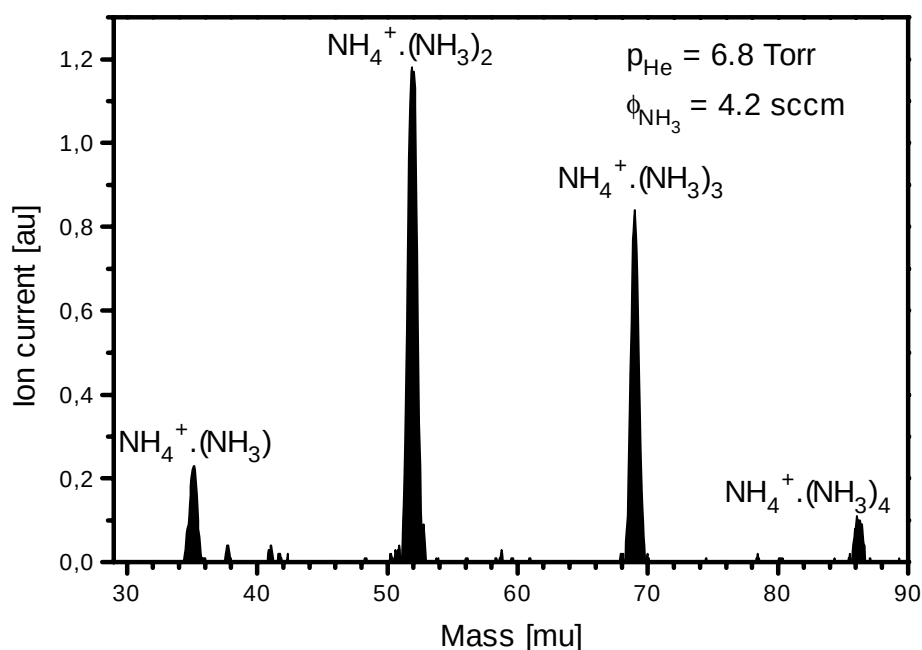
Postup při určování rychlostních konstant reakcí iontů a molekul je analogický k postupu popsanému v kapitole 2.2 pro FA. Je měřena závislost relativní koncentrace primárního iontu na koncentraci reaktantu (která je úměrná toku reaktantu měřenému

průtokoměrem) a fitováním těchto závislostí exponenciálními funkcemi jsou určovány rychlostní konstanty, viz obrázky 10 a 11, podrobně jsou metody analýzy dat (určování rychlostních konstant a rozdělení produktů) v experimentech daného typu popsány v [56] a [57].

3 Studium asociačních reakcí v HPFA

3.1 Úvod

Aparatura HPFA je světově unikátním zařízením a proto je pochopitelné, že po jejím postavení bylo zapotřebí ověřit její použitelnost a určit její základní parametry. Jedno z možných využití aparatury HPFA přitom představuje studium trojčásticových asociačních reakcí produkujících ionizované klastry. K "testu" aparatury byla proto vybrána reakce, v níž jako reaktant vystupují molekuly NH_3 a jejímiž konečnými produkty jsou ionizované klastry



Obr. 12: Typické hmotnostní spektrum naměřené při tlaku helia $p = 6.8$ Torr (odpovídající tok He byl $\phi_{\text{He}} = 4200$ sccm)

$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$. Tato reakce byla studována již dříve pomocí řady experimentálních technik, jako jsou vysokotlakové hmotnostní spektrometry [58], [59], *flowing afterglow* [60] apod., seznam výsledků získaných různými metodami lze nalézt v práci [61]. V těchto experimentech byly určovány rovnovážné rychlostní konstanty a změny termodynamických veličin v reakci, konkrétně změny standardního¹ Gibbsova potenciálu (ΔG°), standardní entalpie (ΔH°) a standardní entropie (ΔS°).

¹ Přívlasek "standardní" značí v této souvislosti standardní stav (v případě změn veličin standardní počáteční i koncový stav). Standardní stav dané látky je definován jako její čistá forma při tlaku 10^5 Pa. Podrobné vysvětlení pojmu "standardní stav" a přesné definice standardních termodynamických veličin lze nalézt v kapitole 2 knihy [62].

Asociační reakci v termodynamické rovnováze můžeme popsat jako



kde k_f je rychlostní konstanta tvorby asociačního produktu AB^+ a k_r je rychlostní konstanta disociace tohoto komplexu zpět na reaktanty. Taková reakce je při dané teplotě T charakterizována rovnovážnou rychlostní konstantou K_C , která je definována následujícím způsobem:

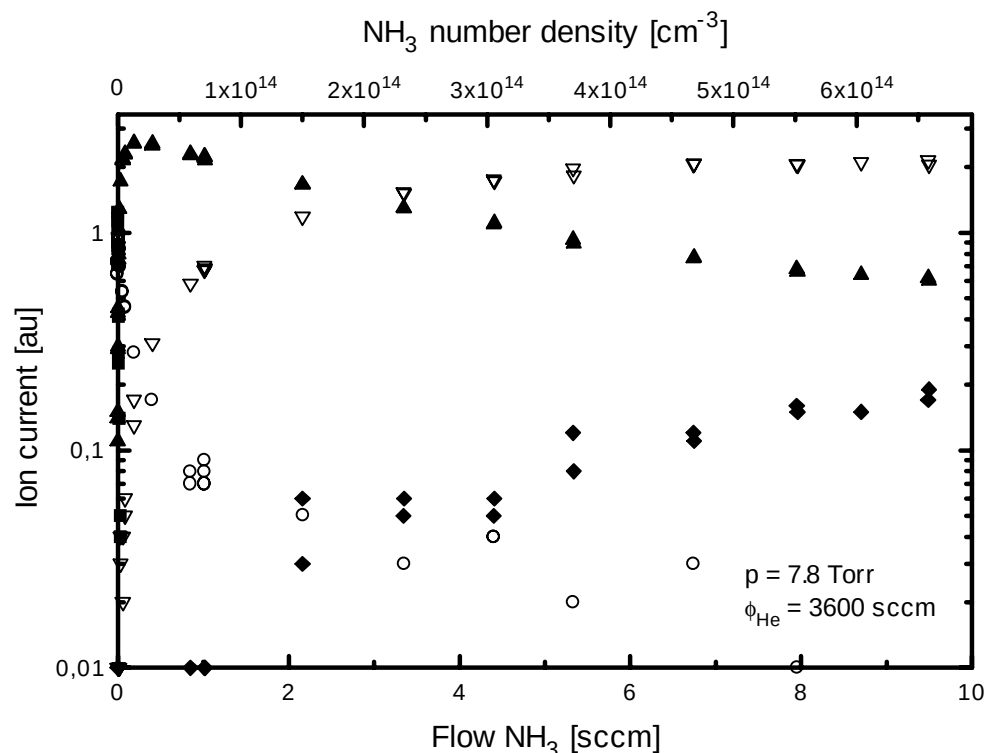
$$K_C = \frac{[AB^+]}{[A^+][B]} \quad (16)$$

$[A^+]$, $[B]$ a $[AB^+]$ jsou příslušné koncentrace. Za povšimnutí stojí fakt, že pro určení K_C je postačující měření relativních koncentrací iontů. Podobnou definici je možné napsat s využitím parciálních tlaků

$$K_p = \frac{p_{AB^+}}{p_{A^+} p_B} \quad (17)$$

kde p_{AB^+} , p_{A^+} a p_B jsou příslušné parciální tlaky (další podrobnosti je možné nalézt v práci [63]). V případě asociační reakce (15) jsou obě rovnovážné konstanty svázány vztahem

$$K_p = K_C \cdot RT \frac{c_0}{p_0} \quad (18)$$



Obr. 13: Relativní koncentrace iontů $NH_4^+.(NH_3)_n$, $n=0-4$, v závislosti na toku čpavku při tlaku He 7.8 Torr (odpovídající $[He]=2.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Různé ionty jsou označeny různými symboly: ■ NH_4^+ , ○ $NH_4^+.(NH_3)$, ▲ $NH_4^+.(NH_3)_2$, ▽ $NH_4^+.(NH_3)_3$, ◆ $NH_4^+.(NH_3)_4$

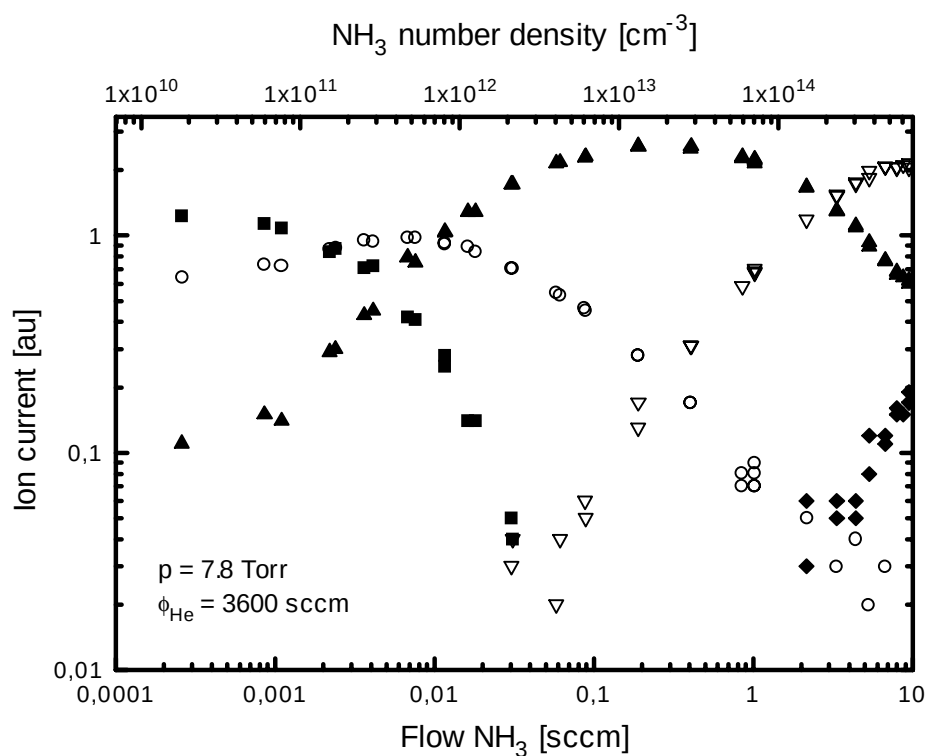
kde konstanty c_0 a p_0 jsou dány použitými jednotkami, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota. Z reakční kinetiky reakce (15) v rovnováze plyne

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} \quad (19)$$

Základní termodynamika přitom vede ke vztahu (viz např. práci [63])

$$RT \ln K_p = -\Delta G_p^0 = -\Delta H_p^0 + T\Delta S_p^0 \quad (20)$$

kde ΔG_p^0 , ΔH_p^0 a ΔS_p^0 jsou změny standardní volné energie, standardní entalpie a standardní entropie v reakci, dolní index p znamená konstantní tlak.



Obr. 14: Relativní koncentrace iontů $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$, $n=0-4$, v závislosti na toku čpavku. Logaritmická škála pro tok NH_3 je použita ke zvýraznění zastoupení jednotlivých iontů při velmi malých koncentracích NH_3 , které není dostatečně zřejmé z obr. 13. Data na tomto obrázku jsou identická s daty na obr. 13, stejné jsou i symboly označující jednotlivé ionty.

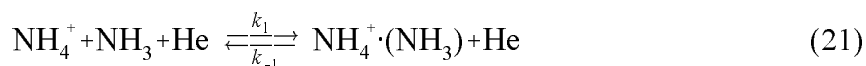
Rovnice (20) má zásadní význam v chemické termodynamice, neboť svazuje (uvážíme-li i vztahy (16), (17) a (19)) termodynamické veličiny ΔG_p^0 , ΔH_p^0 , ΔS_p^0 s rychlostními konstantami k_f a k_r a rovnovážnými konstantami K_p a K_c a s rovnovážnými koncentracemi (resp. parciálními tlaky) částic účastnících se v reakci.

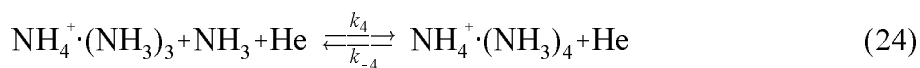
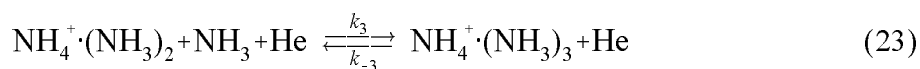
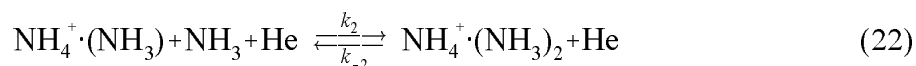
3.2 Výsledky a diskuse

Abychom mohli odhadnout reakční čas potřebný k "dokončení" binárních a trojčasticových reakcí v tomto experimentu, budeme uvažovat rychlou binární reakci s rychlostní konstantou $k_B = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a trojčasticovou reakci s rychlostní konstantou $k_T = 1 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Uvažovaný tok helia je $\phi_{\text{He}} = 2000 \text{ sccm}$, tok reaktantu je $\phi_B = 0.2 \text{ sccm}$ a tlak He je $p = 10 \text{ Torr}$, z čehož plyne, že odpovídající parciální tlak reaktantu je 0.001 Torr . Časové změny koncentrace vlivem reakčních ztrát jsou popsány exponenciální funkcí, což umožňuje zavedení pojmu "časová konstanta reakce". Časová konstanta, τ_B , pro zde uvažovanou binární reakci je $\tau_B = 1/(k_B[B]) \doteq 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, což při rychlosti proudění 60 ms^{-1} odpovídá přibližně 0.2 cm reakční délky. Časová konstanta uvažované trojčasticové reakce je $\tau_T = 1/(k_T[B][\text{He}]) \doteq 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ a odpovídající reakční délka je 0.05 cm . Odhadnuté časové konstanty charakterizují čas vyžadovaný systémem k dosažení rovnovážného stavu. Protože odpovídající typické reakční délky jsou řádu desetin centimetru, je důvodné předpokládat, že ionty, čpavek i helium jsou v rovnováze již ve vzdálenosti několika centimetrů od místa, kde je do systému přidáván čpavek. Tento závěr byl potvrzen rovněž pomocí počítačového modelu vývoje koncentrace podél proudové trubice, v němž byly použity známé rychlostní konstanty procesů, které byly v systému očekávány.

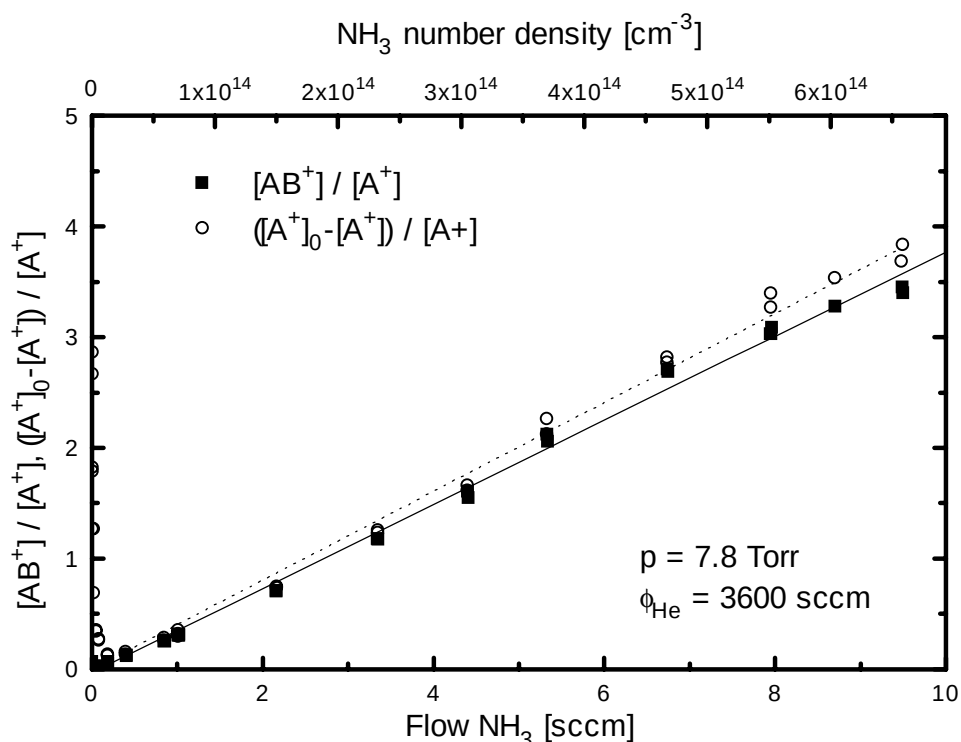
Zdá se být velmi pravděpodobné, že v našem experimentu je relaxační délka (čas) nutná k dosažení rovnováhy dána rychlostí mísení reakčního plynu s He po vpuštění čpavku. Tato "délka mísení" je obvykle srovnatelná s průměrem proudové trubice [24] a její vliv na určenou rychlostní konstantu je uvažován jako "koncová korekce". Dokonce i v případě, že by reakce uvažované v odhadu relaxační délky (resp. času) byly 100 krát pomalejší ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro binární a $10^{-28} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ pro trojčasticové procesy), proudová trubice je stále dost dlouhá na to, aby na jejím konci byl studovaný systém velmi blízko termodynamické rovnováhy. Na druhou stranu, čas strávený ionizovanými klastry v nízkotlaké oblasti je příliš krátký na významnou změnu poměru koncentrací iontů přicházejících z proudové trubice.

Na obrázku 12 je typické hmotnostní spektrum získané v situaci, kdy je NH_3 přidáván jako reaktant do proudové trubice. Ve srážkách molekul čpavku s ionty (He^+ , He_2^+) a metastabilními atomy (He^*) přicházejícími z výboje dochází k tvorbě iontů NH_3^+ případně jejich fragmentů, které v dalších reakcích s neutrálním NH_3 vytvářejí NH_4^+ . Dominantními procesy v reakční oblasti proudové trubice jsou reakce



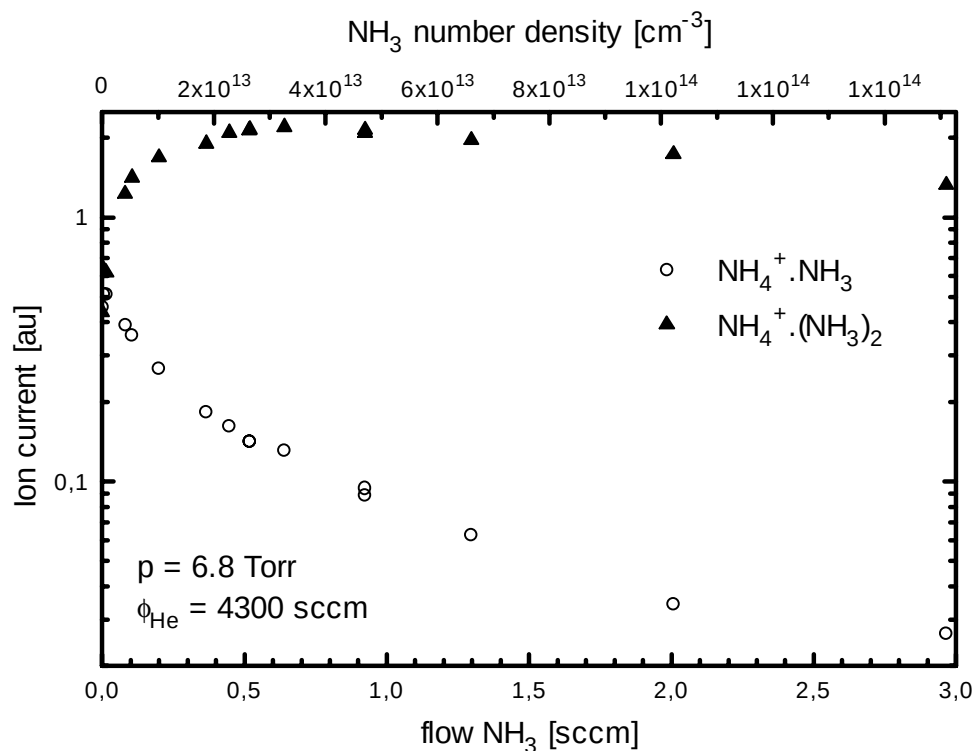


V rovnováze závisí relativní koncentrace jednotlivých iontů na tlaku NH_3 (t.j., na toku NH_3) a na teplotě (ta byla v popisovaném experimentu rovna 298 K). Typický graf relativního



Obr. 15: Graf závislosti poměrů $[\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_3] / [\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_2]$ (O) a $([\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_2]_0 - [\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_2]) / [\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_2]$ (■) na $[\text{NH}_3]$ (resp. NH_3), z níž byla určována rovnovážná konstanta reakce (23). Data použitá v tomto grafu jsou identická s daty na obrázcích 13 a 14. Přímky reprezentují funkce získané proložením naměřených dat. Data pro velmi nízké toky NH_3 (prázdné symboly) nebyla při fitování použita (viz text).

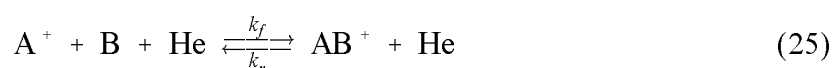
zastoupení iontů na konci proudové trubice (přesněji na vstupu hmotnostního spektrometru) v závislosti na toku NH_3 (a současně na koncentraci NH_3) je na obr. 13. Vývoj týchž dat pro malé toky NH_3 je lépe zřetelný z log-log grafu na obr. 14. Chyba měření toku NH_3 (byla použita směs 8% NH_3 v He) je maximálně 0.005 sccm. Pod hodnotou toku 0.005 sccm jsou závislosti pouze kvalitativního charakteru a jsou vyneseny pouze za účelem ukázat, jak dochází ke konverzi iontů NH_4^+ na $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)$.



Obr. 16: Realativní koncentrace iontů $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)$ (O) a $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_2$ (▲) v závislosti na toku NH_3 (resp. $[\text{NH}_3]$) při tlaku $p=6.8$ Torr a toku He $\phi_{\text{He}}=4300$ sccm.

Sledované ionty měly hmotnosti v rozmezí 18 až 86 hmotnostních jednotek. Pozorovaná hmotová diskriminace mezi těmito dvěma hmotnostmi nepřevyšuje faktor 2.5 a mezi ionty lišícími se pouze jednou molekulou NH_3 je tato diskriminace ještě menší (viz obrázky 13 a 14).

Nyní uvažujme reakci



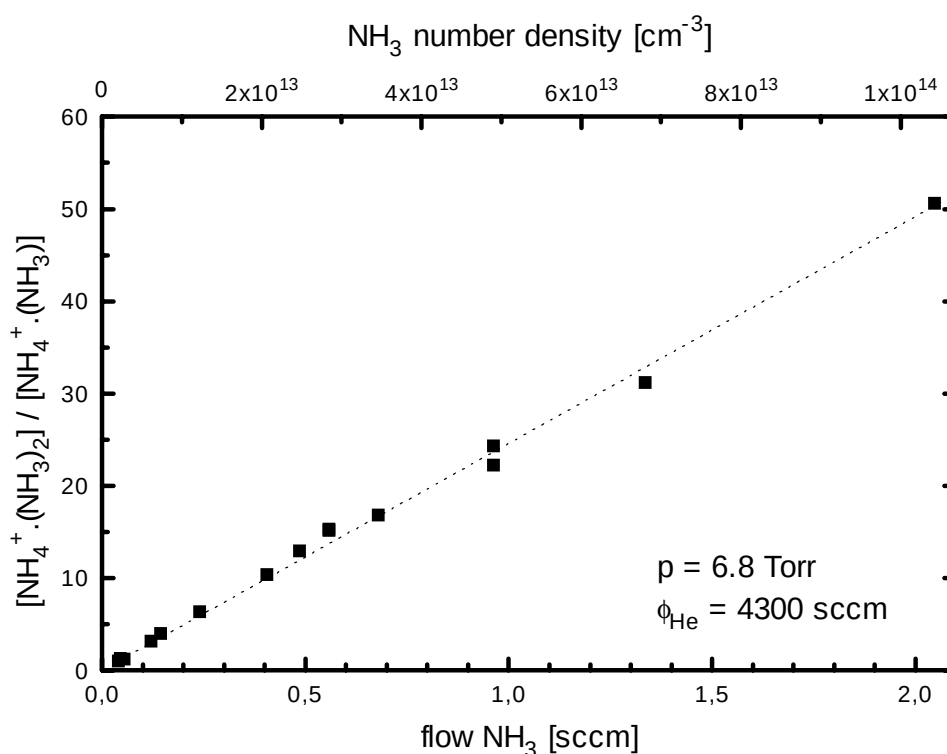
Změna $[\text{A}^+]$ v této reakci je

$$\frac{d[\text{A}^+]}{dt} = -k_f[\text{A}^+][\text{B}][\text{He}] + k_r[\text{AB}^+][\text{He}] \quad (26)$$

Tato rovnice přitom neobsahuje člen odpovídající ztrátám vlivem difúze na stěny proudové trubice. Tento člen je možné vyloučit z dalších úvah za předpokladu, že difúzní koeficienty různých iontů přítomných v proudové trubici jsou srovnatelně velké a že difúze iontů je nezávislá na koncentraci reaktantu (NH_3). Druhý z těchto předpokladů je obvyklý ve velké většině experimentů využívajících proudové trubice a podle našich odhadů je tento předpoklad platný i v popisovaném experimentu. Důvodem je především vysoký pracovní tlak He v HPFA, který umožňuje dosáhnout vysoké absolutní hodnoty koncentrace NH_3 při její relativně malé hodnotě vzhledem ke koncentraci He.

V podobných experimentálních podmínkách ale jinak nezávisle byla měřena koncentrace elektronů v proudové trubici pomocí Langmuirovy sondy. Z tohoto měření vyplynul závěr, že vliv rekombinace v reakční oblasti proudové trubice na celkové ztráty iontů může být zanedbán. Proto rovnice (26) neobsahuje rekombinační člen.

Rovnici (26) je možné řešit. Uvažujeme-li pouze reakční ztráty (viz předchozí odstavce) a pokud je počáteční koncentrace (při $t=0$ a $[B]=0$) iontů A^+ rovna $[A^+]_0$ a ionty AB^+ nejsou přítomny na začátku reakční oblasti (při $t=0$), potom platí ve všech časech t že



Obr. 17: Graf poměru $[NH_4^+(NH_3)_2]/[NH_4^+(NH_3)]$ v závislosti na toku NH_3 (resp. $[NH_3]$). Data použitá v tomto grafu byla vypočtena z dat vynesných na obr. 16. Ze sklonu závislosti (tečkovaná čára) byla vypočtena rovnovážná konstanta ${}_2K_c$ příslušná reakci (22).

$[A^+] + [AB^+] = [A^+]_0$. Pokud je navíc $[A^+]_0 \ll [B]$, je řešení rovnice (26) následující:

$$[A^+]_{t,[B]} = [A^+]_0 \frac{1 + K_c[B] e^{-(k_r + k_f[B])[He]t}}{1 + K_c[B]} \quad (27)$$

Měřením relativní koncentrace $[A^+]$ jako funkce t pro různá $[B]$ je možné určit k_f a k_r .

Exponenciální člen na pravé straně vztahu (27) popisuje "náběh" systému k termodynamické rovnováze. Pro mnoho asociačních reakcí bylo k_f měřeno pomocí sledování $[A^+]$ jako funkce $[B]$ při konstantním t (viz např. [64] nebo klasickou práci [65]). Pokud jsou t a $[B]$ dostatečně velké (což je v popisovaném experimentu splněno), je exponenciální člen ve vztahu (27) malý, což znamená, že časová závislost $[A^+]$ zanikne a tak dojde k ustavení

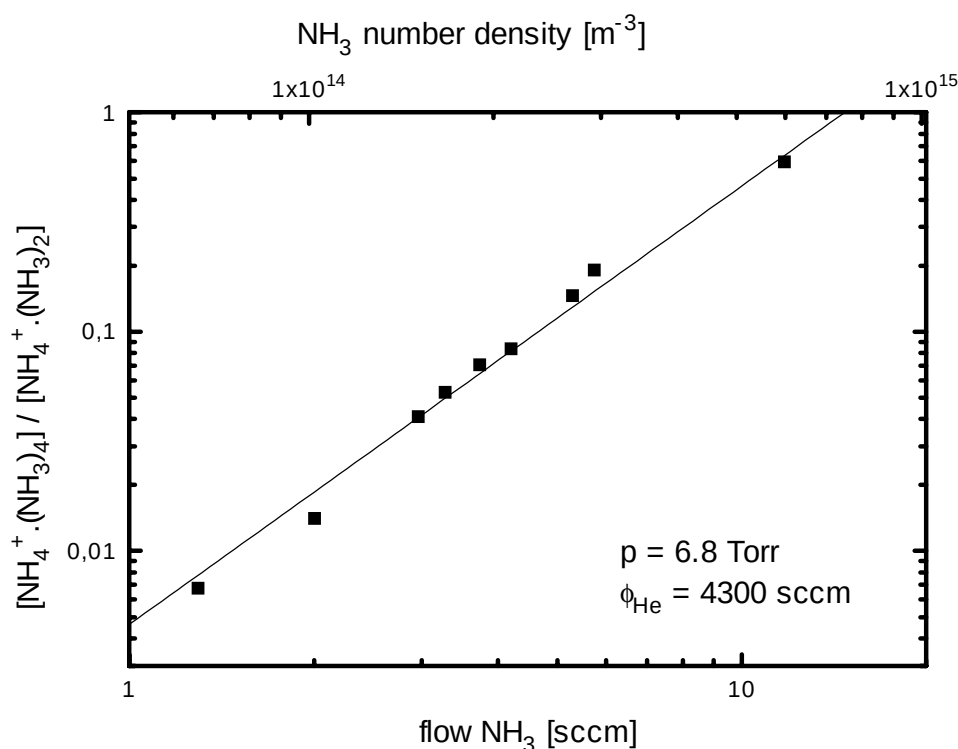
rovnováhy. Užívaje stále předpokladů o zanedbatelnosti difúzních a rekombinačních ztrát je možné psát

$$[A^+]_B = [A^+]_0 \frac{1}{1 + K_c \cdot [B]} \quad (28)$$

nebo

$$\frac{[A^+]_0 - [A^+]_B}{[A^+]_B} = \frac{[AB^+]_B}{[A^+]_B} = K_c \cdot [B] \quad (29)$$

kde dolní index B označuje, že $[A^+]$ a $[AB^+]$ závisejí na $[B]$.



Obr. 18: Graf poměru $[NH_4^+ \cdot (NH_3)_4] / [NH_4^+ \cdot (NH_3)_2]$ v závislosti na toku NH_3 (resp. $[NH_3]$) při tlaku $p = 6.8 \text{ Torr}$. Plná čára představuje funkci získanou lineární regresí v semilogaritmické škále. Data na tomto obrázku a data na obrázcích 16 a 17 pocházejí ze stejného měření.

Vztahy (28) a (29) mohou být použity k určení rovnovážné konstanty K_c . Poměr $[AB^+]_B / [A^+]_B$ může být určen měřením iontových proudů odpovídajících daným iontům pomocí hmotnostního spektrometru na konci proudové trubice, poměr $([A^+]_0 - [A^+]_B) / [A^+]_B$ může být určen stejným způsobem, pokud uvažíme, že hodnotu počáteční koncentrace $[A^+]_0$ ve vztahu (29) je v takovém případě možné nahradit hodnotou proudu iontu A^+ při $[B] = 0$. Díky tomu, že k určení těchto poměrů je dostatečné měřit proudy (tj., relativní koncentrace) iontů, není určování hodnot K_c ovlivněno ani případnými (dosud zanedbávanými) difúzními ztrátami, pokud zůstane zachován předpoklad o srovnatelnosti difúzních koeficientů různých

iontů. V případě použití poměru $[AB^+]_B/[A^+]_B$ hrozí nebezpečí, že hodnota K_C bude ovlivněna případnou hmotovou diskriminací. Poměr $([A^+]_0 - [A^+])/[A^+]_B$ není přitom hmotovou diskriminací nijak ovlivněn, jeho použití je ovšem na druhou stranu omezeno předpokladem, že na konci proudové trubice existují pouze ionty A^+ a AB^+ . Tento předpoklad však není v popisovaném experimentu splněn v celém rozsahu toků NH_3 , jak je jasné zřejmě ze spektra na obr. 12 a ze závislosti na obr. 13 a 14. Nicméně v omezeném rozsahu toků NH_3 (na obrázcích 13 a 14 jde o oblast 0.5 až 10 sccm) převládají ionty $NH_4^+.(NH_3)_2$ a $NH_4^+.(NH_3)_3$ a přítomnost ostatních může být zanedbána. V tomto rozsahu toků NH_3 mohou být tedy k určení K_C oba přístupy (tj., oba poměry). Na obr. 15 jsou vyneseny hodnoty $[NH_4^+.(NH_3)_3]/[NH_4^+.(NH_3)_2]$ i $([NH_4^+.(NH_3)_2]_0 - [NH_4^+.(NH_3)_2])/[NH_4^+.(NH_3)_2]$ v závislosti na $[NH_3]$ (a současně na toku NH_3). Obě závislosti se překrývají, což naznačuje zanedbatelnou hmotovou diskriminaci systému pro detekci iontů. Za povšimnutí stojí též dobrá linearita grafu. Ze sklonu závislosti byla určena (s využitím vztahu (29)) hodnota K_C . Odklon závislosti $([NH_4^+.(NH_3)_2]_0 - [NH_4^+.(NH_3)_2])/[NH_4^+.(NH_3)_2]$ od linearity při velmi nízkých hodnotách $[NH_3]$ je způsoben již zmíněným omezením spojeným s přítomností dalších iontů v proudové trubici.

V dalším budou hodnoty K_C (a také ΔG_p^θ) označovány dvěma dolními indexy před symbolem. První z nich značí počet molekul NH_3 přítomných v primárním ionizovaném klastru, druhý potom počet molekul NH_3 v produkovaném ionizovaném klastru. Např. rovnovážná konstanta příslušná reakci (23) bude značena ${}_{23}K_C$ a příslušná změna Gibbsova potenciálu jako $\Delta {}_{23}G_p^\theta$. Při tocích NH_3 pod 2 sccm (tzn., při $[NH_3] < 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) převládá v proudové trubici proces (22). Na obr. 16 je závislost relativního zastoupení iontů $NH_4^+.NH_3$ a $NH_4^+.(NH_3)_2$ na konci proudové trubice v závislosti na $[NH_3]$ (resp. toku NH_3) při pracovním tlaku $p=6.8$ Torr a toku He $\phi_{He}=4300$ sccm. Data z obrázku 16 byla použita k určení rovnovážné konstanty ${}_{12}K_C$ reakce (22). Graf závislosti poměru $[NH_4^+.(NH_3)_2]/[NH_4^+.(NH_3)]$ na $[NH_3]$ je na obr. 17. Rovnovážná konstanta K_C byla vypočtena ze sklonu této závislosti, jejíž výborná linearita stojí za povšimnutí.

Při vyšších tocích NH_3 vznikají větší klustry a rovnováha v proudové trubici je řízena reakcemi (23) a (24). Z rovnice (29) použité na obě reakce plyne

$$\frac{[NH_4^+.(NH_3)_4]}{[NH_4^+.(NH_3)_2]} = {}_{23}K_C \cdot {}_{34}K_C \cdot [NH_3]^2 \quad (30)$$

Log-log graf závislosti poměru $[NH_4^+.(NH_3)_4]/[NH_4^+.(NH_3)_2]$ na $[NH_3]$ (resp. toku NH_3) je na obr. 18. Hodnota poměru se mění o jeden řád a dobrá linearita grafu a jeho sklon

naznačují, že na konci proudové trubice je rovnováha mezi ionizovanými klastry a neutrálním NH_3 , popsána rovnicemi (23) a (24) a relativní koncentrace iontů jsou svázány vztahem (30).

S využitím širokého tlakového rozsahu aparatury HPFA byly studovány všechny čtyři reakce (21)-(24) a byly určeny jejich rovnovážné konstanty. Z rovnovážných konstant byly určeny Gibbsovy potenciály, jejich hodnoty jsou $\Delta_{01}G_p^0 = -11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{12}G_p^0 = -9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta_{23}G_p^0 = -7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, a $\Delta_{34}G_p^0 = -4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tyto hodnoty jsou v dobré shodě s hodnotami určenými v řadě předchozích experimentů (viz diskusi v úvodu této kapitoly a práci [61]). Pro porovnání je uvedena tabulka 1. Navzdory širokému tlakovému rozsahu, v němž byly experimenty prováděny, nebyla pozorována žádná tlaková závislost měřených rovnovážných konstant.

Odhadovaná chyba získaných hodnot ΔG_p^0 je $\pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, s výjimkou $\Delta_{34}G_p^0$, kde chyba může být až $\pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, především proto, že ani při maximálním tlaku He nepřevýšil signál odpovídající $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$ 20% celkového iontového signálu.

Tabulka 1: Změny standardního Gibbsova potenciálu (ΔG_p^0 , [kcal mol^{-1}]) v jednotlivých reakcích. Data ve sloupci FA byla získána pomocí *flowing afterglow* a jsou převzata z práce [60]. Data ve sloupci Další byla získána jinými technikami.

Reakce	Tato práce	FA	Další ^{a)}
$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 + \text{He} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3) + \text{He}$	-11.2	<-10.8	-15.5 ^{b)}
$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3) + \text{NH}_3 + \text{He} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2 + \text{He}$	-9.3	<-9.7	-9.4 ^{b)}
$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2 + \text{NH}_3 + \text{He} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3 + \text{He}$	-7.0	-6.5	-6.7 ^{c)}
$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3 + \text{NH}_3 + \text{He} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4 + \text{He}$	-4.6	-3.4	-4.1 ^{d)}

a) Další hodnoty lze nalézt v [61].

b) Reference [66].

c) Reference [67]

d) Reference [68]

4 Studium reakcí iontů s molekulami pomocí SIFDT

4.1 Úvod

V této kapitole jsou shrnuty výsledky studia energetických závislostí rychlostních konstant reakcí iontů $\text{Si}^+(^2\text{P})$ a $\text{S}^+(^4\text{S})$ (v obou případech jde o základní stavy) s různými neutrálními molekulami. Experimentální část tohoto studia byla prováděna na aparatuře typu SIFDT (viz popis v kapitole 2.4) na Institutu pro iontovou fyziku univerzity v Innsbrucku, Rakousko. Rychlostní konstanty k všech měřených reakcí dosahují při termálních energiích téměř hodnot příslušných srážkových rychlostních konstant. S kinetickou energií v těžišťové soustavě (KE_{CM}) rostoucí k hodnotám 1 až 2 eV však hodnoty těchto reakčních rychlostních konstant (nebo rychlostních konstant hlavních kanálů reakcí) klesají alespoň o jeden řád, v některých případech dokonce o více, než dva řády. Toto chování rychlostních konstant je možné interpretovat pomocí jednoduchého modelu, předpokládajícího, že v reakcích nejprve vzniká excitovaný srážkový komplex s dlouhou dobou života. Tento komplex se může po určité době rozpadnout (a to buď zpět na reaktanty nebo "vpřed" na produkty), nebo může dojít k jeho stabilizaci ve srážkách s třetí částicí. Některé z měřených reakcí mají také endotermní kanál s Arrheniovskou závislostí rychlostní konstanty tohoto kanálu na energii.

4.2 Reakce probíhající přes komplex

K vysvětlení chování rychlostních konstant většiny reakcí iontů s molekulami, jež jsou popsány v této kapitole, je možné použít model vycházejícího z předpokladu, že v těchto reakcích nejprve vznikají excitované srážkové komplexy s dlouhou dobou života. Je tedy vhodné nejprve popsat tento model, na nějž bude v dalším textu často odkazováno.

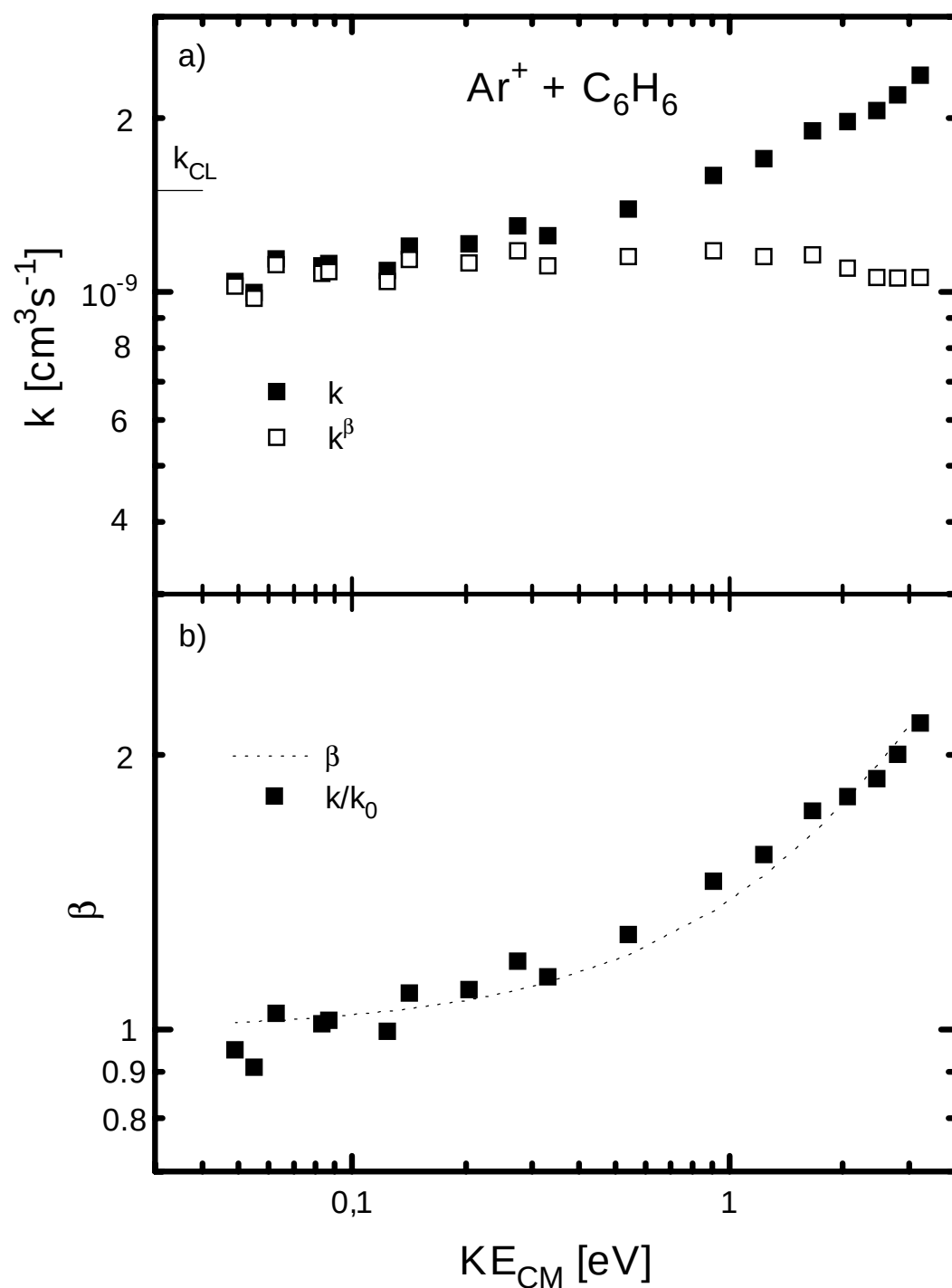
Maximální možná hodnota rychlostní konstanty při dané energii pro reakci libovolného iontu s neutrálním reaktantem je dána srážkovou rychlostní konstantou, k_C . Označení k_C (s jednopísmenným indexem C) je v této práci používáno pro skutečné hodnoty srážkových rychlostních konstant. Tyto skutečné hodnoty lze obvykle teoreticky odhadnout. Pro reakce iontů s neutrálními molekulami nemajícími permanentní dipólový moment předpovídá hodnoty k_C při termálních energiích jednoduchá Langevinova teorie. Hodnoty srážkových rychlostních konstant jsou podle této teorie v soustavě c.g.s. dány jako $k_{CL} \equiv k_L = 2\pi e(\alpha/\mu_r)^{\frac{1}{2}}$ (kde α je polarizovatelnost molekuly neutrálního reaktantu, μ_r je

redukována hmotnost reagujícího iontu a neutrální molekuly, a q je náboj iontu), a jsou tedy nezávislé na teplotě. V případě polárních molekul reaktantu je pro odhad srážkové rychlostní konstanty (při termálních energiích) možné použít tzv. teorii ADO, která vede ke vztahu $k_{C-ADO}(T) = k_{CL} + 2Ce\mu_d \left(\frac{2\pi}{\mu_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$ (kde μ_d je permanentní dipólový moment molekuly reaktantu, k_B je Boltzmannova konstanta, a C je tzv. *dipole locking constant* která je při dané teplotě pouze funkcí $\left(\frac{\mu_d}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$ - viz [69], [70]), to znamená, že v tomto případě jsou srážkové rychlostní konstanty slabě teplotně závislé. Kromě již zmíněných teorií použitelných k odhadu hodnot srážkových rychlostních konstant existují i některé další, např. práce [71], [72], [73], [74].

Při experimentech v driftových trubcích je dosahováno hodnot KE_{CM} až do několika eV a v takových podmínkách již nelze pro odhad k_C použít žádnou z výše vyjmenovaných teorií, neboť ty předpovídají hodnoty srážkových rychlostních konstant pouze pro termální energie. Srážkové rychlostní konstanty při maximálních energiích dosahovaných v driftových trubcích převyšují hodnoty teoreticky předpovězené pro termální energie, viz např. diskusi tohoto jevu v [75] nebo [76]. Jelikož hlubší teoretický rozbor umožňující exaktně popsat chování srážkových rychlostních konstant při supratermálních energiích není dosud k dispozici, bylo na základě výsledků studia mnoha rychlých¹ reakcí iontů s molekulami a na základě některých dílčích teoretických výsledků v práci [77] navrženo aproximovat srážkovou rychlostní konstantu hodnotou $k_{C\beta} = \beta \cdot k_{C0}$, kde k_{C0} je hodnota k_C při termální energii a β je empirická korekční funkce, $\beta = 1 + 0.385 \cdot KE_{CM}$. Na obrázku 19 je pro ilustraci vynesena energetická závislost rychlostní konstanty rychlé reakce Ar^+ s C_6H_6 naměřená v rámci této práce spolu s funkcí β .

V této práci je předpokládáno, že pomocí $k_{C\beta}$ lze aproximovat srážkové rychlostní konstanty všech prezentovaných reakcí, tedy i těch, které nejsou rychlé ve smyslu poznámky pod čarou na této straně. V jejich případě ovšem není možné platnost zmíněného předpokladu přímo ověřit. Předpoklad se tedy může jevit jako sporný, jeho oprávněnost proto bude ještě později podepřena. Pokud na uvedený zmíněný předpoklad přistoupíme, můžeme extrahovat ze všech měřených energetických závislostí rychlostních konstant energetickou závislost srážkové rychlostní konstanty k_C . Toho je možné snadno dosáhnout vydělením naměřené rychlostní konstanty k faktorem β . Takto získané rychlostní konstanty jsou označovány jako " β -korigované" a značeny k^β , $k^\beta = k / \beta$. Energetická závislost k^β je již dána pouze samotným mechanismem reakce.

¹ Za rychlou se považuje reakce, která probíhá při každé (nebo alespoň při téměř každé) srážce mezi reagujícími částicemi



Obr. 19: a) Naměřená rychlostní konstanta reakce $\text{Ar}^+ + \text{C}_6\text{H}_6$ (plné symboly) a příslušná " β -korigovaná" data (prázdné symboly). k_{CL} značí srážkovou rychlostní konstantu určenou podle Langevinovy teorie. Data byla získána při různých tlacích z rozsahu 0.20 až 0.35 Torr.

b) Energetická závislost podílu k/k_0 pro reakci $\text{Ar}^+ + \text{C}_6\text{H}_6$ ve srovnání s používanou empirickou korekcí funkcí β (tečkovaná čára). Hodnota k_0 byla určena jako limitní hodnota k pro KE_{CM} blížíící se k termální energii.

Věnujme se nyní dále reakcím probíhajícím přes srážkový komplex. Jejich první krok lze popsat následujícím schématem:



kde A^+ je reagující iont, B reagující molekula, $(AB^+)^*$ je excitovaný srážkový komplex, k_1 je rychlostní konstanta jeho tvorby a k_{-1} je rychlostní konstanta odpovídající jeho samovolnému rozpadu zpět na reaktanty. Hodnota k_1 je obvykle rovna příslušné srážkové rychlostní konstantě k_C , případně se od ní liší multiplikativní konstantou menší jedné (viz např. [78]), tj. uvažíme-li i již zdůvodněnou aproximaci k_C pomocí k_{C0} , platí $k_1 = k_C \cdot S = \beta \cdot k_{C0} \cdot S$, kde S je zmíněná konstanta, $S \leq 1$. Označíme-li navíc součin $k_{C0} \cdot S$ jako k_0 , můžeme psát $k_1 = \beta \cdot k_0$.

V trojčasticových asociačních reakcích dochází ke stabilizaci srážkového komplexu ve srážkách s třetí částicí M , což lze popsat schématem



kde k_{2T} je odpovídající rychlostní konstanta. Celkové reakční schéma pro trojčasticovou asociační reakci lze zapsat jako



nebo



kde k_{eff} je efektivní binární rychlostní konstanta a k_3 je trojčasticová rychlostní konstanta.

Pokud použijeme tzv. *steady state approximation* na $(AB^+)^*$ v mechanismu popsaném reakčními schématy (31) a (32), tj. předpokládáme-li $\frac{d[(AB^+)^*]}{dt} = 0$, dostaneme

$$k_{eff} = k_1 \frac{k_{2T}[M]}{k_{-1} + k_{2T}[M]} \quad (35)$$

a

$$k_3 = \frac{k_{eff}}{[M]} = k_1 \frac{k_{2T}}{k_{-1} + k_{2T}[M]} \quad (36)$$

kde $[M]$ je koncentrace částic M .

Bylo teoreticky předpovězeno [64], [79], [80], [81] a experimentálně potvrzeno [82], [83], [84] že hodnoty k_3 v trojčasticových asociačních reakcích mají mocninovou závislost na teplotě (srážkové energii), exponent této závislosti přitom souvisí s počtem rotačních stupňů volnosti v oddělených reaktantech a v srážkovém komplexu.

Některé trojčásticové asociační reakce mají paralelní binární kanál, oba typy kanálů současně se vyskytují i v některých reakcích, popsanych v této práci. Reakci takového typu lze obecně popsat schématem



(kde C^+ je ionizovaný a D neutrální produkt) a její efektivní rychlostní konstantu k_{eff} lze (vycházející ze vztahu (35)) vyjádřit jako

$$k_{eff} = k_{BIN} + k_3[M] = k_{BIN} + k_1 \frac{k_{2T}[M]}{k_{-1} + k_{2T}[M]} \quad (38)$$

Při nízkém tlaku (tzv. *low pressure limit*), kdy je $k_{-1} \gg k_2[M]$, je k_3 tlakově nezávislá a může být získána ze závislosti k_{eff} na tlaku (nebo na $[M]$). k_{BIN} lze získat z téže závislosti její extrapolací do nulového tlaku ($[M] = 0$). V *low pressure limit* je možné konstanty k_{BIN} a k_3 určit rovněž vynásobením naměřených hodnot k_{eff} rozdělením produktů reakce (37).

Reakce probíhající přes komplex nemusejí být nutně reakce asociační. Srážkový komplex se může rozpadnout nejen zpět na reaktanty, ale i "dopředu" na produkty reakce, což lze popsat schématem



kde k_2 je rychlostní konstanta pro disociaci komplexu $(AB^+)^*$ na produkty C^+ a D . Použijeme-li jednoduchou reakční kinetiku a již zmíněnou *steady state approximation*, můžeme celkovou rychlostní konstantu pro reakci popsanou schématy (31) a (39) vyjádřit jako

$$k = k_1 \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} = \beta k_0 \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}} \quad (40)$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že energetická závislost celkové rychlostní konstanty k je dána energetickou závislostí poměru (k_{-1}/k_2) . Na základě mnoha teoretických i experimentálních prací předpokládáme, že energetická závislost tohoto poměru má tvar mocninného zákona, $(k_{-1}/k_2) \sim (KE_{CM})^{-m}$, kde m je konstanta. Výraz (40) potom může být přepsán jako

$$k = \beta \cdot k_0 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^m} \quad (41)$$

kde m a KE_{CM1} jsou konstanty (KE_{CM1} je hodnota KE_{CM} při níž k klesá na polovinu své maximální hodnoty a při níž je tedy $k_{-1} = k_2$). Parametry k_0 , m , a KE_{CM1} mohou být určeny

fitováním experimentálních dat. Za účelem zvýraznění mocninné závislosti poměru (k_{-1}/k_2) na KE_{CM} jej lze explicitně vyjádřit jako

$$\frac{k_{-1}}{k_2} = \left(\frac{\beta k_0}{k} - 1 \right) = \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^m \quad (42)$$

Jelikož hodnoty k jsou v daném experimentu měřeny v závislosti na KE_{CM} , je možné vynést závislost $\log\left(\frac{\beta k_0}{k} - 1\right)$ na $\log(KE_{CM})$. Linearita této závislosti potom může sloužit jako podpora předpokladů jež byly učiněny o mechanismu reakce.

Pro $(KE_{CM}/KE_{CM1}) \gg 1$ je možné závislost (41) přepsat jako

$$k \doteq \beta k_0 \cdot \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^{-m} \quad (43)$$

V případě, že nejsou k dispozici experimentální data pro nízké hodnoty KE_{CM} , je k jejich fitování možné využít vztah (43) a tak získat hodnotu m a poměru k_0/KE_{CM1} pro danou reakci (určení hodnot k_0 a KE_{CM1} není možné).

V případě některých reakcí, jejichž studium je popsáno v této práci, probíhají dva konkurenční procesy. Jeden z nich je exotermní, dochází při něm k tvorbě excitovaného reakčního komplexu a energetická závislost jeho rychlostní konstanty je popsána vztahem (41) či (43). Druhý z nich je endotermní (nebo probíhá přes energetickou bariéru) a jeho rychlostní konstanta má Arrheniovskou závislost na energii

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{\frac{2}{3}KE_{CM}} \right) \quad (44)$$

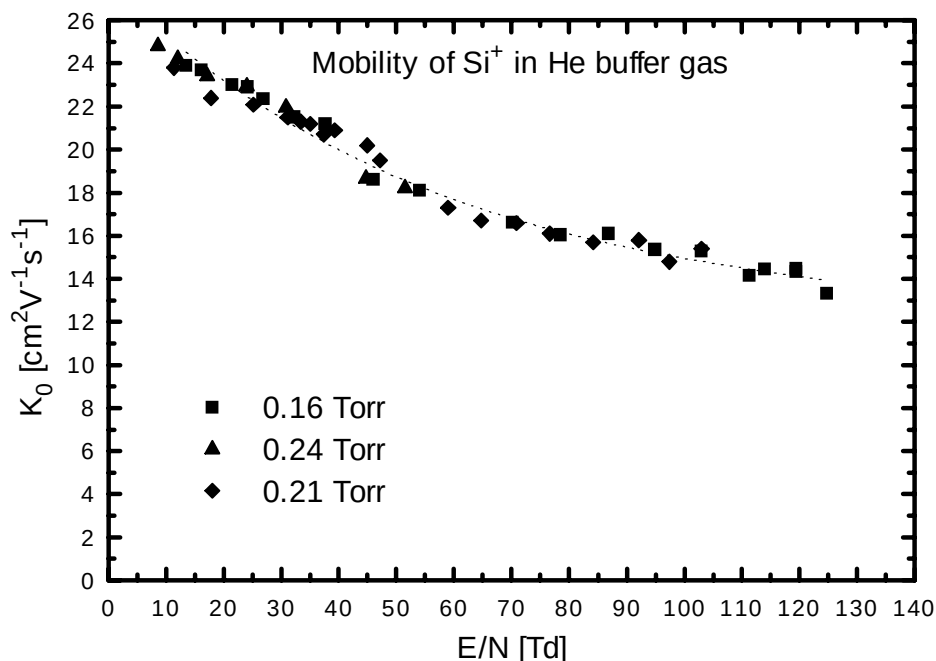
kde A je tzv. Arrheniův A-faktor a E_a je Arrheniova aktivační energie. Označme rychlostní konstantu popsanou vztahem (41) nebo (43) dolním indexem I a rychlostní konstantu popsanou vztahem (44) dolním indexem II . Za předpokladu nezávislosti obou procesů je potom celkovou " β -korigovanou" rychlostní konstantu možné vyjádřit jako

$$k^\beta = \frac{k_I + k_{II}}{\beta} = k_{I_0} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^m} + k_{II_0} \exp\left(-\frac{E_a}{\frac{2}{3}KE_{CM}} \right) \quad (45)$$

a nebo pro vyšší energie, kdy platí $(KE_{CM}/KE_{CM1}) \gg 1$, jako

$$k^\beta = \frac{k_I + k_{II}}{\beta} = k_{I_0} \cdot \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^{-m} + k_{II_0} \exp\left(-\frac{E_a}{\frac{2}{3}KE_{CM}} \right) \quad (46)$$

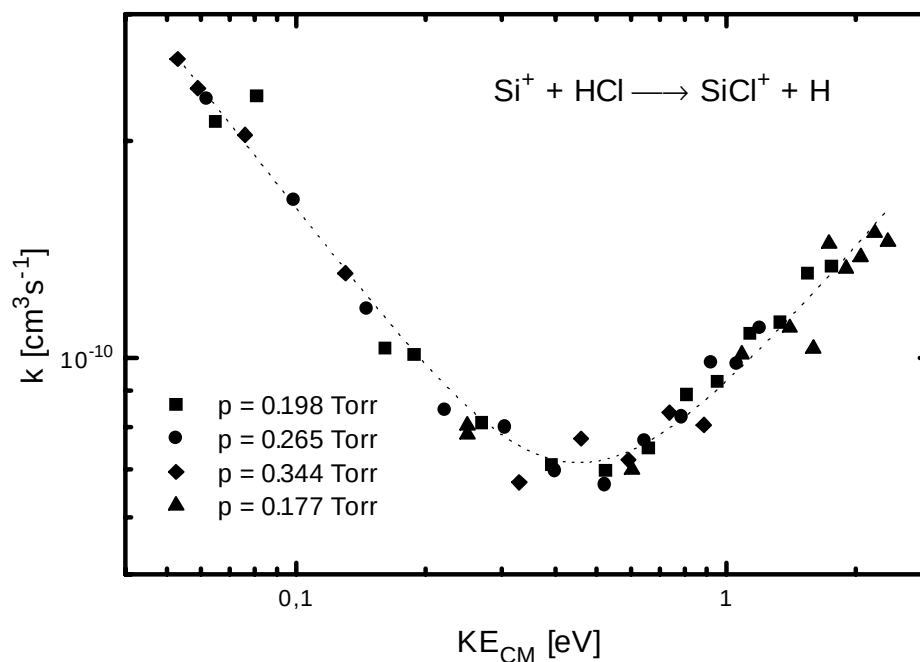
kde k_{I_0} a k_{II_0} jsou konstanty.



Obr. 20: Pohyblivost K_0 iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ v He při teplotě 298 K v závislosti na poměru intenzity elektrického pole a koncentrace He, E/N . Tečkovaná čára představuje hodnoty použité při výpočtu rychlostních konstant a KE_{CM} .

4.3 Reakce křemíkových iontů

Ionť křemíku, Si^+ , se již delší dobu těší značné pozornosti experimentálních i teoretických fyziků. Mnoho reakcí tohoto iontu studoval Lampe a jeho spolupracovníci pomocí techniky anglicky nazývané *tandem mass spectrometer* [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91]. Studium reakcí Si^+ s molekulami H_2O , O_2 , H_2 a NO prováděl při teplotě 300 K pomocí techniky SIFT Ferguson *et al.* [92]. Systematické studium reakcí iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$, tj. křemíkového iontu v základním stavu, zaměřené na kinetiku, energetiku a mechanismus těchto reakcí vedoucí k chemické vazbě křemíku na vodík, uhlík, dusík, kyslík a síru prováděl Bohme a spolupracovníci (viz [93], [94], [95], [96], [97], [98], [99], další reference je možné nalézt též v pracích [100] a [101]). Armentrout se spolupracovníky používal ke studiu účinného průřezu, mechanismu a termochemických aspektů několika reakcí iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ při energiích až 10 eV techniku nazývanou *guided ion beam apparatus* (viz reference [102], [103], [104], [105], [106], [107], [108] a další reference uvedené v [109] a [110]). Fahey [111] prováděl studium pomocí techniky SIFDT, prováděl též měření pohyblivosti iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ v He. Rovněž molekulární ionty obsahující křemík byly v poslední době předmětem

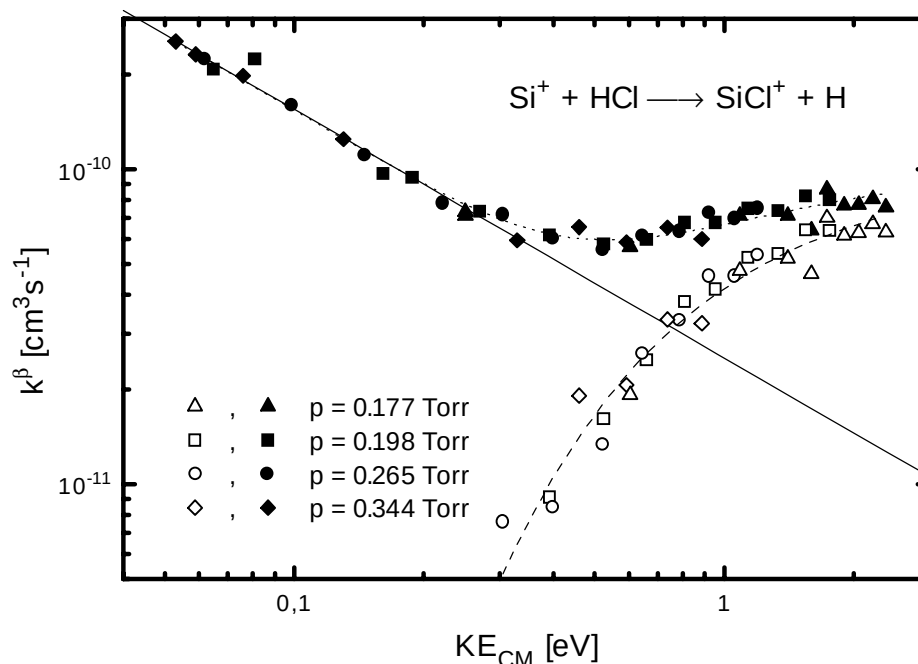


Obr. 21: Závislost reakční rychlostní konstanty na KE_{CM} pro reakci $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s HCl ($k_{CL} = 9.56 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

mnoha teoretických [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118], [119], [120] i experimentálních [100], [121], [122] studií. Důvodem pro takový zájem o reakce křemíkového iontu je jejich důležitost pro chemii mezihvězdných mračen [64], [123], [124], [125] a ionosféry Země [92]. Tyto reakce také mohou být zajímavé pro teoretické chemiky, neboť přinášejí informace využitelné při studiu základních aspektů chemické vazby atomů na křemík. Velký význam mají informace o těchto reakcích též pro oblast plazmatických technologií.

Iont Si^+ má relativně nízkou rekombinační energii (8.15 eV), což za obvyklých okolností způsobuje, že reakce tohoto iontu s molekulami probíhají zabudováním tohoto iontu do molekulárního produktu (viz Anicichovu kompilaci [126] a Bohmeovy práce [100], [101]). Aby se tak mohlo stát, musí nejprve dojít ke změně existujících chemických vazeb a k vytvoření vazeb nových. To je možné tehdy, pokud vzniká dlouhožijící reakční komplex. Mechanismus reakce se potom výrazně odráží v její kinetice. Rychlostní konstanty těchto reakcí typicky vykazují silnou závislost na KE_{CM} .

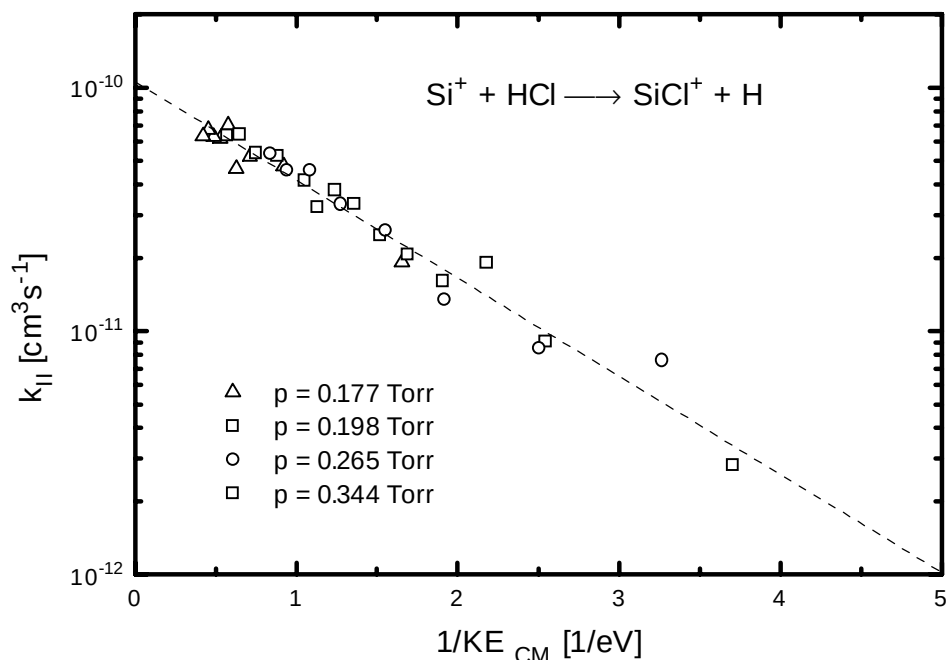
Experimenty byly prováděny na aparatuře SIFDT (viz popis v kapitole 2.4) umístěné na Institutu pro iontovou fyziku, Univerzita Innsbruck, Rakousko. Primární ionty Si^+ byly produkovány ze silanu (SiH_4) nárazy elektronů ve vysokotlakém iontovém zdroji. Za účelem zvýšení produkce iontů Si^+ a snížení rychlostí znečišťování iontového zdroje byl do iontového



Obr. 22: Závislost " β -korigované" rychlostní konstanty, k^β , na KE_{CM} pro reakci iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s HCl (plné symboly). Plná čára představuje funkci získanou proložením dat v nízkoenergetické oblasti. Prázdné symboly odpovídají rychlostní konstantě k_H , příslušející "vysokoenergetickému" procesu, získané odečtením rychlostní konstanty "nízkoenergetického" procesu k_L od k^β , $k_H = k^\beta - k_L$ (viz text). Čárkovaná čára v tomto grafu odpovídá čárkované čáře na Arrheniově grafu (obr. 23). Tečkovaná čára vznikla fitováním dat pomocí vztahu (46).

zdroje přidáván argon. K analýze naměřených údajů byly použity standardní metody [56], [57]. Aby bylo možné určit vnitřní stav iontů Si^+ produkovaných v iontovém zdroji, bylo jako reaktant použito deuterium (D_2). Je známo ([94], [110]), že reakce křemíkového iontu v základním stavu, $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$, s deuteriem je endotermní a velmi pomalá ($< 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), kdežto reakce iontu Si^+ v excitovaného stavu (zřejmě stavu $\text{}^4\text{P}$) s D_2 je rychlá ($7.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) a má produkt SiD^+ . Jelikož nebyla pozorována žádná produkce iontu SiD^+ ani žádná jiná reakce iontu Si^+ s D_2 , je možné považovat za prokázané, že ionty Si^+ přítomné v reakční oblasti driftové trubice jsou v základním stavu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$.

KE_{CM} byla určována pomocí Wannierova výrazu [127]. Pohyblivost iontů Si^+ v He byla měřena (viz obr. 20) a naměřené hodnoty velmi dobře souhlasí se výsledky staršího měření, které prováděl Fahey *et al.* [111]. Přesnost měřených rychlostních konstant je 30%, jak je obvyklé v experimentech typu SIFDT. Nyní již přikročíme k prezentaci výsledků měření jednotlivých reakcí.



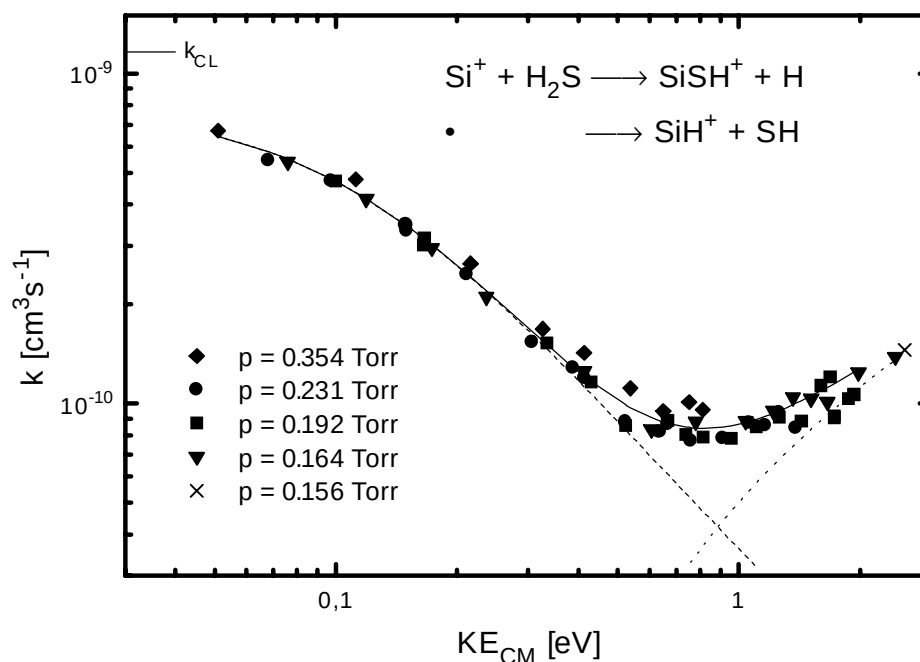
Obr. 23: Arrheniův graf rychlostní konstanty k_{II} příslušné "vysokoenergetickému" procesu reakce iontu $\text{Si}^+(\text{^2P})$ s HCl . Získaná Arrheniova aktivační energie je $E_a = 0.7 \text{ eV}$. Čárkovaná čára představuje funkci získanou lineární regresí v daných souřadnicích.

4.3.1 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{^2P})$ s HCl

Energetická závislost rychlostní konstanty reakce



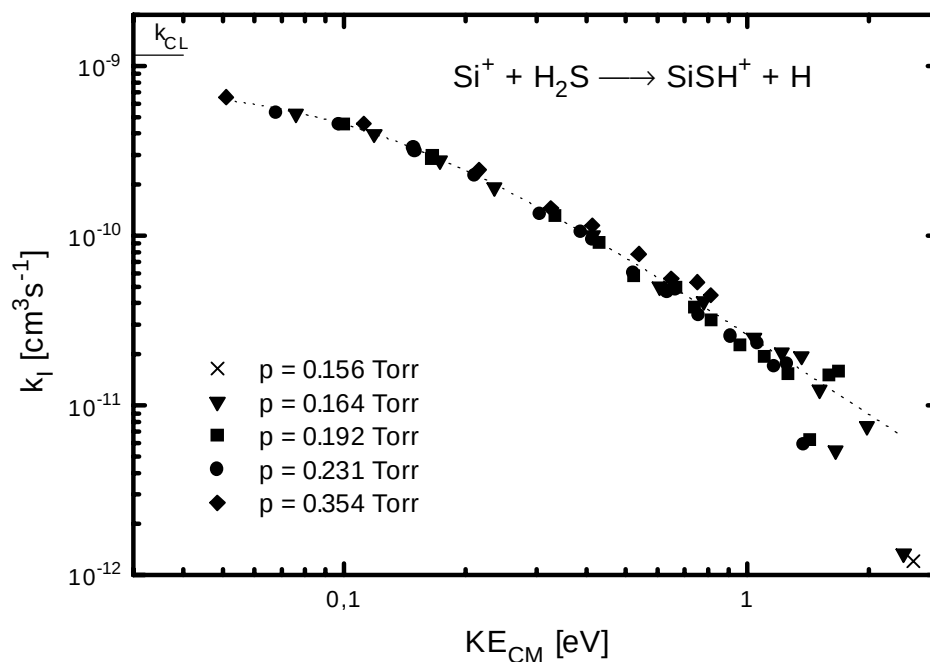
je zobrazena na obrázku 21, přičemž se jedná o vůbec první měření rychlostní konstanty této reakce. Jediným pozorovaným ionizovaným produktem v celém energetickém rozsahu byl SiCl^+ . V tlakovém rozsahu 0.18 až 0.34 Torr nebyla pozorována žádná tlaková závislost, možný asociační produkt SiClH^+ byl pozorován pouze ve stopovém množství ($< 0.5\%$ celkového iontového signálu). Na obrázku 22 jsou vyneseny hodnoty k^β , viz kapitola 4.2. Předpokládáme, že reakce probíhá dvěma různými mechanismy, jeden z nich je dominantní pro nízké a druhý pro vysoké energie. Taková závislost může být popsána vztahem (45), viz kapitola 4.2. Abychom v případě této reakce vypočetli druhý (Arrheniovský) člen, vyjádřili jsme k_{II} jako $k_{II} = k^\beta - k_I$ (k_I bylo získáno extrapolací funkce získané fitováním naměřených dat při nízkých energiích výrazem (43) do celého proměřovaného energetického rozsahu - na obrázku 22 je tato funkce vyznačena plnou čarou). Vypočtené hodnoty k_{II} jsou vyneseny na obrázku 22 prázdnými symboly. Tytéž hodnoty k_{II} jsou vyneseny na obrázku 23 v tzv. Arrheniově grafu, tj. jako funkce $1/KE_{CM}$. Proložení této Arrheniovské závislosti byla



Obr. 24: Závislost rychlostní konstanty k reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2S na KE_{CM} . Tečkovaná čára odpovídá funkci získané fitováním "vysokoenergetické" části dat pomocí výrazu $\beta k_{I_0} \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} E_a / KE_{\text{CM}}\right)$, kde $E_a = 0.74$ eV je dána endotermicitou kanálu (48b). Čárkovaná čára odpovídá součinu βk_f , kde k_f charakterizuje "nízkoenergetickou" část dat a je určena proložením dat na obr. 26. Plná čára představuje "inverzně β -korigovanou" funkci získanou proložením dat pomocí vztahu (46).

vypočtena hodnota Arrheniovy aktivační energie $E_a = 0.7$ eV. Čárkovaná čára na obrázku 22 potom znázorňuje Arrheniovskou závislost s parametry určenými fitováním dat v obrázku 23. Pokud použijeme parametry získané postupně fitováním nízkoenergetické a vysokoenergetické části naměřené závislosti (tj., $k_{I_0} = 0.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $m = 1$, $k_{I_0} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, a $E_a = 0.7$ eV) k sestrojení fitu celou energetickou závislostí k^β , dostaneme funkci vyznačenou tečkovanou čarou v obr. 22. Pokud provedeme zpětný přechod od k^β ke k , dostaneme funkci vynesenu tečkovanou čarou v obrázku 21. V obou případech je z obrázků zřejmá dobrá shoda mezi fitováním získanou funkcí a naměřenými daty.

Hodnota ΔH_f pro molekulu SiCl^+ není zřejmě dosud známa (v literatuře se ji nepodařilo nalézt), ale ze skutečnosti, že reakce (47) je rychlá při nízkých hodnotách KE_{CM} můžeme předpokládat, že je exotermní nebo alespoň termoneutrální. S použitím hodnot $\Delta H_f(\text{Si}^+) = 295.8$ kcal/mol, $\Delta H_f(\text{HCl}) = -22.02$ kcal/mol, a $\Delta H_f(\text{H}) = 52.095$ kcal/mol [128] je možné odhadnout alespoň horní mez $\Delta H_f(\text{SiCl}^+) \leq 221.7$ kcal/mol.



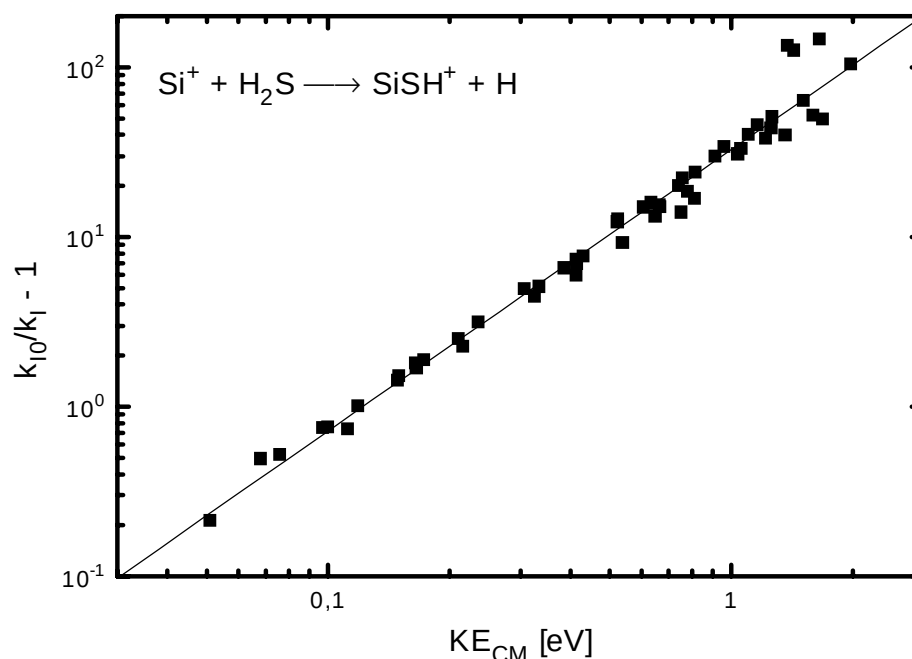
Obr. 25: Rychlostní konstanta k_l odpovídající "nízkoenergetickému" procesu reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2S , $k_l = k^\beta - k_{II}$, kde k_{II} je rychlostní konstanta odpovídající endotermní produkci iontu SiH^+ , získaná proložením "vysokoenergetické" části dat (viz text). Tečkovaná čára odpovídá plné čáře na obr. 26.

4.3.2 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2S

Energetická závislost rychlostní konstanty reakce



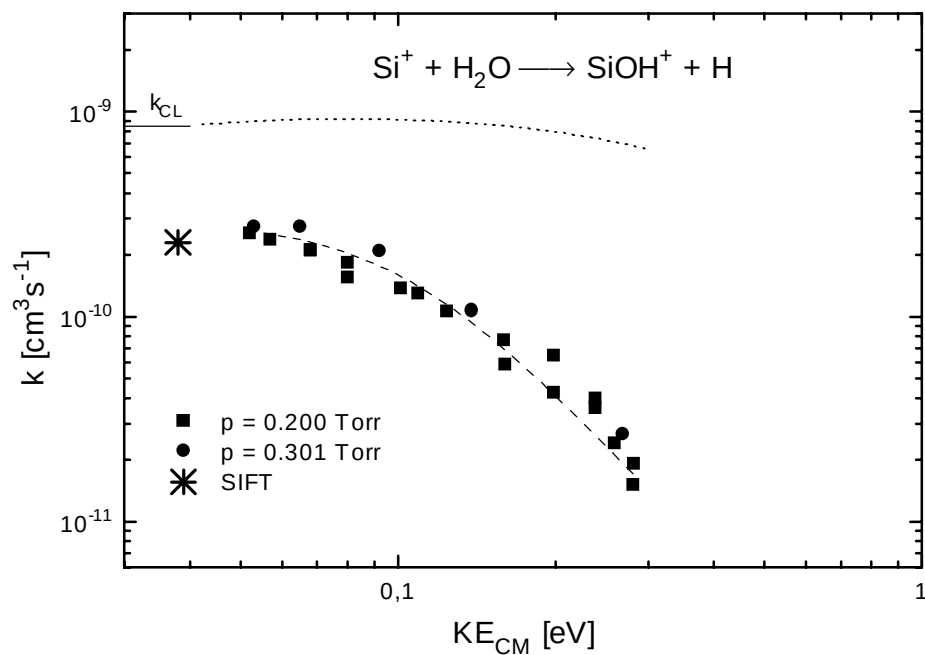
je zobrazena na obrázku 24. Přestože tuto reakci použil Fox *et al.* [97] k produkci iontu SiSH^+ dále využívaného jako reaktant v jeho výzkumech, hodnota rychlostní konstanty této reakce nebyla dosud publikována. Ve zde prezentovaném experimentu bylo zjištěno, že rychlostní konstanta reakce (48) nezávisí na tlaku a asociační produkt, iont SiSH_2 , byl pozorován pouze ve stopovém množství. Kanál (48a) je exotermní, kanál (48b) je endotermní s endotermicitou 0.74 eV. V reakci je energeticky možná produkce dvou izomerů, SSiH^+ a SiSH^+ , neboť v obou případech se jedná o exotermní reakci (viz [97]). Který izomer v reakci skutečně vzniká nebylo určováno. Iont (SiSH^+) je dominantním produktem při nízkých KE_{CM} , signál iontu SiH^+ narůstá při vyšších KE_{CM} a pro $KE_{CM} > 0.8$ eV se stává dominantním. Energetickou závislost rozdělení produktů však není možné přesně určit, neboť hmotnost těžšího produktu je dvojnásobkem hmotnosti lehčího a bylo by tedy zapotřebí přihlédnout k hmotové diskriminaci, která však není známa. Charakter rozdělení produktů je nicméně



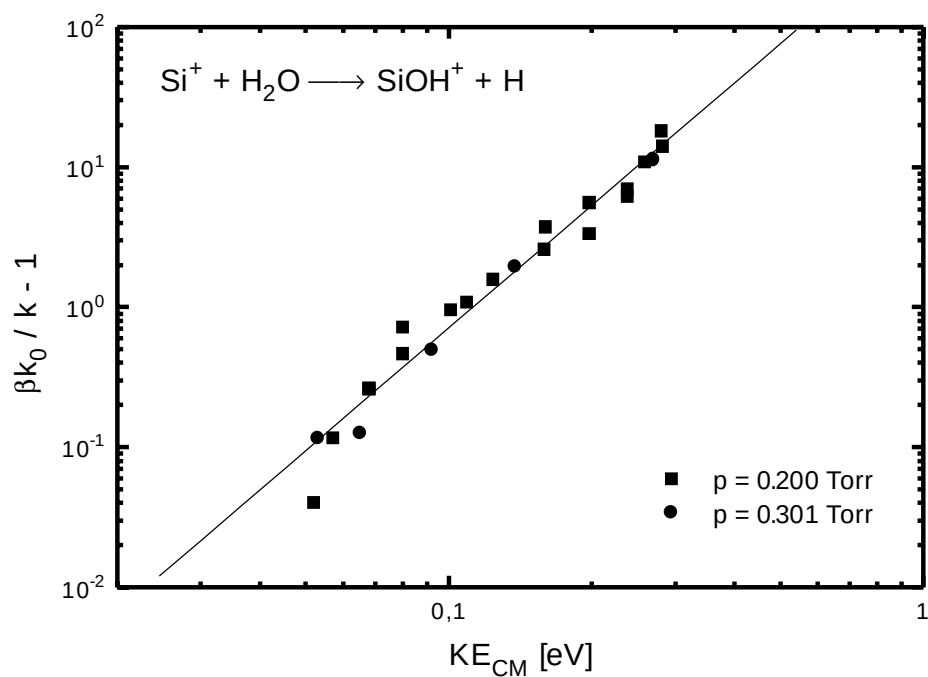
Obr. 26: Závislost $(k_{I0}/k_I - 1)$ na KE_{CM} jde o tatáž data jako na obr. 25. Plná čára byla získána pomocí lineární regrese v daných souřadnicích.

zřejmý a je v kvalitativní shodě s chováním konstant k_I a k_{II} , jak bude diskutováno dále. Podobně jako v případě reakce iontu Si^+ s HCl , také v případě reakce (48) může být odpovídající rychlostní konstanta k^β zapsána jako $k^\beta = k_I + k_{II}$, kde k_I a k_{II} náležitě odpovídají kanálům (48a) a (48b). Předpokládáme, že energetická závislost rychlostní konstanty k_{II} příslušné endotermnímu kanálu (48b) má Arrheniovský tvar s aktivační energií rovnou endotermicitě reakce, t.j. $E_a = 0.74$ eV. Proto byla data pro vyšší energie fitována funkcí $\beta k_{II0} \cdot \exp\left(-\frac{3}{2}E_a/KE_{CM}\right)$ s $E_a = 0.74$ a k_{II0} jako volným parametrem fitu. Pro nízké energie je endotermní kanál zanedbatelný a platí $k^\beta = k_I$. V oblasti, kde již nelze vliv endotermního kanálu na celkovou rychlostní konstantu zanedbat, byly hodnoty k_I určeny jako $k_I = k^\beta - k_{II}$. Hodnoty k_I získané uvedeným způsobem jsou vyneseny na obrázku 25.

Za účelem znázornění tvaru závislosti k_I na KE_{CM} , byla do obrázku 26 vynesena závislost $\left(\frac{\beta k_{I0}}{k_I} - 1\right)$ na KE_{CM} . Dokonalá linearita této závislosti potvrzuje (viz vztah (42)) náš předpoklad, že reakce probíhá dvěma kanály, z nichž jeden, (48a), je exotermní a vede k produkci SiSH^+ , zatímco druhý, (48b), je endotermní s produkcí SiH^+ a převažuje při energiích nad 0.8 eV.



Obr. 27: Závislost rychlostní konstanty na KE_{CM} pro reakci $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2O . * označuje data získaná technikou SIFT [92], [94], [111]. Tečkovaná čára představuje rychlostní konstantu vypočtenou z účinného průřezu získaného technikou *guided beam* (reference [105]). Čárkovaná čára odpovídá plné čáře na obr. 28.



Obr. 28: Graf $\left(\frac{\beta k_0}{k} - 1 \right)$ v závislosti na KE_{CM} (reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2O). Plná čára byla získána lineární regresí v daných souřadnicích.

4.3.3 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s H_2O

Reakce



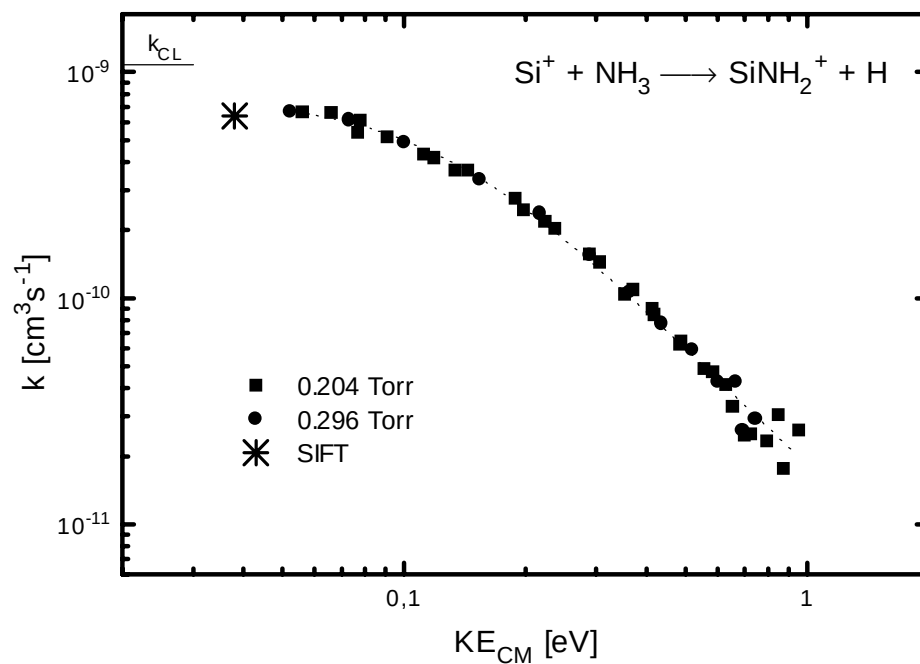
byla studována pouze v omezeném energetickém rozsahu, od termálních energií do 0.3 eV. Důvodem byl příliš malý dosahovaný tok par H_2O , který při vyšších energiích již nepostačoval k dosažení dostatečně výrazného poklesu signálu Si^+ , umožňujícího určení rychlostní konstanty reakce s dostatečnou přesností. Naměřená závislost reakční rychlostní konstanty je vynesena na obrázku 27. Data naměřená v termálních podmínkách na aparatuře typu SIFT ([94], [111]) jsou v obr. 27 vynesena též a vykazují dobrou shodu s daty naměřenými v našem experimentu. Za povšimnutí stojí skutečnost, že při termální energii je rychlostní konstanta reakce (49) pouhou čtvrtinou srážkové rychlostní konstanty $k_{CL} \doteq 8.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ určené z Langevinovy teorie (viz kap. 4.2). To je v rozporu s výsledky práce [105], kde je uváděn účinný průřez zjištěný v jednosrážkovém experimentu (*guided ion beam apparatus*) a jeho hodnota je přibližně rovná srážkovému účinnému průřezu v energetickém rozsahu 0.02 až 0.2 eV. Rovněž relativní změny účinného průřezu reakce (49) v závislosti na srážkové energii nejsou ve shodě s námi naměřenou energetickou závislostí rychlostní konstanty téže reakce (tečkovaná čára na obr. 27 představuje rychlostní konstantu vypočtenou z účinného průřezu uvedeného v práci [105]). Ion $(\text{SiOH})^+$ může existovat ve dvou izomerních podobách: jako SiOH^+ nebo HSiO^+ . Zatímco však produkce izomeru SiOH^+ v reakci Si^+ s H_2O je exotermní (s exotermicitou 1.4 eV), produkce izomeru HSiO^+ je endotermní (s endotermicitou 1.2 eV). Z toho vyplývá, že možným produktem v našem experimentu je pouze izomer SiOH^+ (viz též diskusi v práci [129]). Energetická závislost na obrázku 27 byla fitována funkcí (41), získaný fit je na obrázku zakreslen čárkovanou čarou, parametry jsou uvedeny v tab. 2. Na obr. 28 je graf funkce $\left(\frac{\beta k_0}{k} - 1\right)$ v závislosti na KE_{CM} (její význam viz kap. 4.2).

4.3.4 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s NH_3

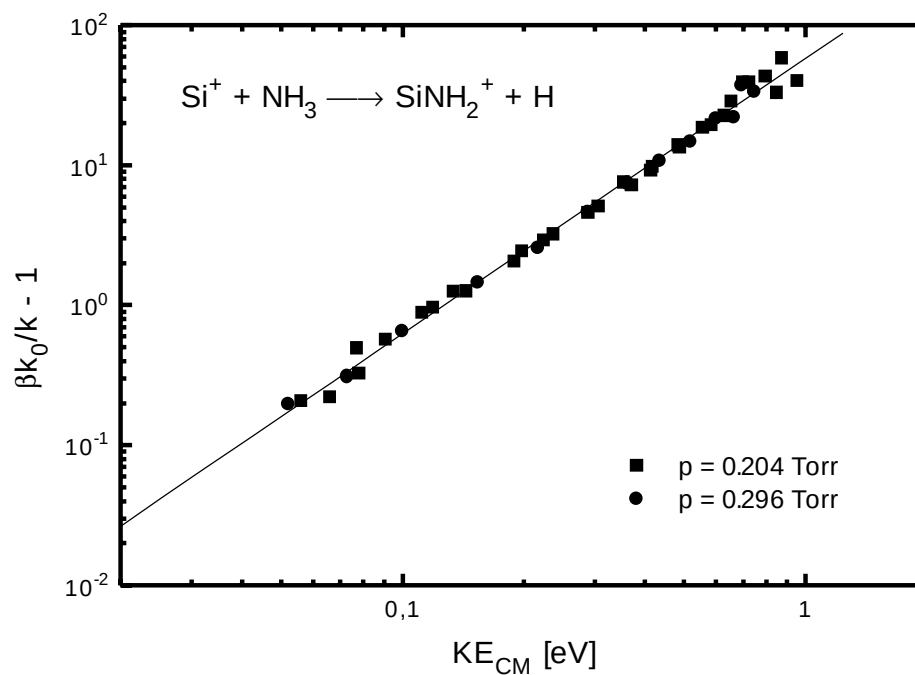
Reakce



je velmi rychlá při termálních energiích a její rychlostní konstanta klesá téměř o dva řády s KE_{CM} rostoucím do 1 eV, jak je možné vidět z obrázku 29. Za povšimnutí stojí dobrá shoda



Obr. 29: Závislost rychlostní konstanty reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s NH_3 na KE_{CM} . * značí hodnotu získanou technikou SIFT, převzatou z práce [130]. Tečkovaná čára odpovídá plné čáře v obr. 30.



Obr. 30: Graf $\left(\frac{\beta k_0}{k} - 1 \right)$ v závislosti na KE_{CM} (reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s NH_3). Plná čára představuje funkci získanou lineární regresí v daných souřadnicích.

s hodnotou rychlostní konstanty při termální energii, převzatou z práce [130]. Byl pozorován jediný produkt, a to s hmotou 44. Jedná se zřejmě o izomer SiNH_2^+ , neboť jeho produkce je exotermní (s exotermicitou 0.75 eV), zatímco produkce izomeru HSiNH^+ je endotermní (s endotermicitou 1.57 eV) a v proměřovaném energetickém rozsahu k ní tedy nemůže docházet (viz podrobnější diskusi energetiky reakce (50) v práci [129]). Obrázek 30 zobrazuje závislost funkce $\left(\frac{\beta \cdot k_0}{k} - 1\right)$ na KE_{CM} (viz kap. 4.2). Mimořádná linearita grafu naznačuje vysokou přesnost aproximace poměru (k_{-1}/k_2) mocninnou funkcí. Data na obrázku byla fitována s využitím vztahu (42) a získané parametry jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Parametry studovaných reakcí iontu Si^+ s anorganickými molekulami.

Reakce	Prod. iont	Prod. neutrální	ΔE	k_{CL}	k_{10}	k_{10}/k_{CL}	m	KE_{CMI}
$\text{Si}^+ + \text{HCl}$	SiCl^+	H	-	0.96	- ^{a)}	-	1.0	- ^{a)}
$\text{Si}^+ + \text{H}_2\text{S}$	SiSH^+	H	0.78±0.2	1.16	0.79	0.68	1.6	0.12
	HSiS^+	H	0.25±0.2					
	SiH^+ ^{b)}	SH	-0.74					
$\text{Si}^+ + \text{H}_2\text{O}$	SiOH^+	H	1.4±0.2	0.85	0.29	0.34	2.9	0.104
	HSiO^+	H	-1.2±0.2					
$\text{Si}^+ + \text{NH}_3$	SiNH^+	H	0.74	1.07	0.77	0.72	2.0	0.13
	HSiNH	H	-1.56					

Energetika reakcí je označena ΔE ($= -\Delta H$) a byla vypočtena s využitím prací [94], [97], [108] a [128]. Hodnoty rychlostních konstant jsou uvedeny v jednotkách $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, hodnoty ΔE a KE_{CMI} jsou v eV.

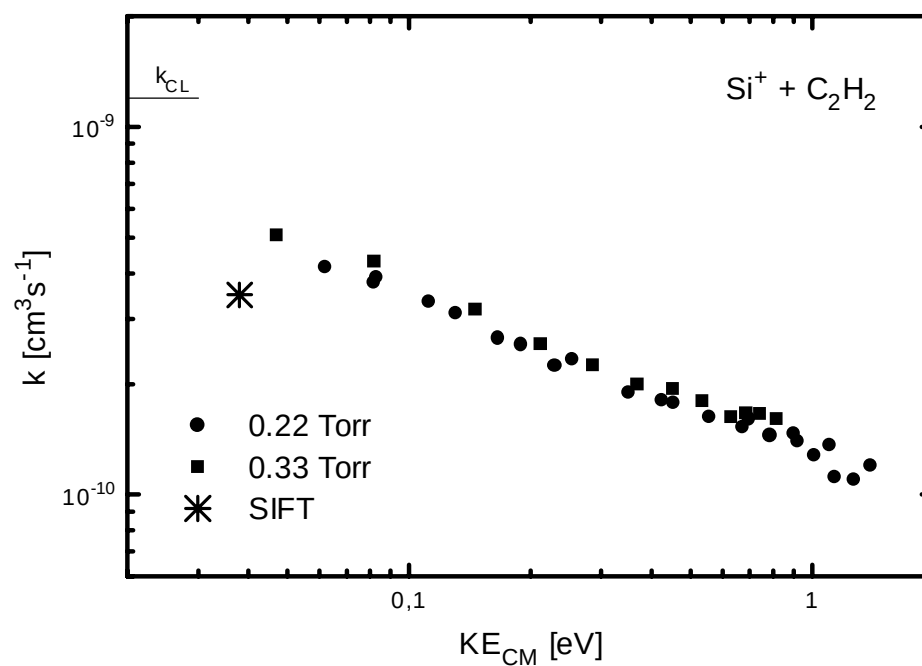
^{a)} V reakci $\text{Si}^+ + \text{HCl}$ nebylo dosaženo dostatečně nízkých energií, potřebných pro výpočet dané hodnoty.

^{b)} Produkt pozorován při energiích nad ~ 0.8 eV.

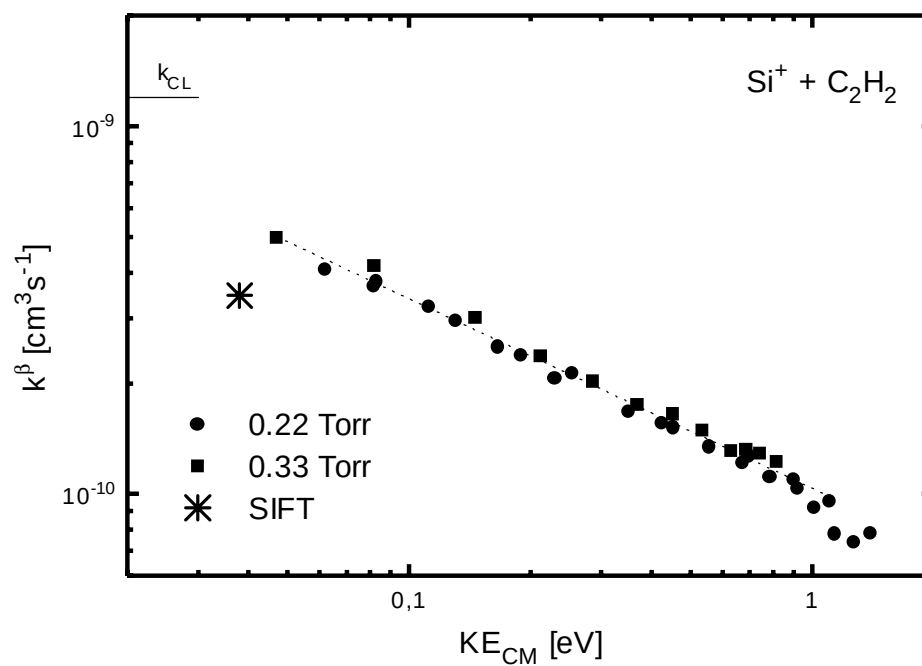
4.3.5 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_2

V této reakci byly pozorovány dva ionizované produkty, v převážné míře šlo o SiC_2H^+ , ve stopovém množství se vyskytoval asociační produkt SiC_2H_2^+ . Asociační produkt byl pozorován při vyšších tlacích He a nižších hodnotách KE_{CM} , což může být indikací tvorby dlouhožijícího srážkového komplexu v reakci. Měřená rychlostní konstanta má pouze slabou tlakovou závislost, což je v souladu s malým množstvím produkovaného SiC_2H_2^+ . Reakce má tedy zřejmě dva kanály



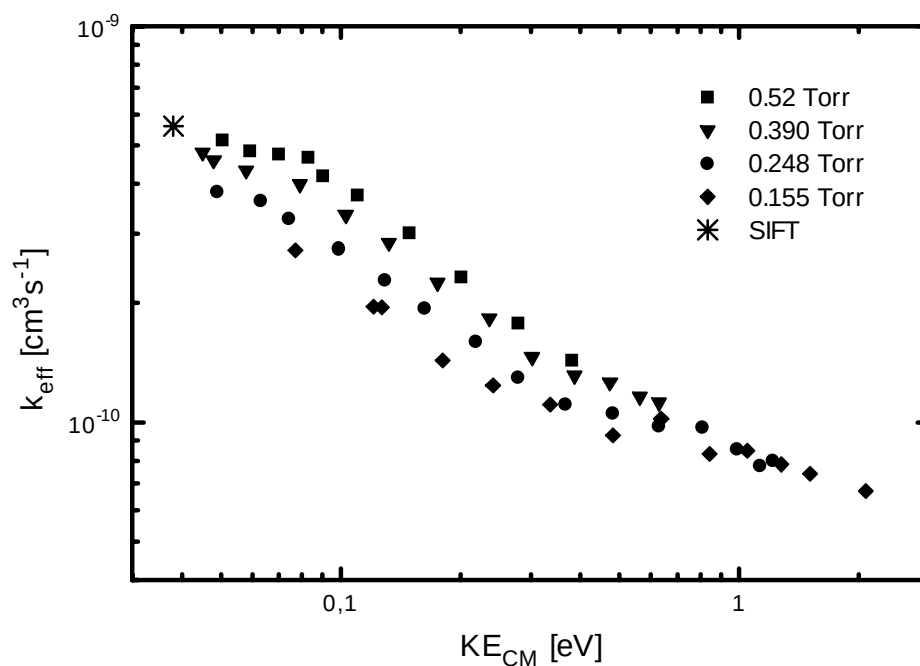


Obr. 31: Závislost rychlostní konstanty reakce $Si^+(^2P)$ s C_2H_2 na KE_{CM} . Uvedena je též hodnota získaná technikou SIFT (naměřená při 296 K a 0.35 Torr) převzatá z [99].



Obr. 32: Závislost " β -korigované" rychlostní konstanty k^β reakce $Si^+(^2P)$ s C_2H_2 na KE_{CM} . Tečkovaná čára představuje funkci získanou proložením dat s využitím vztahu (43), získaná hodnota $m = 0.52$.

Závislost reakční rychlostní konstanty k na KE_{CM} je na obr. 31, uvedena je i hodnota získaná technikou SIFT převzatá z práce [99]. Odpovídající hodnoty rychlostních konstant získané v obou experimentech se shodují v rámci přesnosti měření. Malý rozpor je pouze v rozdělení produktů: ve zmíněné práci využívající techniku SIFT bylo pozorováno 30 % asociačního kanálu zatímco ve zde popisovaném experimentu nepřevyšoval tento kanál (při porovnatelných tlacích v obou experimentech) 5 % celkového signálu. Kompilace [126] uvádí pro rychlostní konstantu reakce hodnotu $k = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, založenou na starších datech publikovaných v [87]. Naměřená data byla " β -korigována" a takto získané hodnoty jsou vyneseny v obr. 32. Hodnoty k^β klesají s rostoucí KE_{CM} , dobrá linearita grafu v log-log škále značí mocninnou závislost k^β na KE_{CM} . Data v obr. 32 byla fitována funkcí (43), čímž byla získána hodnota $m=0.5$.



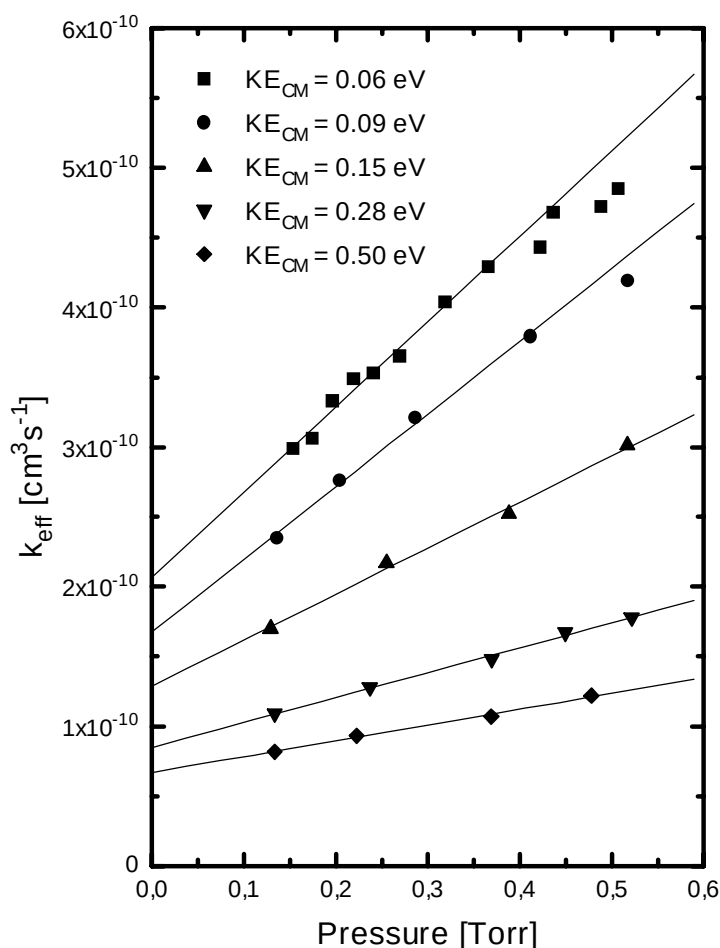
Obr. 33: Závislost efektivní rychlostní konstanty k_{eff} na KE_{CM} (reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_4). Hvězda (*) značí termální hodnotu získanou technikou SIFT a převzatou z [99].

4.3.6 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_4

Tato reakce byla studována v rozsahu tlaků 0.14 až 0.52 Torr a v rozsahu energií od téměř termálních až po 2 eV. V tomto rozsahu tlaků a energií byly pozorovány pouze dva ionizované produkty, SiC_2H_3^+ a SiC_2H_4^+ (produkci dalších iontů s intenzitou pod 1% celkového signálu iontů ovšem není možno vyloučit) a reakce tedy může být zapsána jako



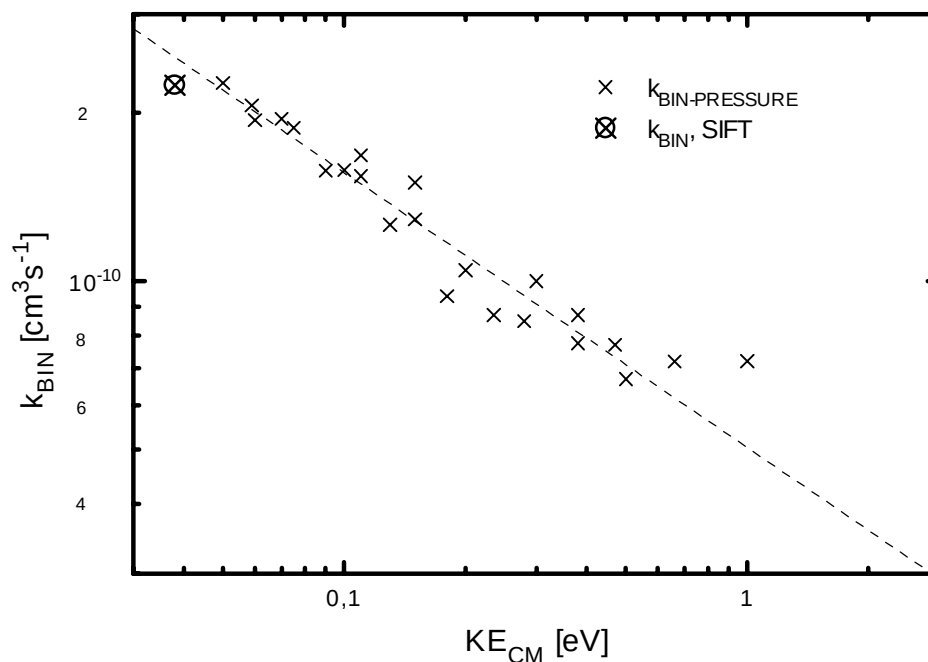
Změna standardní entalpie v kanálu (52a) je přitom $\Delta H_r(298) \geq -32.5$ kcal/mol, v kanálu (52b) potom $\Delta H_r(298) = -5.5$ kcal/mol, k výpočtu těchto hodnot byly použity hodnoty ΔH_f iontů Si^+ , SiC_2H_3^+ , SiC_2H_4^+ z práce [107] (konkrétně byly použity hodnoty 297.1 pro Si^+ , 252 pro SiC_2H_3^+ a < 277 pro SiC_2H_4^+ , všechny hodnoty v kcal/mol), které jsou ve shodě s daty uvedenými v práci [99]. Na obrázku 33 jsou vyneseny naměřené hodnoty efektivní rychlostní konstanty reakce (52), přičemž za povšimnutí stojí jednak silná tlaková závislost těchto dat a jednak výborná shoda s hodnotou uvedenou v práci [99]



Obr. 34: Efektivní rychlostní konstanta k_{eff} reakce $\text{Si}^+ (^2\text{P})$ s C_2H_4 v závislosti na tlaku nosného plynu.

získanou technikou SIFT při tlaku 0.35 Torr. Rychlostní konstanty pro jednotlivé kanály, k_3 pro (52a) a k_{BIN} pro (52b), byly určeny dvěma metodami, které jsou popsány v následujících odstavcích.

První metoda spočívala ve vynásobení naměřené rychlostní konstanty k_{eff} rozdělením produktů (šlo tedy o stejnou metodu, jaká byla použita při určování parciálních rychlostních konstant i v dalších reakcích s více kanály, prezentovaných v této práci). Typický graf rozdělení produktů (γ_1 , γ_2) jako funkce KE_{CM} při konstantním tlaku ($p = 0.39$ Torr) je na obr. 37. Byl přitom učiněn předpoklad, že signály jednotlivých iontů jsou úměrné příslušným



Obr. 35: Závislost binární rychlostní konstanty k_{BIN} na KE_{CM} (reakce $Si^+(^2P)$ s C_2H_4) získaná z tlakové závislosti k_{eff} . Symbol $\boxtimes$ značí rychlostní konstantu binárního kanálu vypočtenou z k_{eff} a rozdělení produktů (při 0.35 Torr) převzatých z práce [99]. Čárkovaná čára představuje mocninovou funkci s exponentem $m = -0.5$, získanou proložení dat.

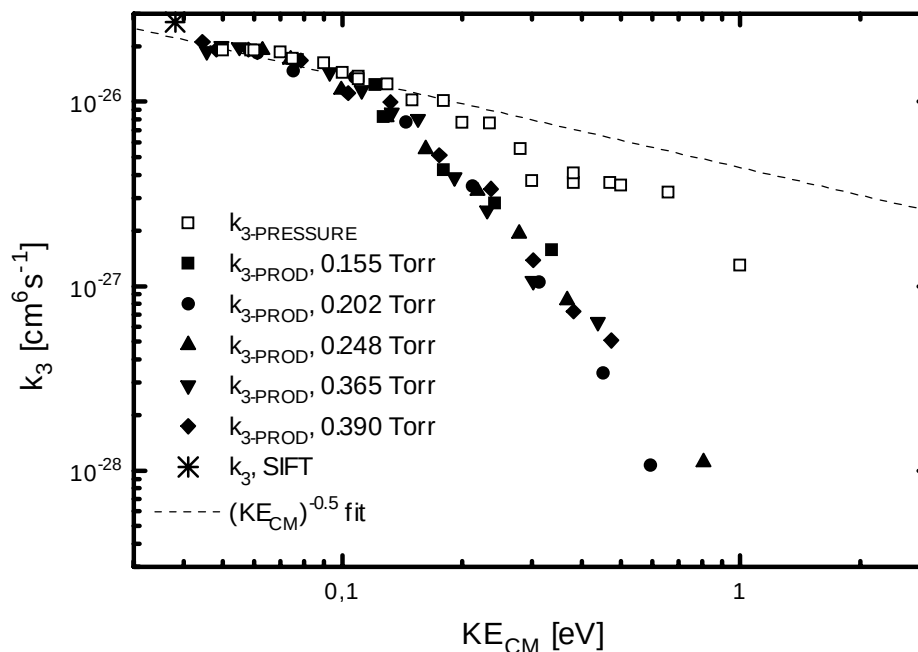
koncentracím těchto iontů na vstupu hmotnostního spektrometru. Hmotovou diskriminaci bylo možné zanedbat, neboť produkty se vzájemně liší pouhou jednou hmotnostní jednotkou. Rovněž bylo předpokládáno, že je možné zanedbat rozdíly v difúzních ztrátách obou produkovaných iontů. Z obr. 37 vyplývá, že při nízkých energiích převládá produkce $SiC_2H_4^+$, s rostoucí energií však produkce tohoto iontu klesá a dominantním produktem se stává iont $SiC_2H_3^+$. Stejný jev byl pozorován i při ostatních tlacích, při nichž bylo měření prováděno. Při tlaku 0.35 Torr bylo získáno stejné rozdělení produktů, jaké uvádí práce [99]. Získané hodnoty γ_1 a γ_2 byly použity k výpočtu odpovídajících rychlostních konstant:

$$k_{BIN-PROD} = k_{eff} \cdot \gamma_2 \quad (53a)$$

$$k_{3-PROD} = \frac{k_{eff} \cdot \gamma_1}{[M]} \quad (53b)$$

kde přípona PROD v dolním indexu značí, že rychlostní konstanta byla určena z rozdělení produktů.

Druhá metoda pro určení parciálních rychlostních konstant využívala tlakové závislosti hodnot k_{eff} . Pokud jsou hodnoty k_{eff} měřeny při konstantním KE_{CM} , je možné určit rychlostní konstantu trojčasticového kanálu (k_3) a binárního kanálu (k_{BIN}) s využitím vztahu

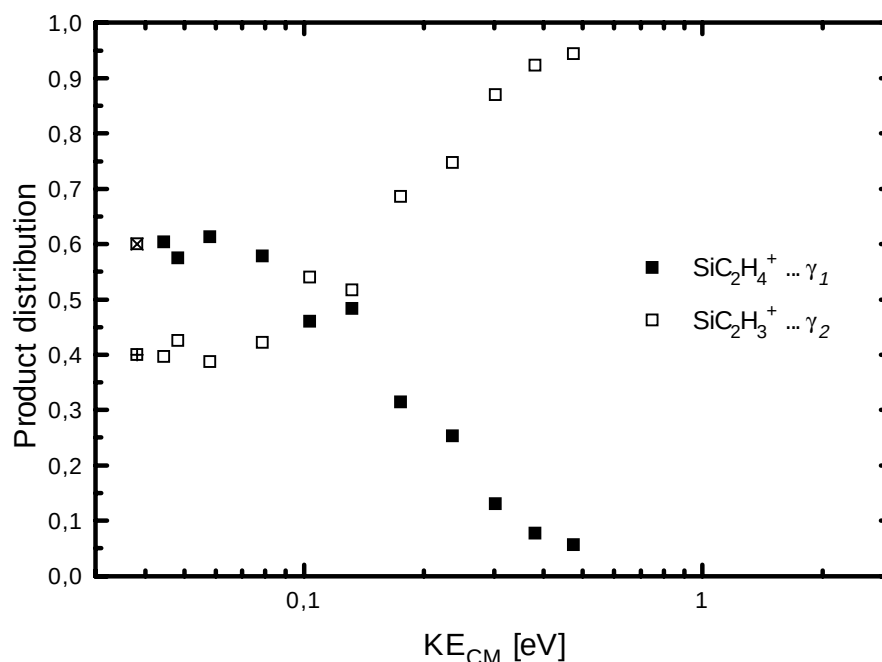


Obr. 36: Závislost rychlostní konstanty trojčásticového kanálu reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_4 na KE_{CM} . Prázdné čtverce ($\square$) značí $k_{3\text{-PRESSURE}}$ (určenou z tlakové závislosti k_{eff} viz obr. 34). Plné symboly značí $k_{3\text{-PROD}}$ určenou z rozdělení produktů. Hvězdička (*) značí odpovídající data převzatá z práce [99]. Tečkovaná čára byla získána fitováním dat při nízkých KE_{CM} funkcí tvaru $\text{const} \cdot (KE_{\text{CM}})^{-0.5}$.

(38). Kromě určení hodnot parciálních rychlostních konstant umožňuje tento postup také ověřit, zda se trojčásticový kanál nachází v nízkotlakém režimu (*low pressure limit*). Graf závislosti hodnot k_{eff} na tlaku pro různé hodnoty KE_{CM} je na obr. 34. Závislosti jsou vesměs dobře lineární, malé zakřivení se projevuje pro $KE_{\text{CM}} = 0.06 \text{ eV}$ a tlak blíží se 0.5 Torr . Hodnoty k_{BIN} byly určeny pomocí extrapolace hodnot k_{eff} do tlaku $p = 0$, hodnoty k_3 byly určeny ze sklonů tlakových závislostí k_{eff} . V dalším budou hodnoty rychlostních konstant určené touto metodou značeny příponou PRESSURE v dolním indexu. Energetická závislost získaných hodnot $k_{\text{BIN-PRESSURE}}$ je vynesena na obr. 35, energetická závislost $k_{3\text{-PRESSURE}}$ je na obr. 36.

Jestliže reakce probíhá podle schématu (37), platí $k_{3\text{-PRESSURE}} \equiv k_{3\text{-PROD}}$ a $k_{\text{BIN-PRESSURE}} \equiv k_{\text{BIN-PROD}}$. Hodnoty $k_{3\text{-PROD}}$ a $k_{3\text{-PRESSURE}}$ jsou vyneseny v grafu na obr. 36. Pro $KE_{\text{CM}} < 0.1 \text{ eV}$ se obě závislosti překrývají, hodnoty $k_{\text{BIN-PROD}}$ a $k_{\text{BIN-PRESSURE}}$ se v tomto energetickém rozsahu rovněž shodují. Ve zmíněném energetickém rozsahu lze energetickou závislost získaných hodnot k_3 popsat mocninou funkcí s exponentem -0.5 (viz čárkovaná čára na obr. 36):

$$k_3 \doteq k_{30} \cdot (KE_{\text{CM}})^{-0.5} \quad (54)$$



Obr. 37: Závislost rozdělení produktů reakce $\text{Si}^+(\text{P})$ s C_2H_4 na KE_{CM} při tlaku nosného plynu 0.39 Torr. Symboly s křížkem značí příslušné hodnoty γ_1 a γ_2 převzaté z práce [99] (tlak $p = 0.35$ Torr).

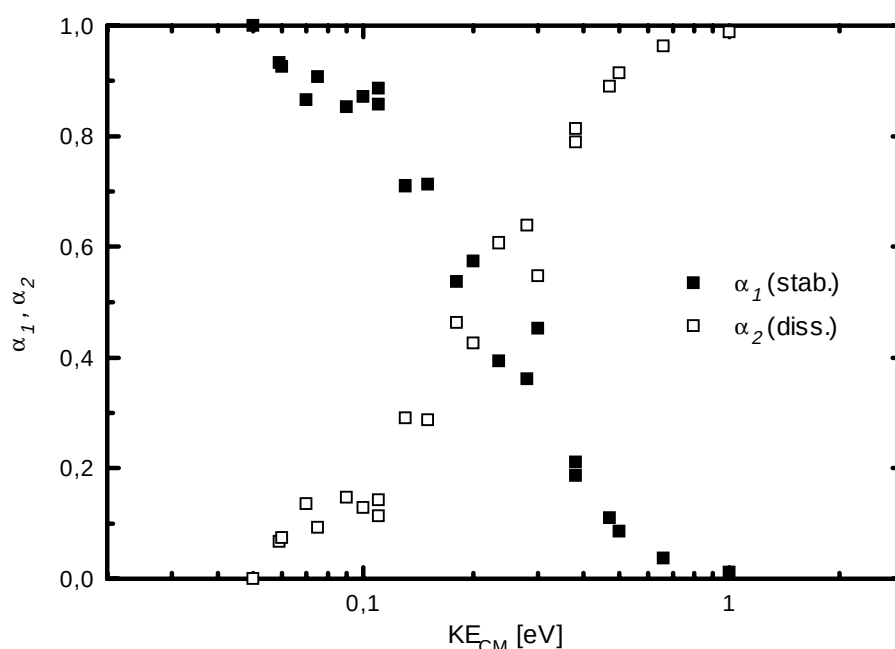
kde k_{30} je konstanta úměrnosti. Exponent s hodnotou -0.5 je v souladu s hodnotou, již je možné získat pomocí jednoduchého modelu popsaného v [82] za předpokladu, že z různých energií vnesených do reakce pouze kinetická souvisí s KE_{CM} , neboť reagující iont je atomární a v základním stavu (blíže viz práci [77]). Závislost $k_{\text{BIN-PRESSURE}}$ na KE_{CM} může být v rozsahu od termálních energií do 0.5 eV rovněž aproximována mocninou funkcí s exponentem -0.5 :

$$k_{\text{BIN}} \doteq k_{\text{BIN}0} \cdot (KE_{\text{CM}})^{-0.5} \quad (55)$$

kde $k_{\text{BIN}0}$ je konstanta úměrnosti (viz obr. 35, čárkovaná čára). Stejná energetická závislost binární i trojčásticové rychlostní konstanty může znamenat, že rychlost binární i trojčásticové reakce je (v oblasti $KE_{\text{CM}} < 0.1$ eV) určena týž procesem. V případě trojčásticové reakce jsou všechny "kroky" předcházející stabilizaci spojeny s tvorbou a přeměnami reakčního komplexu. Pozorovaná podobnost energetických závislostí obou kanálů proto může být dána skutečností, že oba kanály "procházejí" týž srážkovým komplexem.

Odlišná situace ovšem nastává pro KE_{CM} převyšující 0.1 eV. Pro tyto energie se získané hodnoty $k_{\text{BIN-PROD}}$ liší od $k_{\text{BIN-PRESSURE}}$ a jsou tlakově závislé. Z těchto dat je zřejmé, že reakce produkující SiC_2H_3^+ nemá kinetiku druhého řádu. Pouze část iontů SiC_2H_3^+ je produkována v tlakově nezávislém procesu s rychlostní konstantou $k_{\text{BIN-PRESSURE}}$ s kinetikou druhého řádu. Proto bude v dalším tento koeficient ($k_{\text{BIN-PRESSURE}}$), odpovídající skutečně

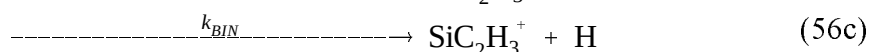
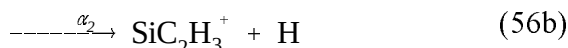
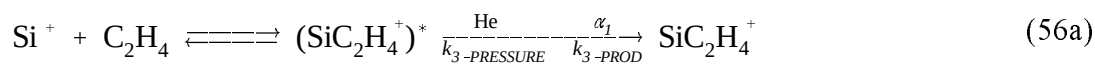
binárnímu kanálu, značen jen k_{BIN} . Hodnoty k_{3-PROD} klesají s rostoucí energií rychleji, než hodnoty $k_{3-PRESSURE}$ (viz obr. 36), což znamená, že je produkováno méně asociačního produktu SiC_2H_4^+ a více produktu SiC_2H_3^+ , než jak vyplývá z $k_{3-PRESSURE}$, pokud reakce probíhá v souladu se schématem (37). Z obr. 36 je přitom zřejmé, že hodnoty k_{3-PROD} jsou tlakově nezávislé, což znamená, že tyto hodnoty skutečně odpovídají trojčásticovému procesu. Pozorovaný rozdíl mezi k_{3-PROD} a $k_{3-PRESSURE}$ může být vysvětlen pomocí dalšího, dosud neuvažovaného mechanismu, jež způsobuje produkci SiC_2H_3^+ na úkor produkce SiC_2H_4^+ . Z důvodu již zmíněné tlakové nezávislosti hodnot k_{3-PROD} je možné vyloučit disociaci stabilizovaného iontu SiC_2H_4^+ v následných srážkách s atomy nosného plynu (blíže viz práce



Obr. 38: Závislost koeficientů α_1 a α_2 na KE_{CM} . Tyto koeficienty jsou úměrné pravděpodobnostem stabilizace excitovaného srážkového komplexu $(\text{SiC}_2\text{H}_4^+)^*$ na SiC_2H_4^+ (α_1 , plně čtverce) a disociace na SiC_2H_3^+ a H (α_2 , prázdné čtverce) ve srážkách s He.

[54], [131], a [132], v nichž byla studována disociace iontů driftujících v He). Předpokládáme proto, že ke "konverzi" SiC_2H_4^+ na SiC_2H_3^+ dochází již "na stupni" reakčního komplexu $(\text{SiC}_2\text{H}_4^+)^*$, který může být ve srážkách s He nejen stabilizován na asociační produkt SiC_2H_4^+ , či disociován zpět na reaktanty Si^+ a C_2H_4 , ale též může dojít k "srážkami indukované disociaci" tohoto komplexu na produkty SiC_2H_3^+ a H. Tato "srážkami indukovaná disociace" je proces způsobený srážkami s He; může se např. jednat o to, že ve srážkách s He je komplexu odebrána jistá energie tak, že již není možná zpětná disociace na reaktanty, avšak

stále ještě je energeticky možná disociace na SiC_2H_3^+ a H. Celá reakce může být zapsána pomocí schématu



kde α_1 a α_2 charakterizují rozdělení mezi srážkami indukovanou stabilizací (CIS, kanál (56a)) a srážkami indukovanou disociací (CID, kanál (56b)), přičemž platí $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Z celkové reakce (již odpovídá rychlostní konstanta k_{eff}) mají třetí částice vliv pouze v složce charakterizované součinem $k_{3-\text{PRESSURE}}[\text{M}]$ (kanály (56a) a (56b)). Z této složky celkové rychlostní konstanty vede pouze kanál (56a) (charakterizovaný koeficientem α_1) k produkci SiC_2H_4^+ , tento kanál byl využit k vyhodnocení $k_{3-\text{PROD}}$. Reakční rychlostní konstanty $k_{3-\text{PROD}}$ a $k_{3-\text{PRESSURE}}$ jsou svázány vztahem

$$k_{3-\text{PROD}} = \alpha_1 \cdot k_{3-\text{PRESSURE}} \quad (57)$$

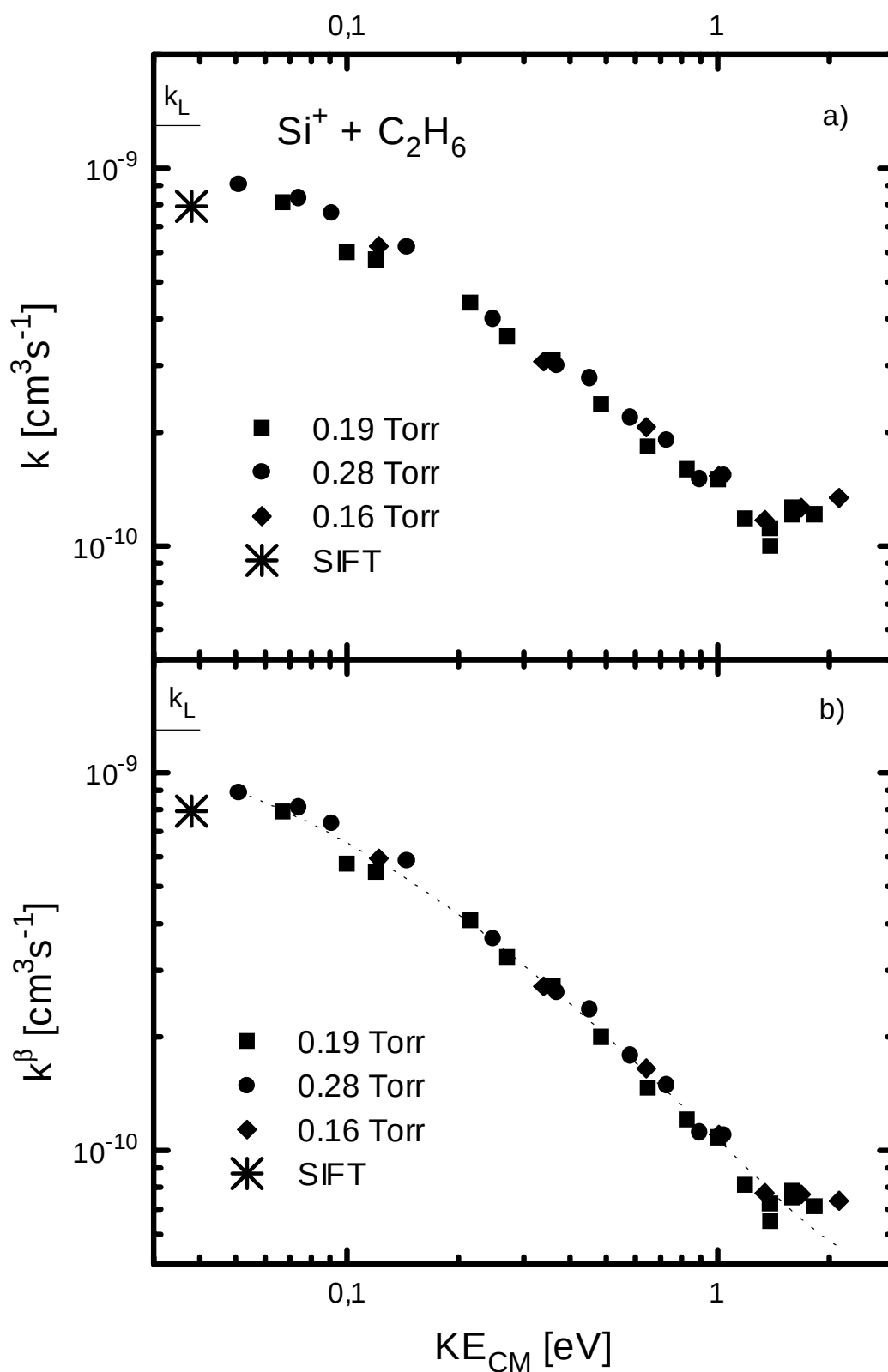
Jak $k_{3-\text{PROD}}$ tak $k_{3-\text{PRESSURE}}$ mohou být určeny z experimentu a následně je možné vypočítat "větvení poměr" mezi srážkovou stabilizací - asociační kanál (56a) - a srážkami indukovanou disociací (56b). α_1 a α_2 byly vypočteny pro každou hodnotu (bod) $k_{3-\text{PRESSURE}}$ vynesenu na obr. 36. Odpovídající hodnoty $k_{3-\text{PROD}}$ (pro dané KE_{CM}) byly určeny z fitu naměřenými hodnotami $k_{3-\text{PROD}}$. Získané hodnoty α_1 a α_2 jsou vyneseny v obr. 38. Z tohoto obrázku je patrné, že stabilizační kanál převládá ($\alpha_1 \doteq 1$) při nízkých KE_{CM} , kde se hodnoty $k_{3-\text{PROD}}$ a $k_{3-\text{PRESSURE}}$ shodují. Nad 0.1 eV disociace narůstá a pro $KE_{\text{CM}} > 0.2$ eV je již dominantní ($\alpha_1 < \alpha_2$).

4.3.7 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{^2P})$ s C_2H_6

Reakce $\text{Si}^+(\text{^2P})$ s C_2H_6 má tři binární kanály, v nichž se tvoří vazba Si-C, a jeden trojčásticový asociační kanál:

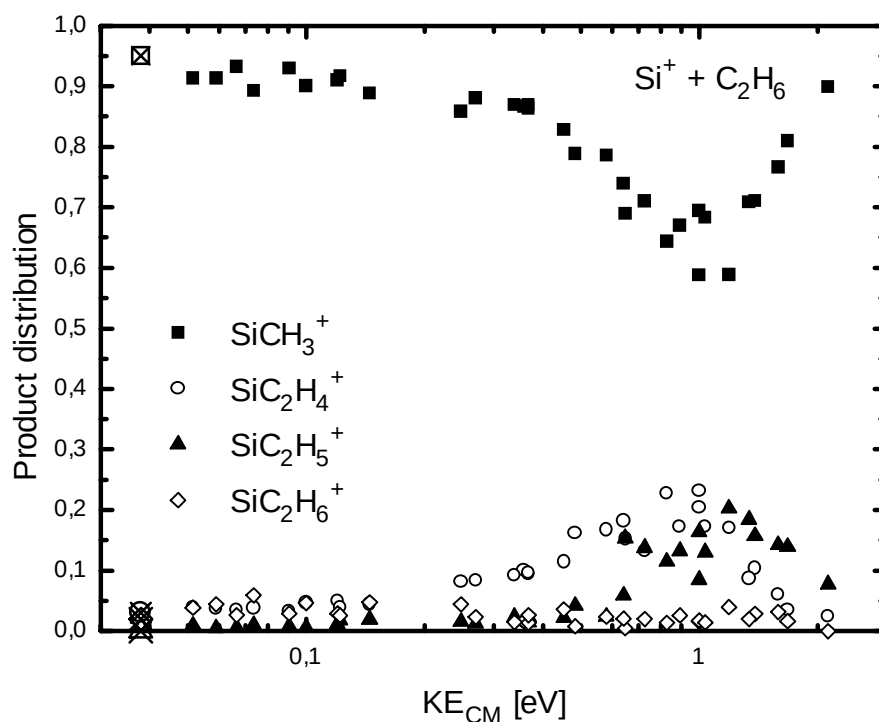


Reakční kanál (58a) vedoucí k produkci SiCH_3^+ a CH_3 převládá v celém proměřovaném energetickém rozsahu. Na obr. 39a je vynesena naměřená rychlostní konstanta reakce (58) v závislosti na KE_{CM} , uvedena je rovněž hodnota získaná technikou SIFT, převzatá z práce

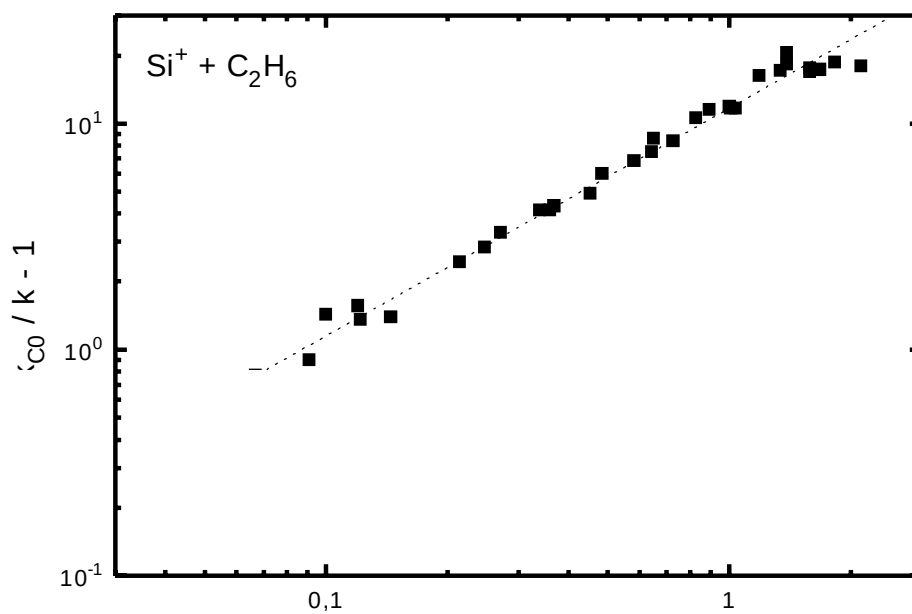


Obr. 39: a) Závislost rychlostní konstanty reakce $Si^+(^2P)$ s C_2H_6 na KE_{CM} . k_L představuje hodnotu srážkové rychlostní konstanty vypočtenou pomocí Langevinovy teorie. Hvězdička značí hodnotu získanou technikou SIFT a převzatou z práce [99] (naměřenou při 296 K a 0.35 Torr).

b) Závislost rychlostní konstanty k^β (získané " β -korekcí" dat na obr. a) na KE_{CM} . Tečkovaná čára odpovídá funkci (41) s parametry $k_0 = 1.4 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1}$, $KE_{CM} = 0.09 eV$, $m = 1.03$.



Obr. 40: Energetická závislost rozdělení produktů reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_6 . Hodnoty získané technikou SIFT při termální energii (převzaté z práce [99]) jsou označeny syboly s křížkem. V tlakovém rozsahu pokrytém měřením nebyla pozorována tlaková závislost rozdělení produktů.



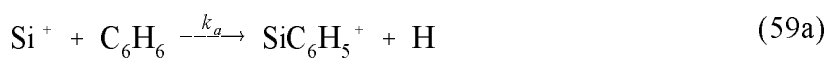
Obr. 41: Graf závislosti $\left(\frac{\beta k_0}{k} - 1\right)$ na KE_{CM} v reakci $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_2H_6 . Tečkovaná čára představuje funkci získanou lineární regresi v daných souřadnicích. Vynesená data byla naměřena v rozsahu tlaku nosného plynu 0.16 až 0.28 Torr.

[99], která je v dobré shodě s naměřenými daty. Na obr. 39b jsou vyneseny hodnoty k^β , získaná " β -korekcí" dat na obr. 39a. Tečkovaná čára představuje funkci získanou proložením naměřených dat pomocí vztahu (41), tímto postupem získané parametry jsou $m=1.03$, $KE_{CM1}=0.09$ eV, $k_0=1.4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

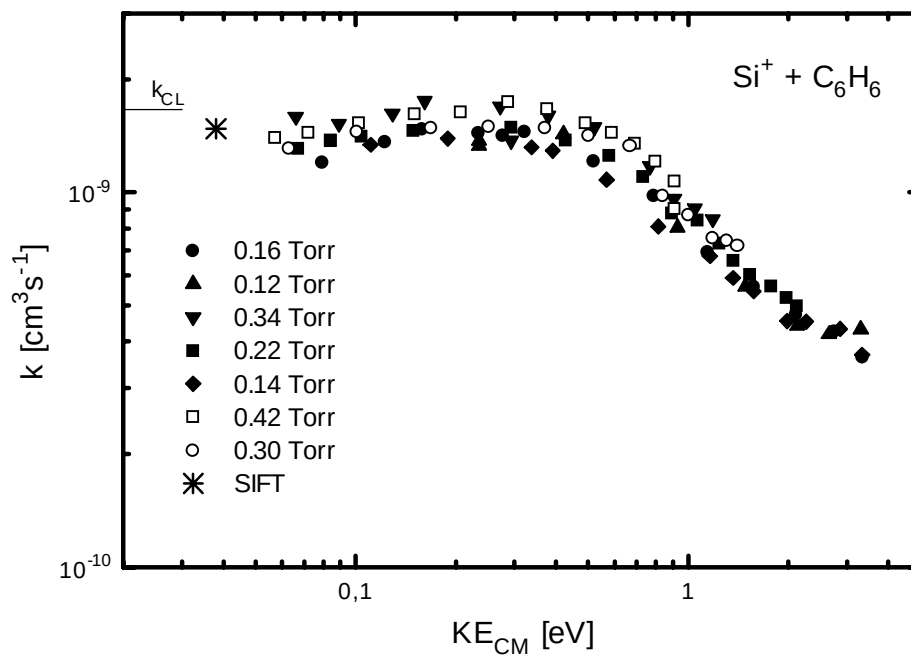
Na obr. 40 je vyneseno rozdělení produktů, které je v souladu s daty uvedenými v [107], avšak liší se např. v populaci SiCH_2^+ od rozdělení produktů získaného technikou SIFT [99]. Asociační produkt SiC_2H_6^+ byl přítomen pouze ve stopovém množství (jednotky %), jeho přítomnost je dalším nepřímým potvrzením předpokladu, že v reakci se tvoří srážkový komplex. Tlaková závislost rychlostní konstanty nicméně pozorována nebyla, což ovšem vzhledem k slabé přítomnosti asociačního produktu není překvapující. Na obr. 41 jsou vyneseny hodnoty poměru $\left(\frac{k_0}{k}-1\right)$ (viz kap. 4.2) v závislosti na KE_{CM} v log-log škále. Tečkovaná čára reprezentuje funkci získanou lineárním proložením naměřených dat (v log-log škále), takto získané parametry m a KE_{CM1} jsou shodné s parametry určenými fitováním závislosti k^β . Výborná linearita grafu (v log-log škále) přes více než jeden řád je dobrým potvrzením předpokladu, že poměr k_{-1}/k_2 může být aproximován mocninou funkcí tvaru $k_{-1}/k_2 \sim (KE_{CM})^m$.

4.3.8 Reakce iontu $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_6H_6

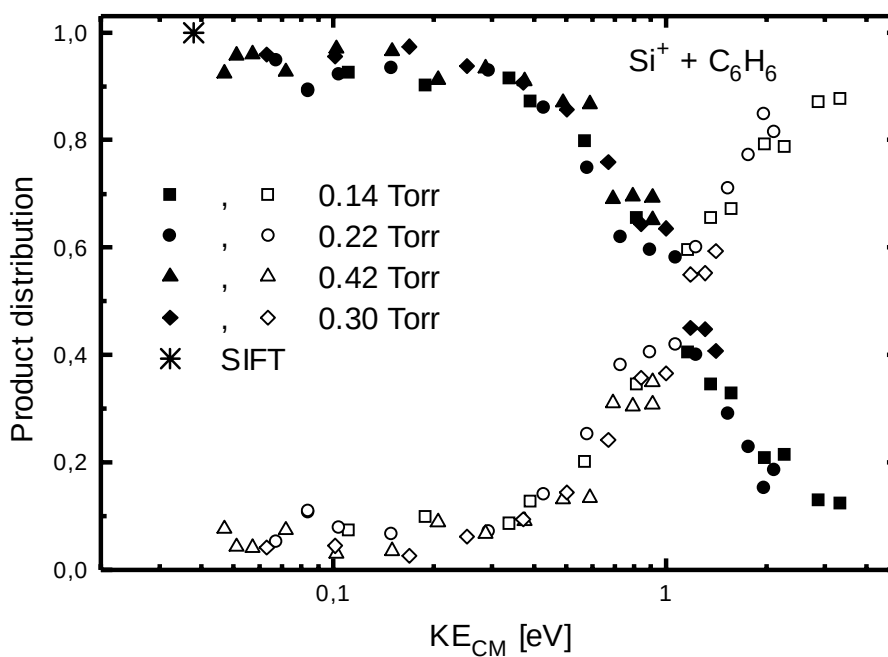
Tuto reakci studovali již dříve Allen a Lampe [89], Bohme a spolupracovníci [98] a Srinivas a spolupracovníci [133]. V našem experimentu byly v této reakci pozorovány dva ionizované produkty, které odpovídají dvěma reakčním kanálům, z nichž jeden je asociační:



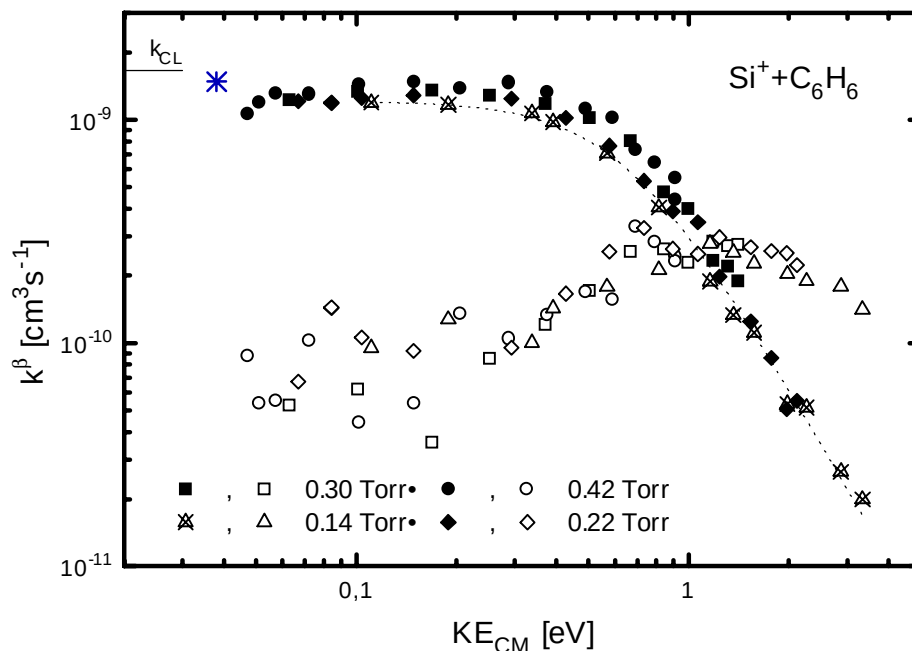
Naměřená závislost efektivní rychlostní konstanty k_{eff} na KE_{CM} je vynesena na obr. 42. Na tomto obrázku stojí za povšimnutí dobrá shoda naměřených dat s termální hodnotou [98] získanou při tlaku 0.34 Torr technikou SIFT a zjevná tlaková závislost daná přítomností asociačního kanálu reakce. Při nízkých energiích je reakce velmi rychlá, tj., její rychlostní konstanta se blíží příslušné konstantě k_{CL} , jak je z obrázku 42 dobře patrné. Na obr. 43 je vyneseno rozdělení produktů v závislosti na energii pro různé tlaky. Při nízkých energiích ($KE_{CM} < 0.4$ eV) převládá produkce SiC_6H_6^+ (90-95 %). S energií rostoucí nad 0.4 eV však produkce SiC_6H_6^+ klesá a pro $KE_{CM} > 1$ eV je již dominantní produkce SiC_6H_5^+ . Tlaková závislost rozdělení produktů je velmi slabá, prakticky zanedbatelná.



Obr. 42: Energetická závislost efektivní binární rychlostní konstanty reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s C_6H_6 ($k_{\text{CL}} = 1.66 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Hodnota $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ získaná technikou SIFT (převzatá z [98]) je označena hvězdičkou.



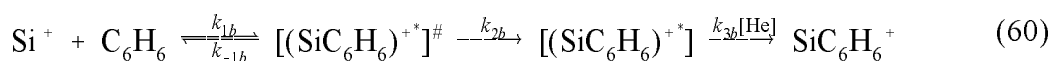
Obr. 43: Rozdělení produktů reakce $\text{Si}(\text{}^2\text{P})$ s C_6H_6 v závislosti na energii. Prázdné symboly odpovídají produktu SiC_6H_5^+ , plné produktu SiC_6H_6^+ . Hvězdička (*) značí data získaná technikou SIFT [98].



Obr. 44: Rychlostní konstanty kanálů (59a) (prázdné symboly) a (59b) (plné symboly) reakce $\text{Si}^+(^2\text{P})$ s C_6H_6 . Tečkovaná čára představuje funkci získanou proložením dat naměřených při tlaku 0.14 Torr mocninou funkcí.

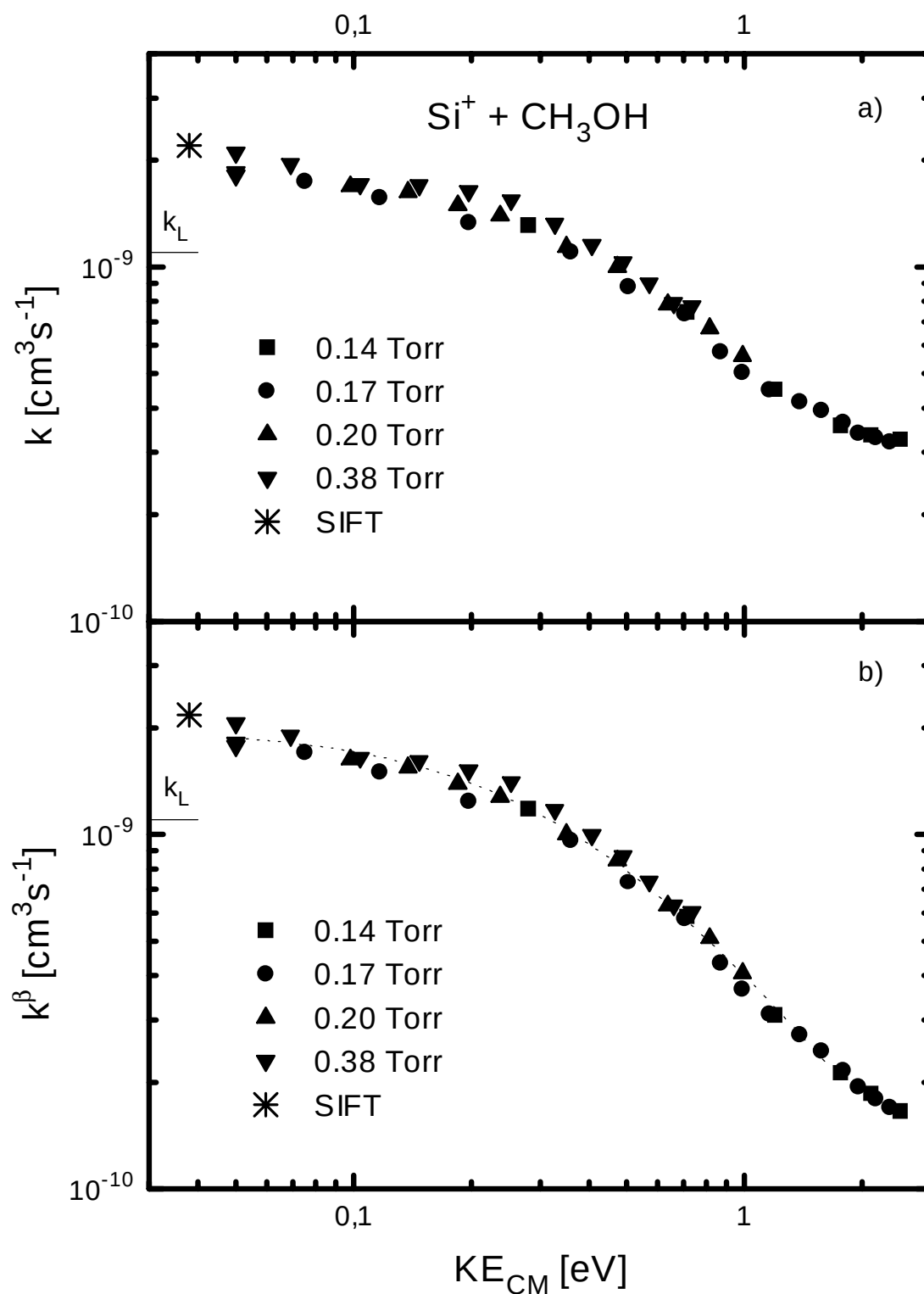
Na obr. 44 jsou vyneseny energetické závislosti " β -korigovaných" rychlostních konstant k_a a k_b , které odpovídají rychlostním konstantám jednotlivých kanálů reakce (59). Za povšimnutí stojí zcela odlišný tvar obou závislostí, závislost rychlostní konstanty asociačního kanálu (59b) je přitom obdobná jako je tomu v případě binárních reakcí v nichž dochází k tvorbě srážkových komplexů.

Podrobná analýza (kterou je možné nalézt v [134]) kanálu (59b) vede k závěru, že tvorba dlouhožijícího komplexu v této reakci není prostá srážka, ale zřejmě se jedná o několik oddělených kroků (tento předpoklad je v souladu se skutečností, že existují alespoň dva, ale spíše tři izomery iontu $(\text{Si}, \text{C}_6\text{H}_6)^+$, viz práci [133]). Reakční schéma kanálu (59b) proto může být zapsáno jako



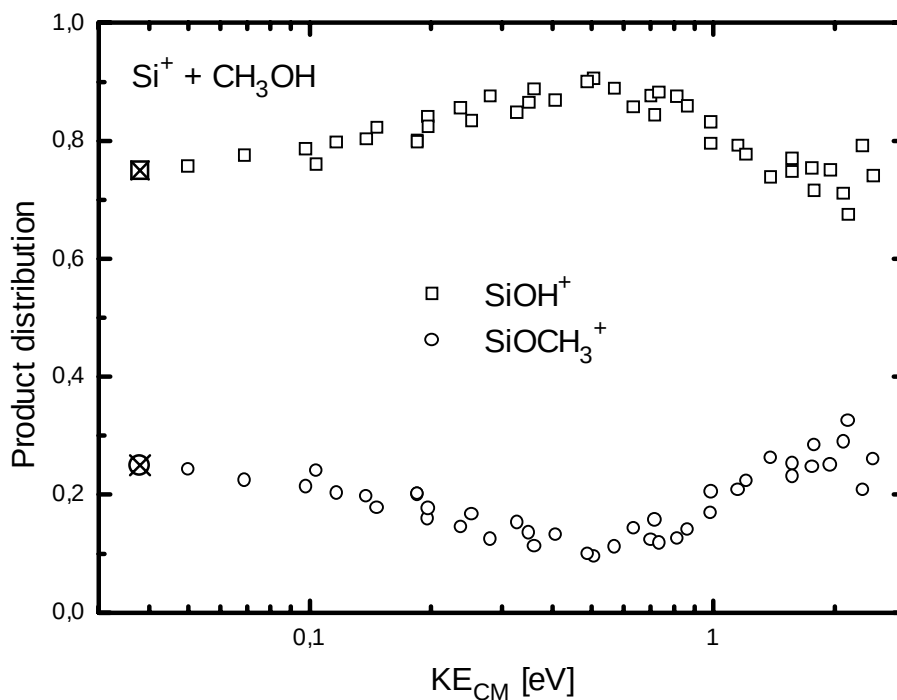
kde k_{1b} , k_{-1b} , k_{2b} , a k_{3b} jsou příslušné rychlostní konstanty a $[(\text{SiC}_6\text{H}_6)^+]^{\#}$ je komplex, který vzniká ve srážkách mezi $\text{Si}^+(^2\text{P})$ a C_6H_6 . Určit teoreticky energetickou závislost takového typu reakce je poněkud složitější. Postup podrobně popsany v práci [134] však vede k závěru, že i energetická závislost této reakce je aproximovatelné pomocí mocninné funkce a platí

$$k_b \approx k_{1b} \frac{1}{1 + \frac{k_{-1b}}{k_{2b}}} = \beta k_{b0} \frac{1}{1 + \left(\frac{KE_{CM}}{KE_{CM1}} \right)^m} \quad (61)$$

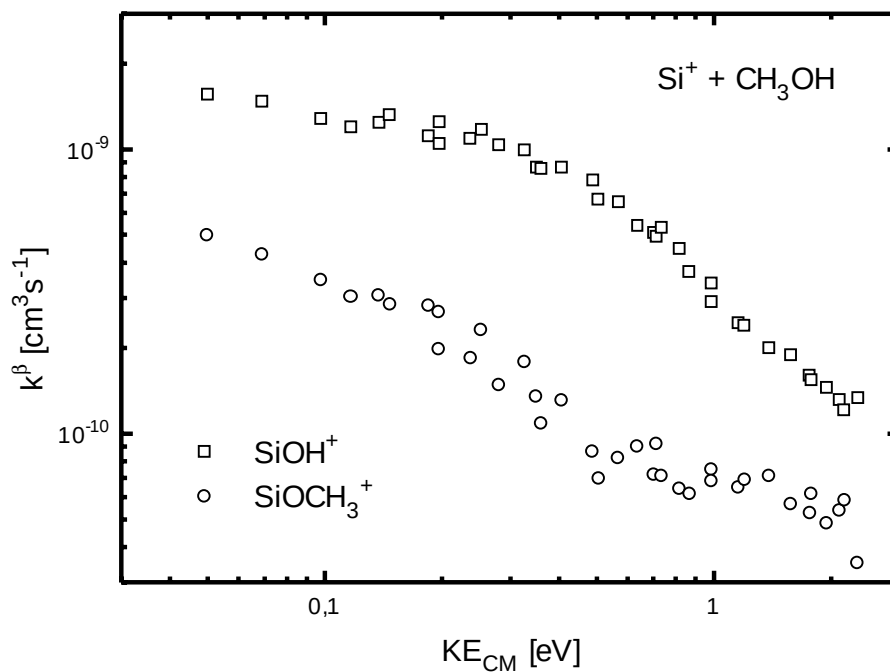


Obr. 45: a) Závislost rychlostní konstanty reakce $Si^+(^2P)$ s CH_3OH , k , na KE_{CM} . k_L značí srážkovou rychlostní konstantu reakce vypočtenou s pomocí Langevinovy teorie. Hvězdička (*) značí hodnotu rychlostní konstanty při termální energii, získanou technikou SIFT a převzatou z [94].

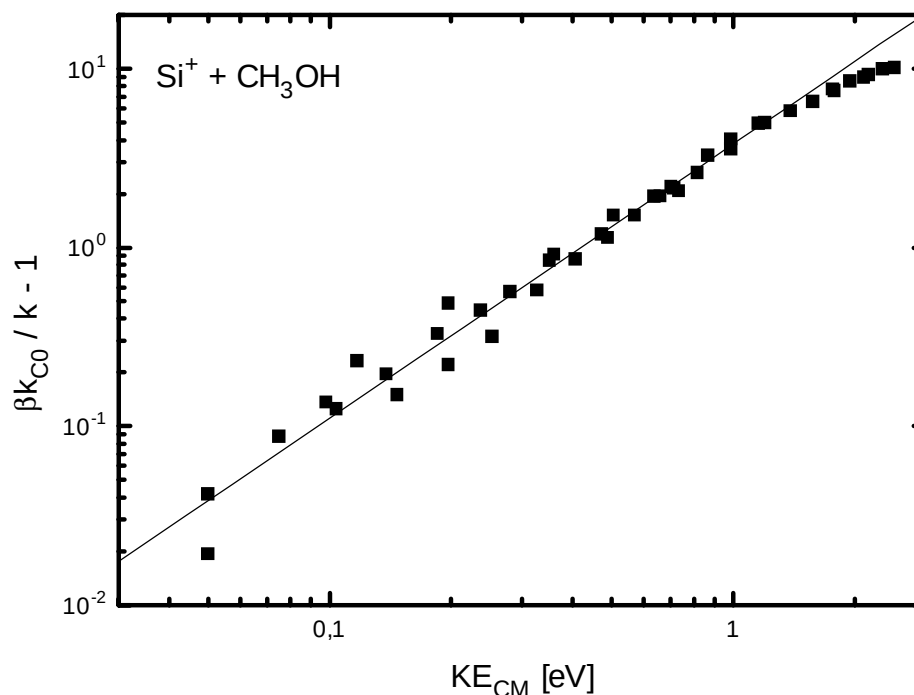
b) Závislost " β -korigované" rychlostní konstanty, k^β , na KE_{CM} .



Obr. 46: Energetická závislost rozdělení produktů reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s CH_3OH . Termální hodnota získaná technikou SIFT je označena křížkem (X).



Obr. 47: " β -korigované" parciální rychlostní konstanty odpovídající produkci SiOH^+ a SiOCH_3^+ v reakci $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s CH_3OH .



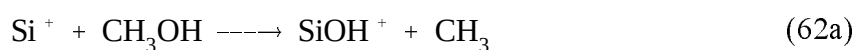
Obr. 48: Graf $\left(\frac{\beta k_{Co}}{k} - 1\right)$ v závislosti na KE_{CM} pro reakci $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s CH_3OH . Tečkovaná čára vznikla lineární regresí dat v daných souřadnicích.

kde k_{b0} , KE_{CMI} a m jsou konstanty.

Hodnoty k_b získané při konstantním tlaku (0.14 Torr) byly fitovány funkcí (61) a získané parametry jsou $m = 2.6$, $k_{b0} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, a $KE_{CMI} = 0.65 \text{ eV}$.

4.3.9 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s CH_3OH

Reakce $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s metylalkoholem má dva kanály:

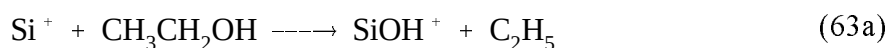


Měřené (k) a " β -korigované" (k^β) rychlostní konstanty, jsou v závislosti na KE_{CM} vyneseny na obr. 45, v tomto obrázku je zanesena i termální hodnota určená pomocí techniky SIFT, převzatá z práce [94], která je s našimi daty v dobré shodě. Z povšimnutí stojí rovněž fakt, že experimentálně získané hodnoty rychlostní konstanty převyšují dvojnásobně rychlostní konstantu určenou pomocí Langevinovy teorie (viz kap. 4.2), která je v obrázku označena k_L . Tečkovaná čára odpovídá funkci získané fitováním experimentálních dat pomocí vztahu (41), parametry získané fitováním mají hodnoty $m = 1.39$, $KE_{CMI} = 0.37 \text{ eV}$, $k_0 = 1.99 \cdot 10^{-9}$

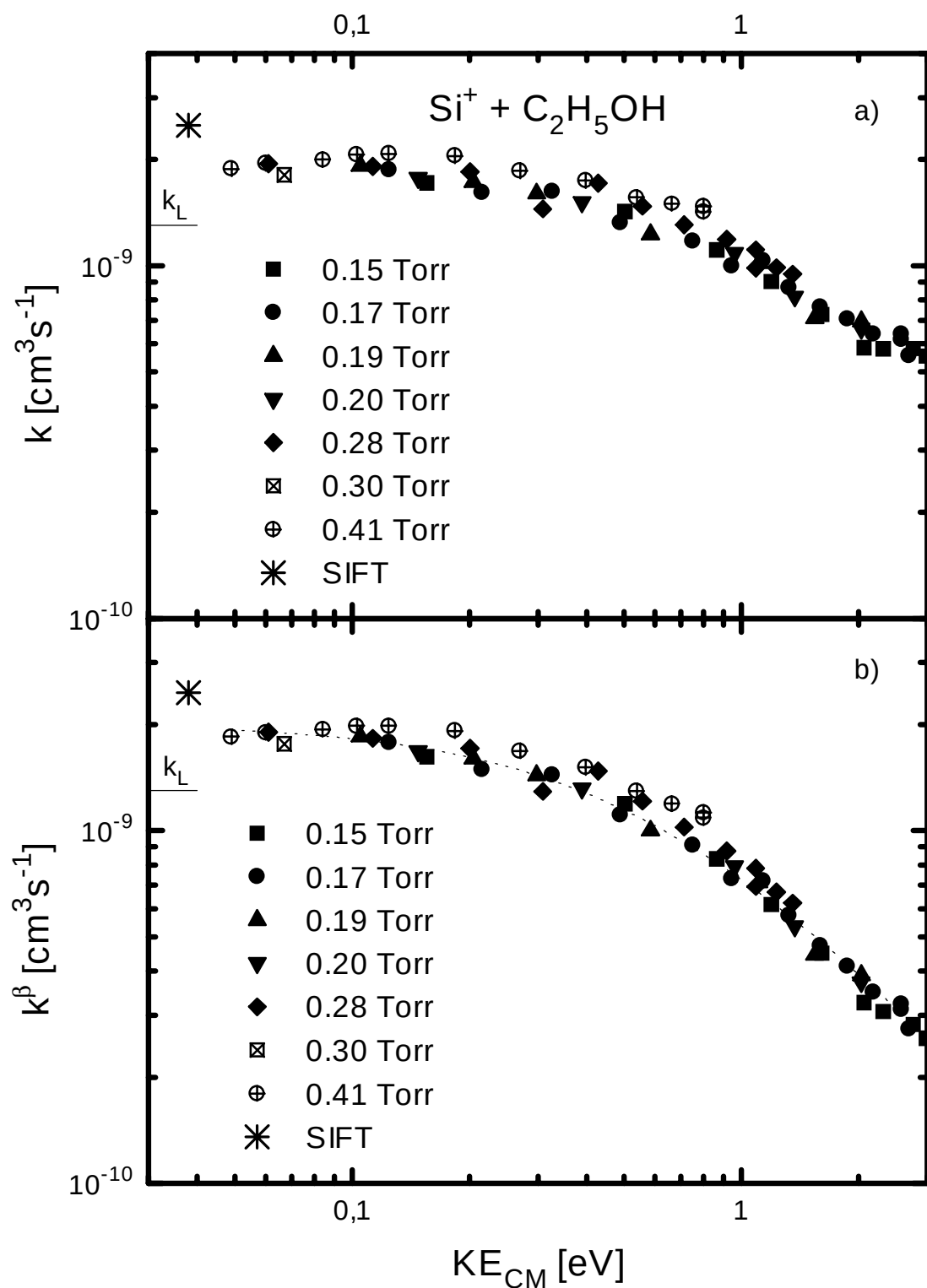
cm^3s^{-1} . Na obrázku 46 je vyneseno rozdělení produktů, data získaná pomocí SIFT (označená křížkem) jsou s našimi daty ve vynikající shodě. Na obr. 47 jsou vyneseny energetické závislosti parciálních rychlostních konstant pro kanály (62a) a (62b). Tlaková závislost rozdělení produktů nebyla pozorována, tlaková závislost měřené rychlostní konstanty je pouze slabá. Při nízkých energiích byly pozorovány stopy asociačního produktu, SiCH_3OH^+ , vznikajícího zřejmě stabilizací srážkového komplexu. Energetická závislost poměru $\left(\frac{k_0}{k} - 1\right)$ je na obr. 48. Linearita tohoto grafu pro $KE_{CM} \leq 1$ je opět signálem dobré aproximovatelnosti energetické závislosti poměru k_{-1}/k_2 mocninnou funkcí.

4.3.10 Reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Při studiu reakce iontu $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ s etylalkoholem byl pozorován jeden hlavní produkt s hmotou 45, předpokládáme proto, že reakční schéma lze zapsat jako



Naměřené (k) a " β -korigované" (k^β) rychlostní konstanty jsou vyneseny na obr. 49. Stejně jako většina reakcí prezentovaných v této práci, je i tato reakce velmi rychlá při termálních energiích, s rostoucí energií však její rychlostní konstanta prudce klesá. Naměřená data jsou v dobré shodě s termální hodnotou získanou technikou SIFT, převzatou z práce [94]. Vzhledem k vysoké reaktivitě produkovaného SiOH^+ s $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a vzhledem k přítomnosti mnoha sekundárních ionizovaných produktů není možné vyloučit slabou produkci iontu SiH^+ v reakci. Z obrázku 49 je patrná tlaková závislost reakční rychlostní konstanty v intervalu $0.1 \leq KE_{CM} \leq 1$ eV. Díky tomu, že zmíněná tlaková závislost je (v poměrně širokém tlakovém rozsahu) pouze slabá, tj. příslušná konstanta k_3 je malá, je možné pro nejmenší proměřované tlaky (0.15 Torr, 0.17 Torr) zanedbat ve vztahu (38) součin $k_3[\text{M}]$ vůči k_{BIN} , a získat tak hodnoty binární rychlostní konstanty v celém proměřovaném energetickém rozsahu. Fitováním těchto hodnot pomocí vztahu (41) byly získány parametry charakterizující binární (tlakově nezávislý) kanál reakce (63), hodnoty těchto parametrů jsou $m = 1.22$, $KE_{CMI} = 0.62$ eV, $k_0 = 2.02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.



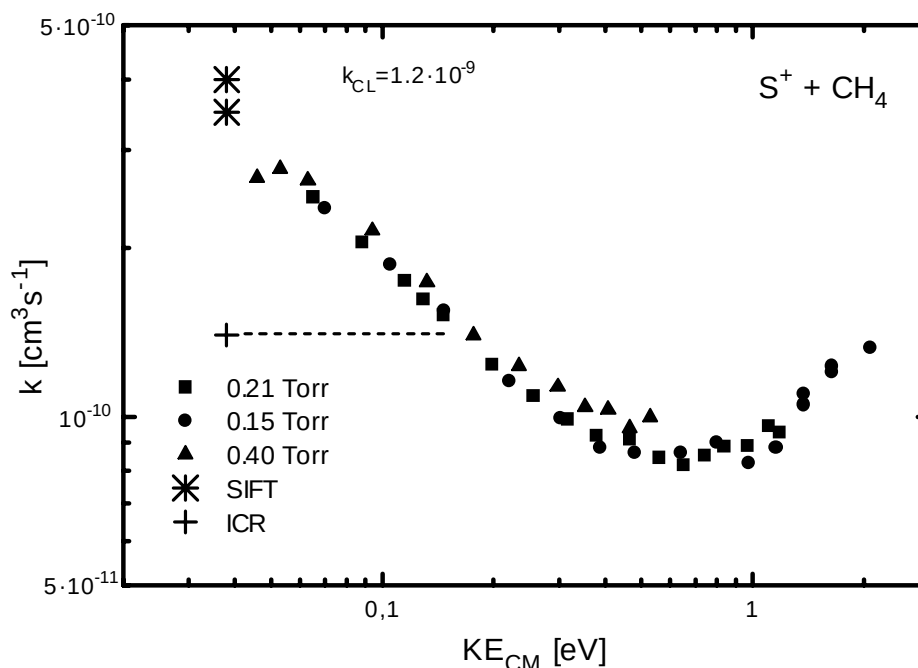
Obr. 49: a) Závislost rychlostní konstanty reakce $Si^+(^2P)$ s C_2H_5OH , k , na KE_{CM} . k_L značí hodnotu srážkové rychlostní konstanty reakce vypočtenou z Langevinovy teorie. Hvězdička ($*$) značí hodnotu k při termální energii, získanou technikou SIFT, převzatou z [94].

b) Závislost " β -korigované" rychlostní konstanty, k^β , na KE_{CM} . Význam čárkované čáry viz text.

4.4 Reakce iontů síry

Studium reakcí iontu síry, S^+ , s neutrálními molekulami je motivováno především významem těchto reakcí v mezihvězdných oblacích [123], [124], [135]. Podobně významnou roli hrají i reakce iontů obsahujících síru, především reakce iontu SH^+ . Reakce iontu S^+ byly doposud studovány v experimentech typu ICR [126], [136], [137], aparaturách FA [138], [139], experimentech typu *flow-drift tube* [140], a aparaturách SIFT [135], [141], [142]. Energetická závislost rychlosti reakce iontů S^+ s molekulárním vodíkem a jeho izotopickými variantami byla studována pomocí techniky *guided ion beam* [143], [144]. Pohyblivost iontu S^+ v He byla měřena technikou *flow-drift tube* [140]. V poslední době se stala struktura, termochemie a reaktivita některých síru obsahujících iontů předmětem teoretického studia (viz např. [145] a [146]). Reakce S^+ s acetylénem byla diskutována v teoretické práci [145].

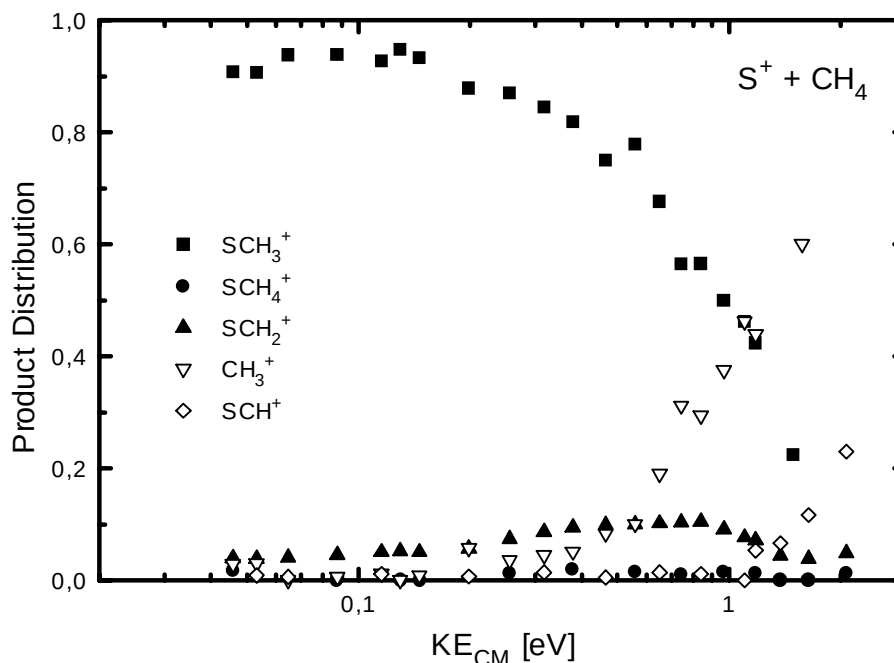
Podobně jako v případě iontů Si^+ , bylo i studium reakcí iontů S^+ prezentované v této práci zaměřeno na reakce, jejichž rychlostní konstanty (nebo alespoň rychlostní konstanty některých jejich kanálů) klesají s rostoucí KE_{CM} . Takové chování reakční rychlostní konstanty je potom vysvětlitelné pomocí modelu, předpokládajícího, že v reakci dochází k tvorbě excitovaného reakčního komplexu (tento model je popsán v kapitole 4.2). Experiment probíhal podobným způsobem, jako při měření reakcí iontů Si^+ , viz kap. 4.3. Ionty S^+ byly produkovány z H_2S dopadem elektronů ve vysokotlakém iontovém zdroji. Stejně jako v případě iontů Si^+ , bylo i v případě iontů S^+ zapotřebí určit jejich vnitřní stav. K tomuto účelu byl použit jako reaktant molekulární vodík (H_2). Reakce základního stavu $S^+(^4S)$ s H_2 je endotermní a velmi pomalá, zatímco reakce excitovaných stavů S^{+*} (konkrétně stavů 2P a 2D) s H_2 jsou rychlé ($5.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) s produktem SH^+ , viz [142] a [143]. Fakt, že po přidání H_2 jako reaktantu byla pozorována produkce SH^+ proto vedl k závěru, že část produkováných iontů S^+ je v excitovaném stavu. Za účelem deexcitace těchto vzbuzených iontů byl do nosného plynu (He) přimísen v malém množství N_2 . Přibližně 1 % N_2 v He bylo dostatečné k deexcitaci všech iontů S^+ před jejich vstupem do reakční oblasti. Stupeň deexcitace byl kontrolován reakcí s H_2 . Rovněž byla měřena pohyblivost iontu S^+ a naměřené hodnoty jsou v souladu s hodnotami uvedenými v [140].



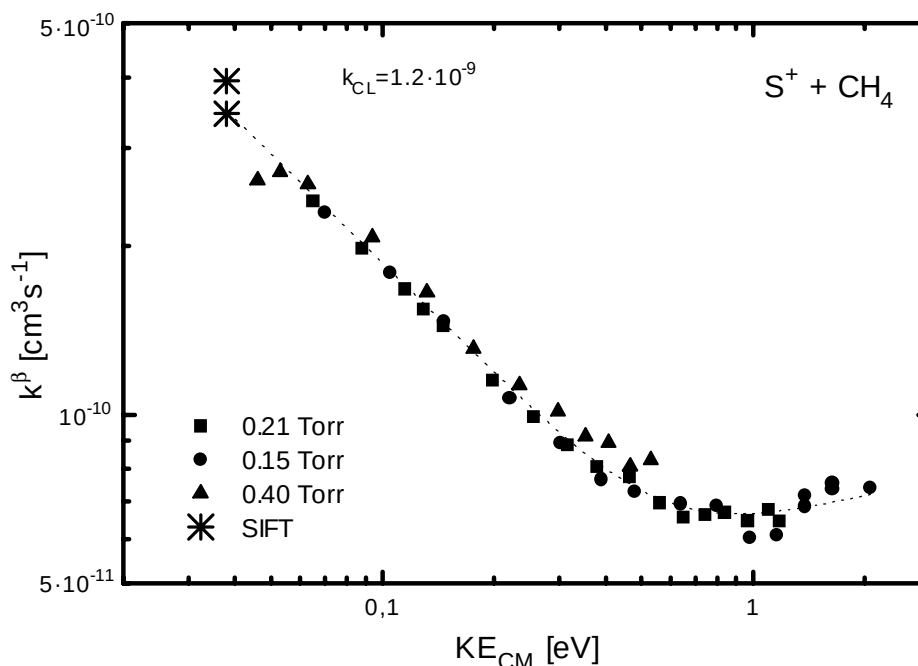
Obr. 50: Závislost rychlostní konstanty reakce $S^+(^4S)$ s CH_4 , k , na KE_{CM} ($k_{CL} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Dříve získané hodnoty ze SIFT experimentů jsou $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [135], [141] a $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [142], a z ICR experimentu $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [136].

4.4.1 Reakce $S^+(^4S)$ s CH_4

Reakce S^+ s CH_4 byla již několikrát předmětem studia, částečně z toho důvodu, že může být zdrojem H_2CS , kterážto molekula je pozorována v mezihvězdných mračnecích [123], [135], [147]. Ve starších experimentech prováděných technikou ICR [136] byl pozorován produkt SCH^+ a naměřená reakční rychlostní konstanta měla hodnotu $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Rychlostní konstanty reakcí S^+ v základním (4S) i excitovaném (2D a 2P) stavu s CH_4 byly při termální energii měřeny pomocí techniky SIFT v práci [142]. Naměřeny byly hodnoty $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro základní stav a $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro stav excitovaný, přičemž v reakci základního stavu $S^+(^4S)$ byl produkován pouze iont SCH_3^+ . Tatáž reakce byla technikou SIFT studována znovu, viz [135], [141], hodnota rychlostní konstanty reakce $S^+(^4S)$ s CH_4 publikovaná v těchto pracech je $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a kromě převládající produkce SCH_3^+ byla pozorována (byť v malém množství) i produkce SCH^+ . Ve zde popisovaném experimentu typu SIFDT byly měřeny rychlostní konstanty a rozdělení produktů v reakci $S^+(^4S)$ s CH_4 v energetickém rozsahu od energií téměř termálních až do 2 eV. Pozorovány byly následující reakční kanály:

Obr. 51: Rozdělení produktů v reakci $S^+ (^4S)$ s CH_4 .

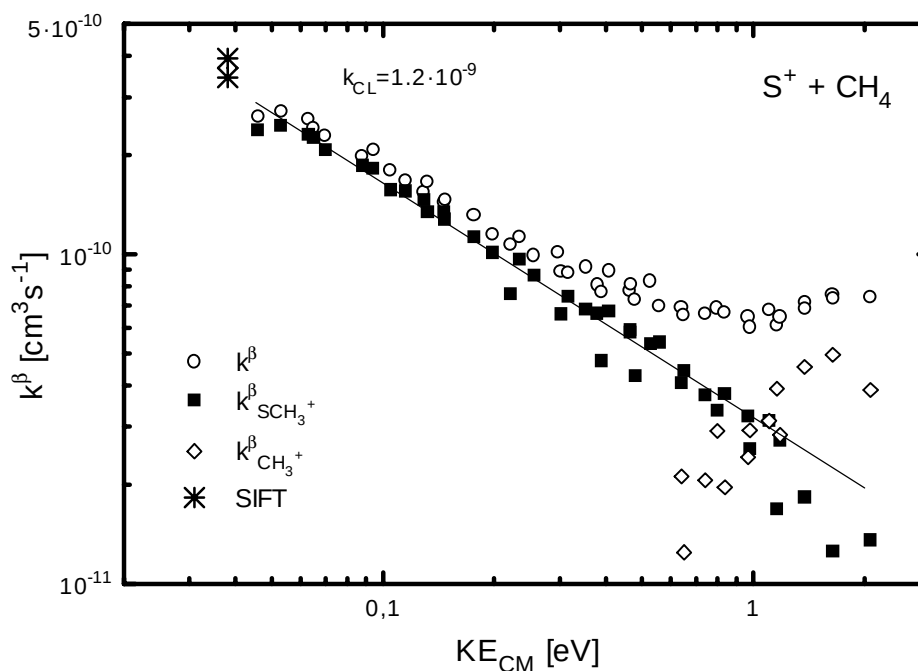
Naměřená data (celková rychlostní konstanta reakce (64) v závislosti na KE_{CM}) jsou na obr. 50, který obsahuje i starší data získaná technikami ICR a SIFT. Zatímco data získaná pomocí SIFT [135], [141], [142] jsou ve velmi dobré shodě s daty naměřenými v této práci, hodnota rychlostní konstanty změřená metodou ICR je příliš nízká. Tento rozpor je možné vysvětlit, pokud předpokládáme, že skutečná kinetická energie reaktantů v experimentu ICR převyšovala výrazně hodnotu termální, odpovídající 300 K. Námi naměřená rychlostní konstanta klesá s rostoucí energií na minimum v rozsahu KE_{CM} mezi 0.05 až 1 eV a pro energie nad 1 eV roste. Rozdělení produktů jak bylo určeno pro diskutovanou reakci je na obr. 51. Při nízkých energiích (blízkých energií termální) je dominantním produktem (90%) iont SCH_3^+ , jeho zastoupení však s rostoucí energií klesá. Při všech energiích byly pozorovány stopy asociačního produktu SCH_4^+ , což je v souladu s několikaprocentním nárůstem hodnot rychlostní konstanty při zvýšení tlaku z 0.21 na 0.4 Torr (viz obr. 50). Tato skutečnost může být rovněž považována za indikaci toho, že v reakci vznikají dlouhožijící reakční komplexy.



Obr. 52: Energetická závislost " β -korigované" rychlostní konstanty k^β reakce $S^+(^4S)$ s CH_4 . Tečkovaná čára vznikla proložením dat s využitím vztahu (45).

Tímto způsobem (tedy přes komplex) pravděpodobně probíhají exotermní kanály (64a), (64b), a (64e) (hodnoty ΔH^0 a ΔS^0 jsou uvedeny v tabulce 3). Při vyšších KE_{CM} byla pozorována produkce SCH^+ a CH_3^+ , kterážto je endotermní (viz tab. 3). Pro $KE_{CM} > 0.3$ eV produkce CH_3^+ prudce roste s rostoucí KE_{CM} a pro $KE_{CM} > 1$ eV se tento kanál (64d) již stává dominantním. Předpokládáme, že nárůst celkové rychlostní konstanty reakce pro energie přes 1 eV je způsoben právě s tímto kanálem. Pro energie $KE_{CM} > 1$ eV byl rovněž pozorován slabý nárůst produkce SCH^+ . Skutečnost, že ionty CH_3^+ nebyly produkovány při nízkých (téměř termálních) energiích slouží jako důkaz, že primární ionty S^+ byly ve svém základním stavu, neboť excitované stavy S^{+*} produkují v reakci s CH_4 iont CH_3^+ již při termální energii [142]. Produkce disociovaných neutrálních produktů v kanálech (64b), (64c), (64d) je příliš endotermní na to, aby ji bylo třeba uvažovat vzhledem k energetické škále v použitém SIFDT experimentu.

Získaná data po " β -korekci" (viz kap. 4.2) jsou vynesena na obr. 52. Z rychlostní konstanty k^β a z rozdělení produktů byly určeny rychlostní konstanty pro jednotlivé kanály. " β -korigované" rychlostní konstanty pro dva hlavní kanály (64a), (64d) jsou vyneseny v obr. 53. Reakční kanál, který převládá při nízkých hodnotách KE_{CM} a vede k produkci iontu SCH_3^+ , má zjevně zápornou energetickou závislost dokonale aproximovatelnou pomocí mocninného zákona (43). Za povšimnutí stojí dobrá linearita grafu při KE_{CM} měnícím se o

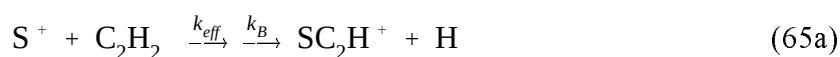


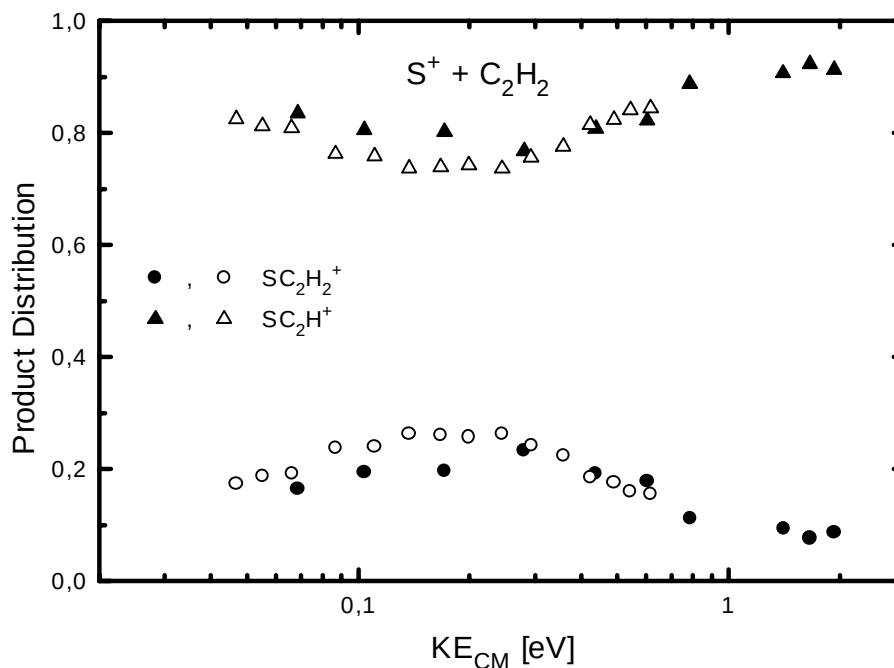
Obr. 53: " β -korigovaná" celková rychlostní konstanta reakce $S^+(^4S)$ s CH_4 a rychlostní konstanty kanálů (64a) a (64e) vedoucích k produkci SCH_3^+ a CH_3^+ . Plná čára byla získána lineární regresí v daných souřadnicích, získaná hodnota $m = 0.7$.

více, než jeden řád. Je proto důvodné předpokládat, že tento reakční kanál prochází stadiem excitovaného reakčního komplexu, jak bylo diskutováno v kapitole 4.2. Endotermní reakční kanál (64d), převládající při nejvyšších dosažených KE_{CM} a vedoucí k produkci CH_3^+ má naopak kladnou energetickou závislost rychlostní konstanty, která je typická pro endotermní reakce a reakce probíhající přes aktivační energetickou bariéru. Jak bylo uvedeno v kapitole 4.2, za předpokladu, že oba dominantní kanály (64a), (64d) jsou navzájem nezávislé, je možné vyjádřit souhrnnou rychlostní konstantu odpovídající oběma zmíněným kanálům vztahem (45). Tento vztah byl použit k fitování dat, jehož výsledek je zanesen v obr. 52 jako tečkovaná čára. Parametry získané fitováním jsou uvedeny v tab. 3.

4.4.2 Reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2

Reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 má dva kanály: tlakově nezávislý binární kanál (s rychlostní konstantou k_B) vedoucí k produkci SC_2H^+ a H a tlakově závislý trojčásticový kanál (s rychlostní konstantou k_T) s produktem $SC_2H_2^+$.

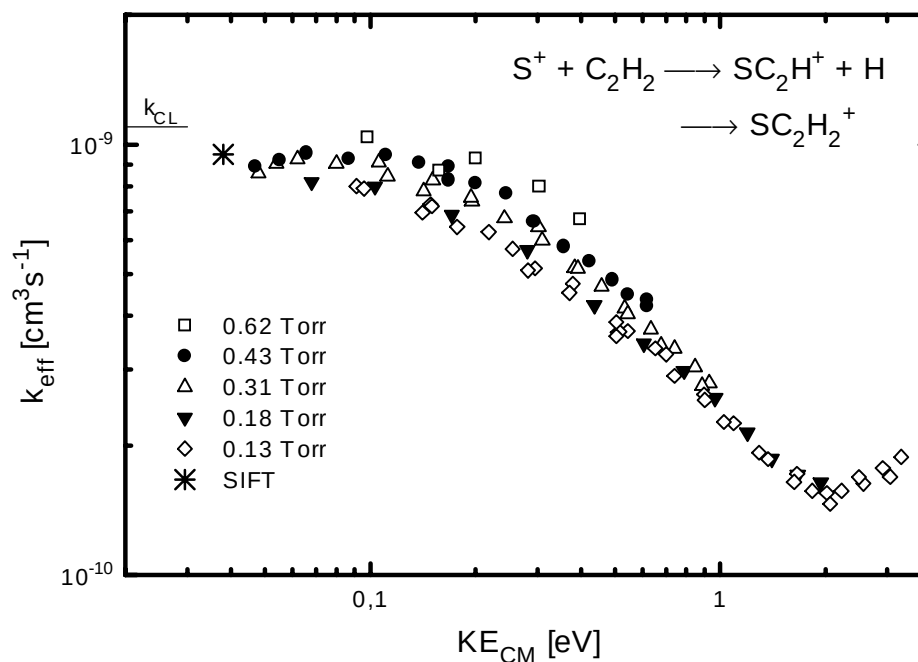




Obr. 54: Rozdělení produktů reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 . Plné symboly odpovídají tlaku 0.18 Torr, prázdné tlaku 0.43 Torr.

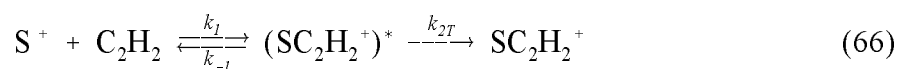
Pokud nebyly ionty S^+ deexcitovány srážkami s molekulami N_2 (viz úvod kap. 4.4), byla pozorována také produkce iontu $C_2H_2^+$ (z rozdělení produktů bylo v takovém případě možné určit, že bez použití N_2 - viz úvod kapitoly kap. 4.4 - se nachází v excitovaném stavu alespoň 20% všech iontů S^+ v reakční oblasti). Produkce $C_2H_2^+$ v reakci základního stavu S^+ je endotermní a po přidání N_2 již skutečně tento produkt pozorován nebyl. Na obr. 54 je vyneseno rozdělení produktů v závislosti na KE_{CM} pro dva různé tlaky; jak bylo možné očekávat, s rostoucím tlakem roste produkce $SC_2H_2^+$ (viz diskusi níže). Poměr produkce obou iontů je v rámci přesnosti měření konstantní pro $KE_{CM} \leq 0.4$ eV, při vyšších energiích asociační kanál zaniká. Konstantní poměr mezi trojčásticovým a binárním kanálem byl pozorován již dříve pro řadu reakcí majících současně trojčásticový i binární kanál. Např. v reakci iontu CH_3^+ s NH_3 klesají obě rychlostní konstanty (pro binární a trojčásticový kanál) s rostoucí KE_{CM} , avšak poměr obou kanálů se zachovává od termálních hodnot až po 0.2 eV (viz [83]). Podobná situace nastává i pro reakci Si^+ s C_2H_4 , popsanou v kapitole 4.3.6, kde je pro energie pod 0.08 eV poměr kanálů rovněž konstantní. Na druhou stranu, v jiných reakcích (jako je např. reakce Br^- s WF_6 , popsaná v práci [148]) dochází k výrazným změnám poměru kanálů s měnící se energií, zatímco rychlostní konstanta se nemění.

Naměřené hodnoty efektivní rychlostní konstanty (k_{eff}) pro reakci $S^+(^4S)$ s C_2H_2 jsou na obr. 55. Z tohoto obrázku je jasně patrná tlaková závislost hodnot k_{eff} . Z tlakové závislosti k_{eff} byly určeny rychlostní konstanty pro oba dílčí kanály, (65a) a (65b). Předpokládáme, že



Obr. 55: Efektivní binární rychlostní konstanta, k_{eff} reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 . Hodnota SIFT je převzata z práce [135].

trojčasticový kanál probíhá prostřednictvím tvorby dlouhožijícího srážkového komplexu, stabilizovaného ve srážkách s atomy nosného plynu, He:



kde (v souladu se značením zavedeným v kap. 4.2) k_I je binární rychlostní konstanta tvorby komplexu $(SC_2H_2^+)^*$, k_{-I} je rychlostní konstanta disociace srážkového komplexu zpět na primární iont S^+ a reaktant C_2H_2 a k_{2T} je binární rychlostní konstanta stabilizace srážkového komplexu ve srážkách s He na $SC_2H_2^+$. Použitím *steady-state* přiblížení na $(SC_2H_2^+)^*$ (viz též kap. 4.2) dostaneme

$$k_T = k_I \frac{k_{2T} [He]}{k_{-I} + k_{2T} [He]} \quad (67)$$

a pro rychlostní konstantu trojčasticového procesu následně

$$k_3 = \frac{k_T}{[He]} = k_{IT} \frac{k_{2T}}{k_{-IT} + k_{2T} [He]} \quad (68)$$

kde $[He]$ značí koncentraci atomů He. Při dostatečně nízkém tlaku, kdy platí $k_{-I} \gg k_{2T}[He]$ a $k_3 \doteq k_{IT} k_{2T} / k_{-IT}$ (*low pressure limit*) je k_T úměrná tlaku helia (p):

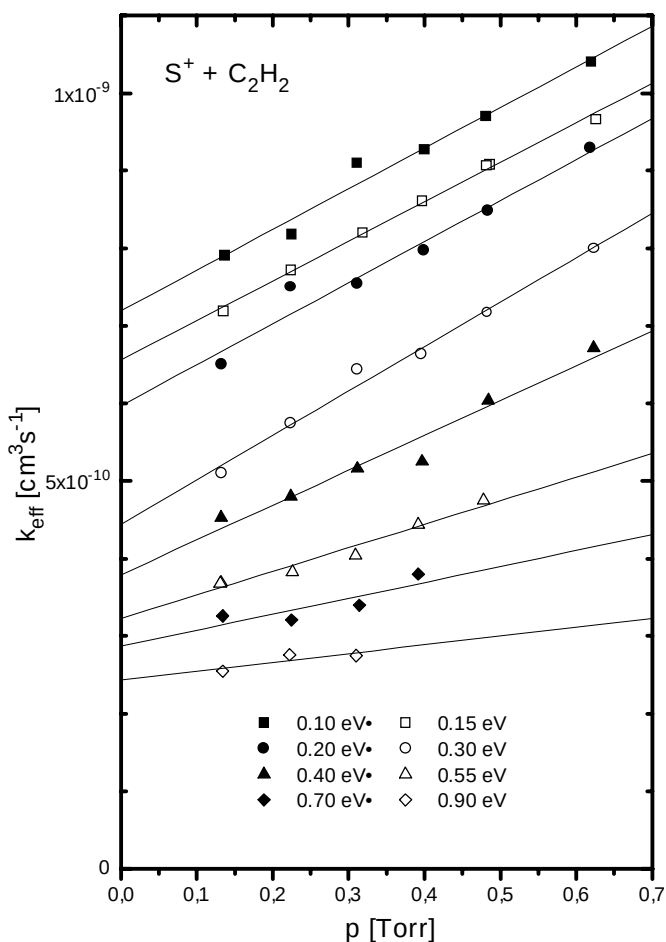
$$k_T \approx k_I \frac{k_{2T} [He]}{k_{-I}} \sim \frac{k_I k_{2T}}{k_{-I}} \cdot p \quad (69)$$

Celková rychlostní konstanta reakce (65) může být vyjádřena ve tvaru

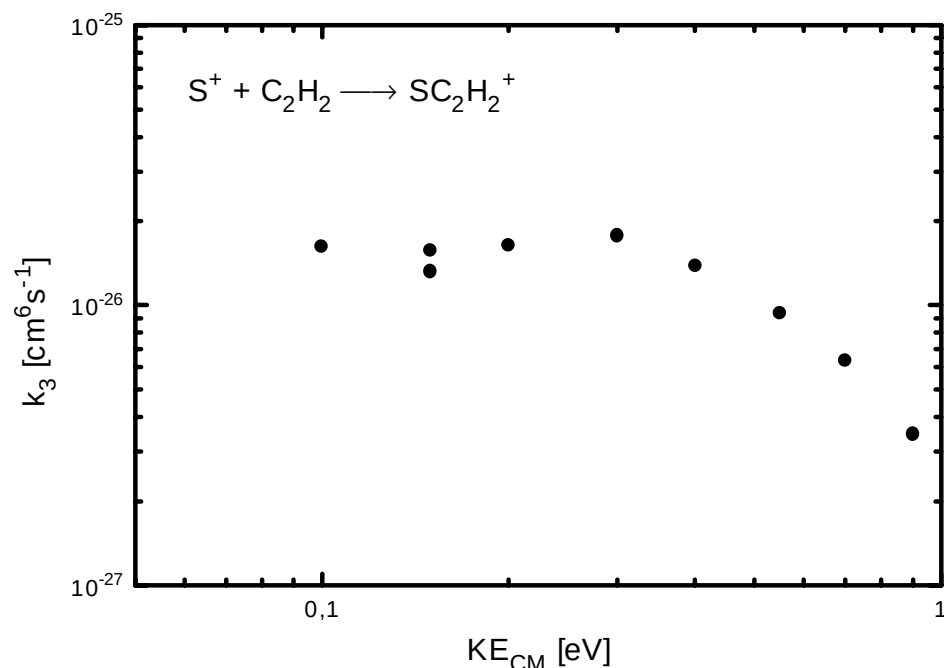
$$k_{eff} = k_B + k_T = k_B + k_3 \cdot [He] = k_B + k_3 \cdot \alpha \cdot p \quad (70)$$

kde konstanta α je daná vztahem mezi p a $[He]$. Závislosti k_{eff} na tlaku pro různé KE_{CM} jsou vyneseny na obr. 56, za povšimnutí přitom stojí dobrá linearita těchto závislostí. Hodnoty k_B byly určeny extrapolací těchto závislostí do nulového tlaku, hodnoty k_3 byly určeny ze sklonu jednotlivých závislostí. Získané hodnoty k_3 jsou vyneseny v závislosti na KE_{CM} na obr. 57. Pro energie $KE_{CM} < 0.4$ eV je rychlostní konstanta k_3 téměř nezávislá na energii, pro energie $KE_{CM} > 0.4$ eV ji lze aproximovat mocninovou závislostí tvaru $k_3 = k_{30}(KE_{CM})^{-m}$, kde koeficient m má hodnotu přibližně 2.5 a k_{30} je konstanta. Velmi slabá energetická závislost konstanty k_3 v oblasti nízkých energií je v souladu s jednoduchým modelem popsáným v práci [141], který vychází z předpokladu, že jedinou energií vnesenou do reakce je energie kinetická, neboť primární iont je atomární a neutrální reaktanty mají v aparaturách typu SIFDT konstantní vnitřní energii odpovídající 300 K (viz též diskusi o použití tohoto modelu v aparatuře typu SIFDT v práci [77]).

Binární kanál (65a) reakce (65) je dominantní v celém proměřovaném tlakovém rozsahu. Trojčásticový kanál je pro tlaky < 0.2 Torr zanedbatelný. Získané rychlostní konstanty binárního kanálu k_B a naměřené rychlostní konstanty k_{eff} byly " β -korigovány" a takto získaná data jsou vynesena na obr. 58. Jelikož pro $KE_{CM} > 0.5$ eV k_3 rychle ubývá, platí pro $KE_{CM} > 0.8$ eV přibližně $k_B^\beta = k_{eff}^\beta$. Při nízkých energiích ($KE_{CM} < 0.1$ eV) jsou hodnoty k_B blízké (70-80%) vypočtené hodnotě srážkové rychlostní konstanty k_{CL} . Naše data jsou ve velmi dobré shodě s daty získanými technikou SIFT [135] (která jsou v obr. 58 rovněž vynesena) a taktéž s daty uvedenými v



Obr. 56: Tlakové závislosti efektivní binární rychlostní konstanty, k_{eff} , reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 s KE_{CM} jako parametrem.

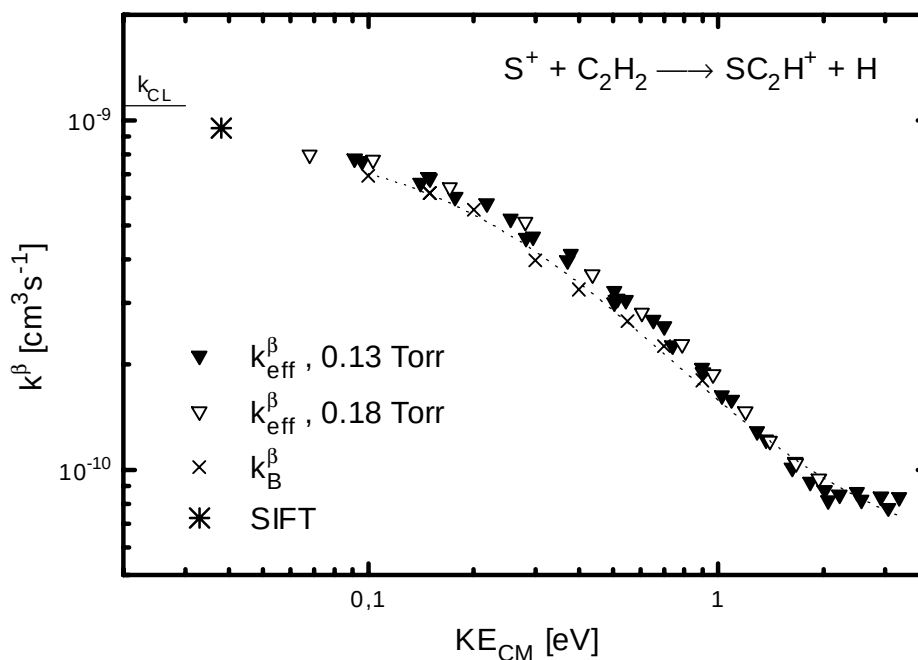


Obr. 57: Trojčásticová rychlostní konstanta asociačního kanálu (65b) reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 .

práci [126]. Binární rychlostní konstanta klesá s rostoucím KE_{CM} (obr. 58) o více než jeden řád, přičemž pro $KE_{CM} > 0.4$ eV může být tato závislost v log-log grafu proložena přímkou, což indikuje mocninnou závislost rychlostní konstanty na KE_{CM} . Pro energie > 2 eV dochází k odklonu dat nad tuto přímkou, což pravděpodobně odpovídá otevírání nového kanálu, nedostupného při nižších energiích.

Aby bylo možné parametrizovat závislost hodnot k_B^β na KE_{CM} , byla získaná data proložena funkcí (45). V oblasti $KE_{CM} > 0.8$, v níž je (vzhledem k prudkému poklesu k_3) $k_T \ll k_B$ nebyly hodnoty k_B^β určeny, bylo použito hodnot $k_{eff}^\beta \doteq k_B^\beta$, viz předchozí odstavec. Z malého odklonu od mocninné závislosti u nejvyšších energiích je určování Arrheniovských parametrů velmi nepřesné, proto byly určeny pouze parametry odpovídající prvnímu členu funkce (45). Získané parametry jsou uvedeny v tab. 3. Funkce (45) s těmito parametry je na obr. 58 vynesena tečkovanou čarou.

O binární reakci (65a) se předpokládá (viz [123]), že je důležitým krokem v tvorbě molekul SC_2 pozorovaných v hustých mezihvězdných mračnecích. Podmínkou ovšem je exotermicita a nízká (nebo nulová) aktivační energie. Naše experimentální výsledky spolu s odhadem změny entropie v reakci (při výpočtech byly použity strukturální parametry uvedené v práci [145]) potvrzují, že reakce (65a) je exotermní nebo termoneutrální s aktivační energií < 0.01 eV. To je však v rozporu se závěrem, k němuž dospěli autoři práce [145], podle nějž reakce probíhá přes výraznou bariéru. Jelikož již tři nezávislé experimenty (tento, [126] a



Obr. 58: " β -korigovaná" rychlostní konstanta binárního kanálu (65a) reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_2 . Vyneseny jsou rovněž hodnoty k_{eff}^β získané při nízkých tlacích, při nichž je trojčásticový kanál zanedbatelný. Hodnota získaná technikou SIFT je převzata z práce [135]. Proložení dat (k_B^β) byla získána funkce zakreslená tečkovanou čarou.

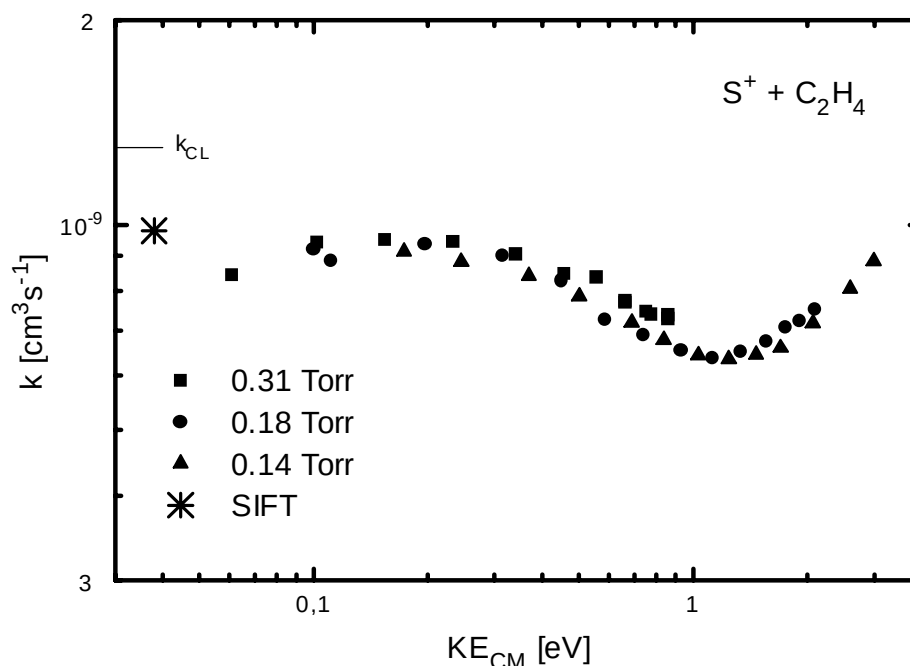
[135]) ve vzájemné shodě ukázaly, že reakce (65a) je rychlá při termálních energiích, je zjevné, že reakce vyžaduje další teoretické studium a také ovšem další měření při nízkých teplotách.

4.4.3 Reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_4

Reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_4 byla studována v rozsahu od termálních energií až do 3 eV. V tomto rozsahu byla určena jak rychlostní konstanta reakce, tak rozdělení produktů. Reakce má pět kanálů:

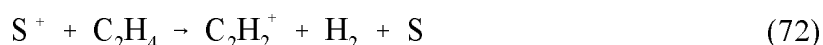


Naměřená celková rychlostní konstanta je v závislosti na KE_{CM} vynesena na obr. 59, energetická závislost rozdělení produktů je na obr. 60, v obou obrázcích jsou rovněž vynesena příslušná data z práce [135] získaná technikou SIFT, která jsou s naměřenými daty ve velmi dobré shodě. Při nízkých energiích dominují ionizované produkty obsahující síru: HCS^+



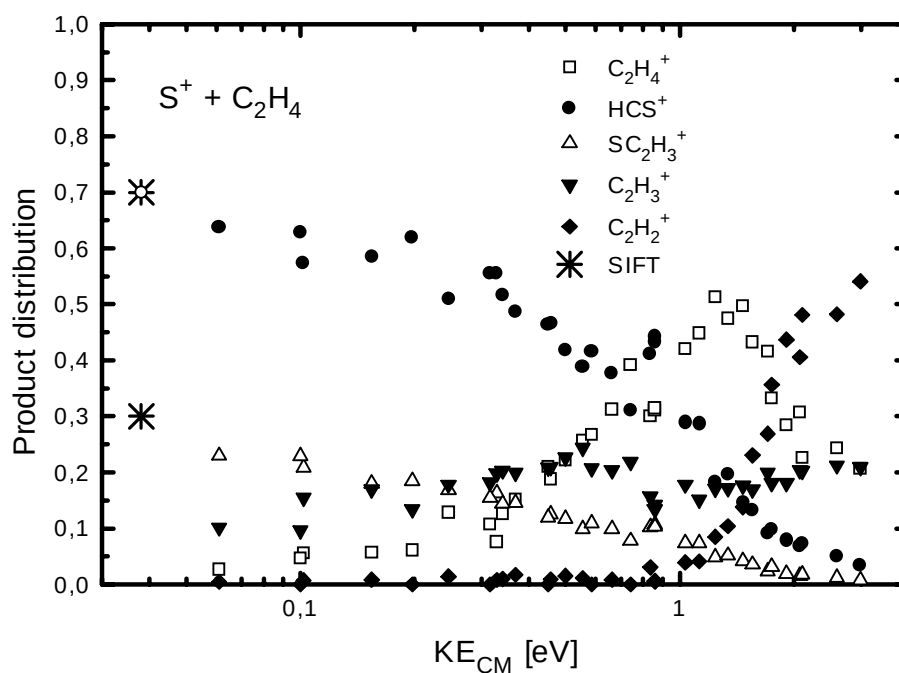
Obr. 59: Rychlostní konstanta reakce $S^+ (^4S)$ s C_2H_4 . Hodnota získaná technikou SIFT je převzata z práce [135].

(~65 %) a $SC_2H_3^+$ (~25 %). S rostoucí energií iontů obsahujících síru ubývá a naopak přibývá iontů vzniklých disociací C_2H_4 . Ionty $C_2H_3^+$ jsou přítomny v celém energetickém rozsahu, jejich populace s rostoucí energií mírně roste (z 10 na asi 20 %). Ionty $C_2H_4^+$ jsou produkovány při $KE_{CM} > 0.15$ eV, kdy je jejich produkce energeticky dostupná; při $KE_{CM} \approx 1$ eV dosahuje jejich produkce maxima (~50 %). Ionty $C_2H_2^+$ se vyskytují pouze při vysokých hodnotách KE_{CM} , což může souviset s reakcí

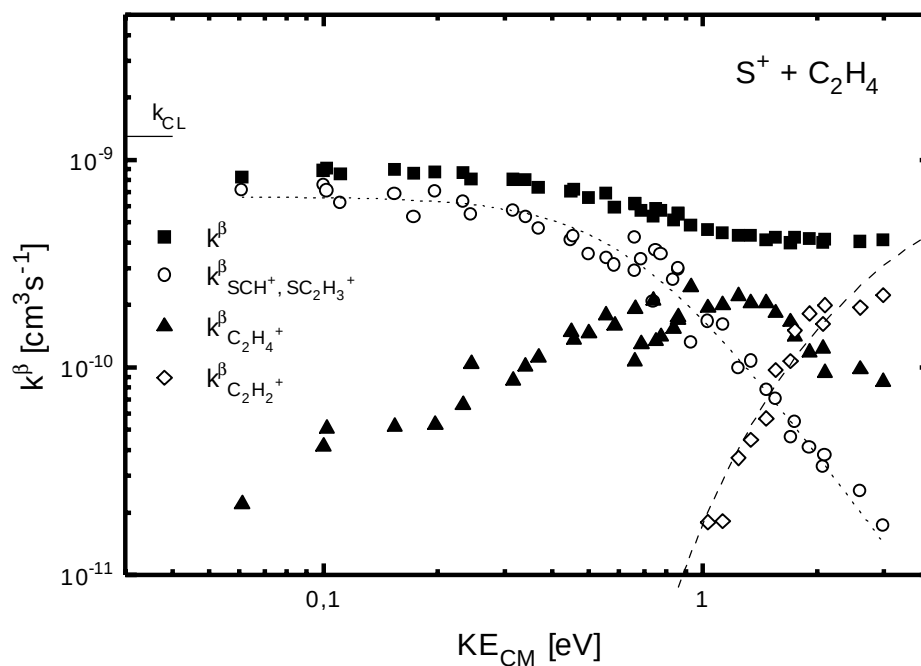


která je endotermní s endotermicitou 66.1 kcal/mol (2.87 eV). " β -korigované" rychlostní konstanty kanálů (71d) a (71e) a součet rychlostních konstant obou kanálů vedoucích k produkci iontů obsahujících síru (71a), (71b) jsou vyneseny na obr. 61. Rychlostní konstanta vypočtená na základě Arrheniova vztahu (44) je vynesena čárkovanou čarou (použitá hodnota E_a je rovna endotermicitě reakce (72), jako Arrheniův "A-faktor" byla použita srážková rychlostní konstanta k_{CL} reakce S^+ s C_2H_4), přičemž mezi vypočtenými a z rozdělení produktů určenými daty je dobrá shoda. Tato skutečnost je dobrým důvodem k předpokladu, že kanál (71e) je shodný s reakcí (72).

Zastoupení iontů produkováných v reakčních kanálech (71a) a (71b) klesá s rostoucí KE_{CM} . Předpokládáme, že oba tyto kanály produkující ionty obsahující síru procházejí shodným srážkovým komplexem. Součet rychlostních konstant obou těchto kanálů byl



Obr. 60: Rozdělení produktů reakce $S^+(^4S)$ s C_2H_4 . Hodnoty získané v experimentu SIFT jsou převzaty z práce [135].



Obr. 61: Rychlostní konstanty kanálů (71d), (71e) a součet rychlostních konstant kanálů (71a) a (71b). Tento součet rychlostních konstant kanálů vedoucích k produkci iontů obsahujících síru byl fitován mocninovou funkcí, fit je vyznačen tečkovanou čarou. Čárkovaná čára představuje vypočtenou rychlostní konstantu reakce (72), viz text.

proložen funkcí (41) a takto získaná funkce je na obr. 61 vynesena tečkovanou čarou, její parametry jsou uvedeny v tab. 3. Kvalita fitu je dobrým potvrzením toho, že kanály (71a) a

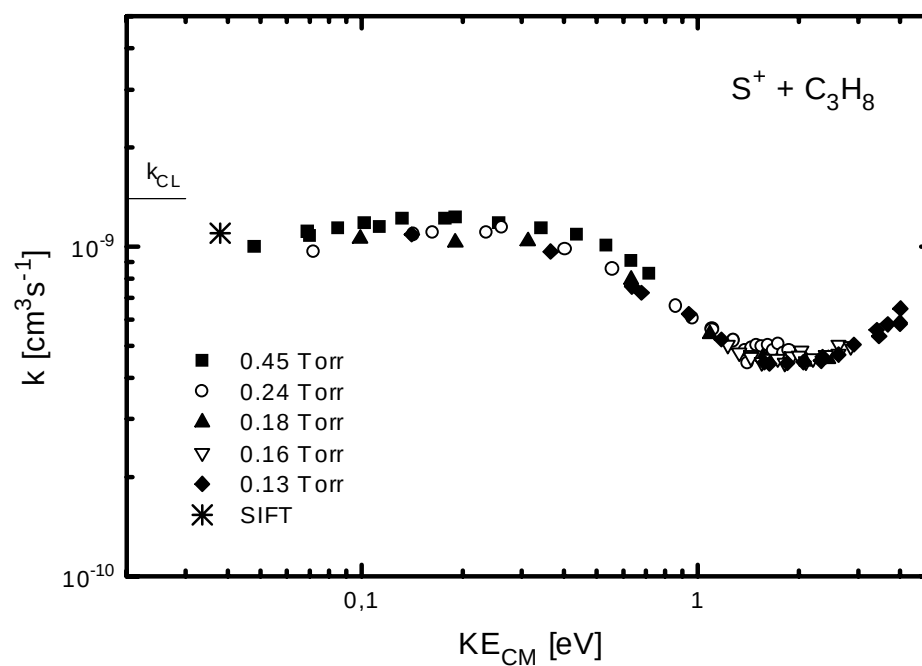
(71b) probíhají přes srážkový komplex a kinetika celé reakce (součtu obou kanálů) je popsána reakčním schématem (39) a vztahy (40) a (41).

4.4.4 Reakce $S^+(^4S)$ s C_3H_8

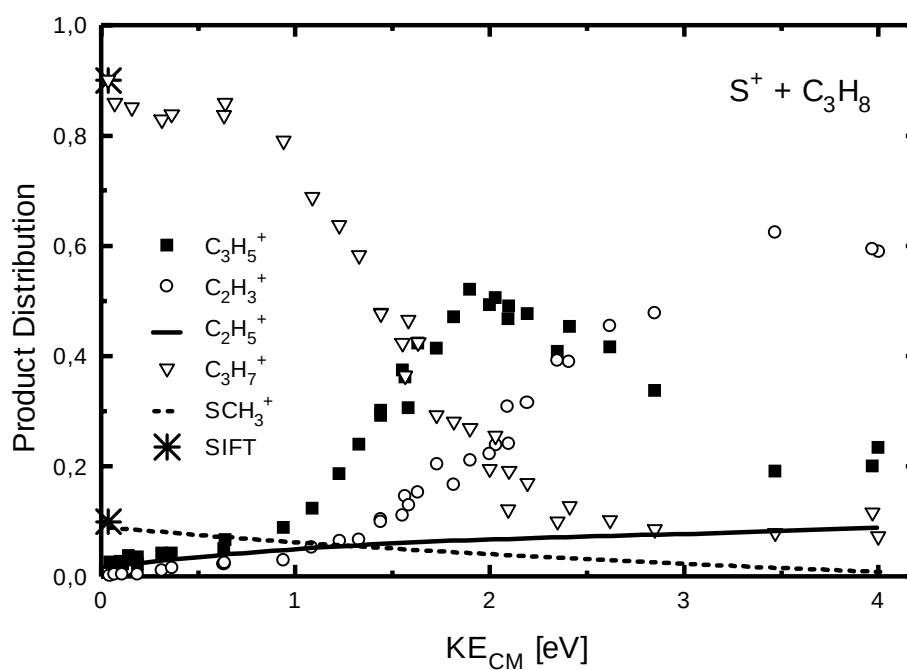
Reakce $S^+(^4S)$ s C_3H_8 byla studována v energetickém rozsahu od termálních energií až do 4 eV. V tomto rozsahu byla měřena celková rychlostní konstanta reakce a bylo určeno rozdělení produktů. Reakce má pět různých ionizovaných produktů, všechny neutrální produkty však nebylo možné identifikovat. S uvážením energetiky reakce pro různé ionizované produkty (potřebné hodnoty jsou uvedeny v tab. 3) je možné psát následující reakční schéma:



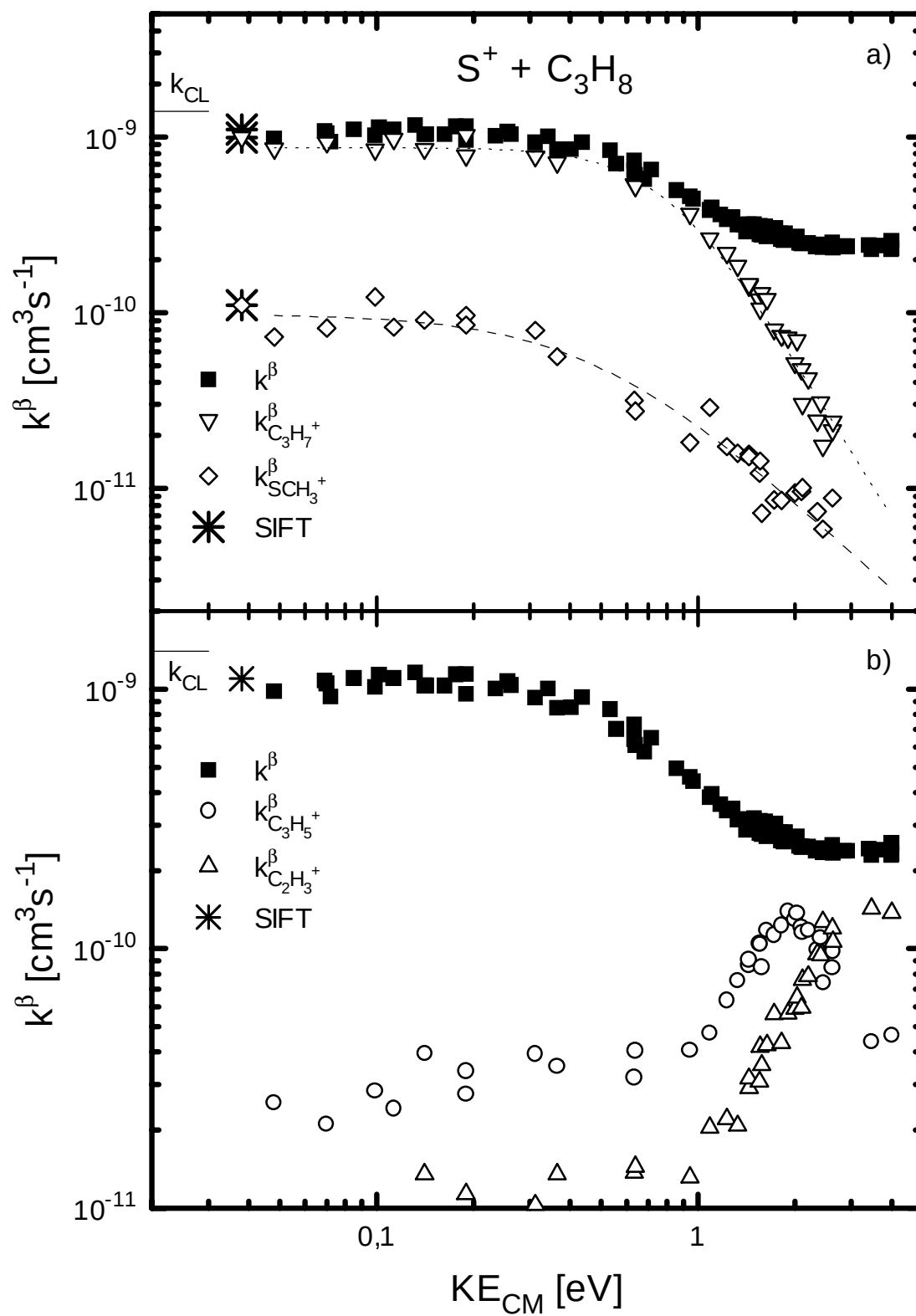
Naměřená celková rychlostní konstanta reakce je v závislosti na KE_{CM} vynesena na obr. 62. Energetická závislost rozdělení produktů je na obr. 63. Záměrně je použita lineární škála pro KE_{CM} , neboť k výraznému vývoji dochází až při $KE_{CM} \approx 1$ eV. V obou obrázcích jsou také vynesena data získaná metodou SIFT publikovaná v práci [135], která jsou s našimi daty ve velmi dobré shodě. Při termálních energiích je hlavním produktem iont $C_3H_7^+$ (90%), patrná je i slabá produkce SCH_3^+ . Při $KE_{CM} > 1$ eV se dominantní stává produkce $C_3H_5^+$, s dalším růstem energie ($KE_{CM} > 2$ eV) však začíná převládat $C_2H_3^+$. V celém energetickém rozsahu byla pozorována také slabá produkce ($< 10\%$) iontu $C_2H_5^+$. Vzhledem k tomu, že rozdělení produktů je tlakově nezávislé, předpokládáme, že $C_3H_5^+$, $C_2H_5^+$ a $C_2H_3^+$ jsou produkovány v binární reakci a nejde tedy o fragmenty vzniklé srážkami indukovanou disociací iontů $C_3H_7^+$ při jejich driftu podél driftové trubice (viz diskusi v práci [131]). Na obr. 64 jsou vyneseny rychlostní konstanty pro jednotlivé kanály, vypočtené z " β -korigované" celkové rychlostní konstanty a rozdělení produktů. Rychlostní konstanty kanálů (73a) a (73e) mají zápornou energetickou závislost, kterou lze popsat vztahem (41). Předpokládáme, že tyto dva kanály, dominantní při nízkých KE_{CM} , procházejí stadiem excitovaného srážkového komplexu. Čárkovaná a tečkovaná čára reprezentuje funkci získanou fitováním rychlostních konstant obou kanálů výrazem (41), parametry získané fitováním jsou uvedeny v tab. 3. Rychlostní konstanty kanálů (73b) a (73d) jsou při nízkých energiích zanedbatelné, avšak při vysokých



Obr. 62: Rychlostní konstanta reakce $S^+(^4S)$ s C_3H_8 . Hvězdička (*) značí hodnotu získanou v experimentu SIFT, převzatou z [135].



Obr. 63: Rozdělení produktů reakce $S^+(^4S)$ s C_3H_8 . Hvězdičkou (*) jsou označena data z experimentu SIFT [135]. Plná a čárkovaná čára vznikly proložení příslušných dat (viz legenda) a místo skutečných dat byly použity pro zvýšení přehlednosti obrázku.


 Obr. 64: Rychlostní konstanty jednotlivých kanálů reakce $S^+(^4S)$ s C_3H_8 .

energiích (> 1 eV) jsou dominantní. Nárůst produkce $C_2H_3^+$ v kanálu (73d) může být spojen s endotermicitou reakce, která je 15.4 nebo 15.8 kcal/mol (v závislosti na tom, zda jsou

neutrálními produkty SCH_3 a H_2 nebo CH_3 a SH_2). Nárůst rychlostní konstanty kanálu (73b) pro $KE_{CM} > 1$ eV není možné na základě dostupných informací nijak komentovat.

Tabulka 3: Přehled parametrů reakcí iontu S^+

Reakce	Produkty	ΔH^0 ^{a)}	ΔS^0 ^{b)}	k_{10} ^{c)}	k_r ^{c)}	m	KE_{CM} ^{d)}	E_a ^{d)}
$\text{S}^+ + \text{CH}_4$				>0.4	1.2	0.6	-	0.8
	$\text{SCH}_3^+ + \text{H}$	-29.2 (-1.27)	1.5					
	$\text{SCH}_2^+ + \text{H}_2$	-47.2 (-2.05)						
	SCH_4^+	-74.9 (-3.25)						
	$\text{SCH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	7.8 (0.34)	27.6					
	$\text{CH}_3^+ + \text{SH}$	7.4 (0.32)						
$\text{S}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$				1.0	1.1	1.1	0.22	
	$\text{SC}_2\text{H}^+ + \text{H}$	1.6 ^{e)} (0.07)						
	SC_2H_2^+	-117.5 (-5.1)	-24.7					
$\text{S}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$					1.3			
	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{S}$	3.5 (0.15)						
	$\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$	-81.7 (-3.5)	6.0	}	0.67	2.1	0.65	
	$\text{SC}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$	-103.5 (-4.5)						
	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{SH}$	-18.2 (-0.8)						
	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2\text{S}$	-5.1 (-0.22)						
	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 + \text{S}$	66.1 (2.9)						2.87 ⁰⁾
$\text{S}^+ + \text{C}_3\text{H}_8$					1.4			
	$\text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{SH}$	-55.7 (-2.42)		0.87		3	0.8	
	$\text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{SH} + \text{H}_2$	-20.7 (-0.9)						
	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{SCH}_3$	-35 (-1.5)						
	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{products}$	>15 (>0.65)						
	$\text{SCH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_5$	-46 (-2.0)		0.098		1.7	0.5	

a) ΔH^0 je uvedeno v kcal/mol, v závorkách jsou uvedeny hodnoty v eV. Pro výpočet ΔH^0 a ΔS^0 (ze struktur molekul) byla použita literatura [113], [128], [145], [149] a [150].

b) vypočteno pro reakce, pro něž se podařilo získat potřebná strukturální data, ΔS^0 je uvedeno v cal/mol.deg (= *entropy units, e.u.*)

c) rychlostní konstanty jsou uvedeny v $\text{cm}^3\text{s}^{-1} \times 10^{-9}$

d) KE_{CM} a E_a jsou uvedeny v eV

e) hodnota převzatá z práce [145]

f) Arrheniova aktivační energie E_a je rovna endotermicitě tohoto reakčního kanálu (viz text a obr. 61)

5 Závěr

První část práce představují výsledky získané na aparatuře *High Pressure Flowing Afterglow* (HPFA), na jejíž stavbě se autor významnou měrou podílel. Bylo přitom třeba nejen navrhnout a postavit vakuovou část aparatury, ale také technicky vyřešit sběr dat z aparatury a jejich další zpracování. Informace týkající se sběru a počítačového zpracování dat jsou uvedeny v příloze A. Aparatura HPFA je světově unikátním zařízením, což je dáno především dosažitelným tlakovým rozsahem (1 až 20 Torr), který výrazně přesahuje tlakový rozsah ostatních ve světě používaných aparatur typu *flowing afterglow*. Schopnost pracovat v širokém tlakovém rozsahu předurčuje aparaturu HPFA především ke studiu trojčásticových elementárních procesů.

Specifický problém představuje v aparatuře HPFA diagnostika plazmatu. Problémy činí především nalezení vhodné metody určování absolutní hodnoty koncentrace nabitých částic (určování absolutní hodnoty koncentrace nabitých částic je nezbytností při studiu rekombinace). V této souvislosti byla testována RF sonda, která byla původně vyvinuta právě ke studiu rekombinace při vysokých (atmosférických) tlacích. Bylo ukázáno, že ve speciálních případech je tato metoda použitelná i v podmínkách HPFA.

Druhou možnost pro určování absolutní hodnoty koncentrace nabitých částic v HPFA představuje Langmuirova sonda. Získaná experimentální data naznačují, že i při středních tlacích (dosahovaných v HPFA) je tato sonda použitelným diagnostickým nástrojem. Sondové charakteristiky naměřené v rámci této práce mohou být (a zřejmě budou) využity při dalším rozvoji teorií Langmuirovy sondy.

Dosud ne zcela uzavřený problém volby vhodné metody určování absolutní hodnoty koncentrace nijak neomezuje použití aparatury HPFA ke studiu reakcí iontů s neutrálními molekulami. První studium takové reakce prováděné na HPFA je popsáno v kapitole 3. Konkrétně se jedná o studium asociační reakce $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n+1}$ pro $n=0-3$, tedy reakce produkující ionizované klastry. Bylo ukázáno, že na konci proudové trubice jsou ionizované klastry v rovnováze s neutrálním reaktantem (NH_3). Získané rovnovážné konstanty a změny Gibbsova potenciálu odpovídající klastrovacím reakcím jsou ve velmi dobré shodě s dříve publikovanými hodnotami pro tyto reakce [61].

Druhou část práce představuje studium reakcí iontů Si^+ a S^+ v základním stavu s různými neutrálními molekulami. Toto studium (popsané v kapitole 4) bylo prováděno na aparatuře *Selected Ion Flow-Drift Tube*. Určovány byly závislosti rychlostních konstant a

rozdělení produktů jednotlivých reakcí na kinetické energii v těžišťové soustavě, KE_{CM} . Všechny reakce, výsledky jejichž studia jsou v práci uvedeny, jsou rychlé při nízkých (termálních či téměř termálních) hodnotách KE_{CM} , avšak jejich rychlostní konstanty (nebo rychlostní konstanty hlavních kanálů těchto reakcí) prudce klesají s rostoucí KE_{CM} . Aby bylo možné vysvětlit takové chování rychlostních konstant, byl zaveden předpoklad, že v těchto reakcích vznikají excitované srážkové komplexy s dlouhou dobou života. Bylo ukázáno, že z tohoto předpokladu odvozená mocninná závislost rychlostní konstanty na KE_{CM} ,

$$k \sim \frac{1}{1 + (KE_{CM}/KE_{CM1})^m}$$

je v dobré shodě se závislostmi zjištěnými experimentálně. V případě

některých studovaných reakcí byl pozorován nárůst celkové reakční rychlostní konstanty u vyšších energií. Tento nárůst byl způsoben "otvíráním" endotermního kanálu; energetickou závislost rychlostní konstanty takového kanálu je možné popsat pomocí Arrheniova vztahu (44).

Ze skupiny na aparatuře SIFDT měřených reakcí poněkud "vyčnívá" reakce Si^+ s C_2H_4 . Tato reakce probíhá přes binární kanál (vedoucí k produkci SiC_2H_3^+) a paralelně též přes tlakově závislý trojčásticový kanál. Zcela novou skutečností, u žádné jiné reakce dosud nepozorovanou, je fakt, že tento trojčásticový kanál se skládá z dvou "podkanálů", z nichž jeden vede (s pravděpodobností α_1) prostřednictvím srážkové stabilizace komplexu $(\text{SiC}_2\text{H}_4^+)^*$ k produkci asociačního produktu SiC_2H_4^+ , zatímco druhý vede (s pravděpodobností α_2) k disociaci srážkového komplexu $(\text{SiC}_2\text{H}_4^+)^*$ a produkci SiC_2H_3^+ a H . Z experimentu byly určeny rychlostní konstanty pro binární i trojčásticový kanál a pravděpodobnosti α_1 (pro CIS) i α_2 (pro CID). Stabilizace srážkového komplexu $(\text{SiC}_2\text{H}_4^+)^*$ převládá při nízkých KE_{CM} (< 0.1 eV), při energii 0.2 eV jsou oba procesy přibližně stejně pravděpodobné a pro energie > 0.2 eV převládá disociace srážkového komplexu. Při energiích pod 0.1 eV mají energetické závislosti binárního i trojčásticového kanálu stejný tvar a mohou být aproximovány mocninnou funkcí tvaru $\text{const} \cdot (KE_{CM})^{-0.5}$. Tato vlastnost může být způsobena tím, že rychlost obou těchto kanálů je při nízkých energiích určena týž procesem, což vlastně znamená, že binární kanál prochází rovněž stadiem vzbuzeného srážkového komplexu.

Během doktorandského studia na MFF UK autor prováděl i některá další měření, jejichž výsledky nejsou zahrnuty v této práci. Jednalo se např. o aplikaci Langmuirovy sondy k diagnostice plazmatu používaného k vytváření tenkých vrstev. Odkazy na příslušné publikace obsahující výsledky těchto měření je možné nalézt v příloze B.

6 Seznam použité literatury

- [1] J.M. Farrar, in J.M. Farrar and W.H. Saunders, Jr. (Eds.), *Techniques for the Study of Gas-Phase Ion-Molecule Reactions*, Wiley, New York (1988)
- [2] J.B.A. Mitchell and J.W. McGowan, in F. Brouillard and J.W. McGowan, *Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions*, Plenum, New York (1983)
- [3] G. Depeyrat, J.B. Marquette, and B.R. Rowe, *Phys. Fluids*, **28**, 1273 (1985)
- [4] P.R. Kemper and M.T. Bowers, in J.M. Farrar and W.H. Saunders, Jr. (Eds.), *Techniques for the Study of Gas-Phase Ion-Molecule Reactions*, Wiley, New York (1988)
- [5] D. Gerlich and S. Horning, *Chem. Rev.*, **92**, 1509 (1992)
- [6] D. Smith and I.C. Plumb, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 1431 (1973)
- [7] O. Chudáček, P. Kudrna, H. Miler, M. Brzobohatý, and M. Tichý, in J. Píchal (Ed.), 17th Symposium on Plasma Physics and Technology, p.p. 221, CTU Prague (1995)
- [8] D. Smith and P. Španěl, "Swarm Techniques", in F.B. Dunning and R.G. Hulet (Eds.), *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Vol. 297, *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Charged Particles*, Academic Press, London (1995)
- [9] E.E. Ferguson, F.C. Fehsenfeld and A.L. Schmeltekopf, *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **5**, 1 (1969)
- [10] M.R. Mahdavi, J.B. Hasted, and M.M. Nakshbandi, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **4**, 1726 (1971)
- [11] D. Smith, N.G. Adams, A.G. Dean, and M.J. Church, *J. Phys. D.*, **8**, 141 (1975)
- [12] D. Smith and N.G. Adams, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **20**, 4903 (1987)
- [13] B.R. Rowe, J.C. Gomet, A. Canosa, C. Rebrion, and J.B.A. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1105 (1992)
- [14] N.G. Adams, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **132**, 1 (1994)
- [15] D. Smith and P. Španěl, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 454 (1993)
- [16] D. Smith, P. Španěl, and T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 202 (1993)
- [17] E.W. McDaniel, V. Čermák, A. Dalgarno, E.E. Ferguson, and L. Friedman, *Ion - Molecule Reactions*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York (1970)
- [18] E.W. McDaniel, J.B.A. Mitchell, M.E. Rudd, *Atomic Collisions*, John Wiley & Sons, New York (1993)
- [19] J. Glosík, J. Pavlík, and M. Šícha, *Czech. J. Phys.*, **B 33**, 1230 (1983)
- [20] P. Španěl and J. Glosík, EPCLP 91, Kühtai-Innsbruck, April 8-12, pp.252 (1991)

- [21] J. Glosík, I. Čermák, M. Šícha, M. Tichý, and P. Zakouřil, in W. Freysinger *et al.* (Eds.), 1992 ICPP, Contributed Papers, Part III, pp. 1989-1992, Innsbruck Austria, 29th June - 3th July, Published by European Phys. Soc. (1992)
- [22] N.G. Adams, in B.R. Rowe *et al.* (Eds.), *Dissociative Recombination*, Plenum Press, New York (1993)
- [23] D. Smith and N.G. Adams, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1085 (1982)
- [24] F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, P.D. Goldano, H.I. Schiff, and E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4087 (1966)
- [25] E.W. McDaniel and E.A. Mason, *The mobility and diffusion of ions in gases*, John Wiley & Sons, New York (1973)
- [26] I. Langmuir, *J. Frank. Inst.*, **196**, 751 (1923)
- [27] H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **28**, 727 (1926)
- [28] J.D. Swift and M.J.R. Schwar, *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*, Iliffe, London (1970)
- [29] I.D. Sudit and R.C. Woods, *J. Appl. Phys.*, **76**, 4488 (1994)
- [30] D. Smith and I.C. Plumb, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 196 (1972)
- [31] R. Johnsen, E.V. Shun'ko, T. Gougousi, and M.F. Golde, *Phys. Rev. E*, **50**, 3994 (1994)
- [32] P. Španěl, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **149/150**, 299 (1995)
- [33] J.G. Laframboise, UTIAS Report No. **100**, Univ. of Toronto (1966)
- [34] Z. Zakrzewski and T. Kopiczinski, *Plasma Phys.*, **16**, 1195 (1974)
- [35] P. Španěl, D. Smith, O. Chudáček, P. Kudrna, and M. Tichý, *Contrib. Plasma Phys.*, **35**, 3 (1995)
- [36] P. David, M. Šícha, M. Tichý, T. Kopiczinski, and Z. Zakrzewski, *Contrib. Plasma Phys.*, **30**, 167 (1990)
- [37] M. Tichý, M. Šícha, P. David, and T. David, *Contrib. Plasma Phys.*, **34**, 59 (1994)
- [38] P. Kudrna, O. Chudáček, and M. Tichý, 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná, High Tatras, September 5 to 9, (1994)
- [39] D. Smith and M.J. Church, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **19**, 185 (1976)
- [40] J.H. Rogers, J.S. De Groot, and D.Q. Hwang, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 31 (1992)
- [41] P. Zakouřil, *Diplomová práce*, KEVF MFF UK, Praha (1992)
- [42] R. Johnsen, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 428 (1986)
- [43] H.S. Lee and R. Johnsen, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4868 (1990)

- [44] Y.S. Cao and R. Johnsen, J. Chem. Phys., **94**, 5443 (1991)
- [45] Y.S. Cao and R. Johnsen, J. Chem. Phys., **95**, 7356 (1991)
- [46] V. Hanzal, A. Luca, P. Zakouřil, and J. Glosík, 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná, High Tatras, September 5 to 9, Abstracts of contributed papers, pp.6 (1994)
- [47] S. Klagge and M. Tichý, Czech. J. Phys., **B 35**, 988 (1985)
- [48] L.J. Overzet and M.B. Hopkins, J. Appl. Phys., **74**, 4323 (1993)
- [49] M.S. Benilov, J. Plasma Phys., **50**, 293 (1993)
- [50] N.G. Adams and D. Smith, Int. J. Mass Spec. Ion Phys., **21**, 349 (1976)
- [51] A. Hansel, R. Richter, W. Lindinger, and E.E. Ferguson, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **94**, 251 (1989)
- [52] J. Glosík, W. Freysinger, and W. Lindinger, J. Chem. Phys., **95**, 3020 (1991)
- [53] J. Glosík, C. Praxmarer, D. Smith, W. Freysinger, and W. Lindinger, SASP 92, Trento, Italy, 19.-25. January, pp. 2.67-2.70 (1992)
- [54] J. Glosík, A. Jordan, V. Skalský, and W. Lindinger, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **129**, 109 (1993)
- [55] A. Lagg, J. Taucher, A. Hansel, and W. Lindinger, WDS'93, Prague 27th Sep. - 1st Oct. 1993, Proceedings of contribution papers, p.p. 120-125
- [56] J. Glosík, A.B. Rakshit, N.D. Twiddy, N.G. Adams, and D. Smith, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., **11**, 3365 (1978)
- [57] N.G. Adams and D. Smith, "Flowing Afterglow and SIFT" in J.M. Farrar and W.H. Saunders, Jr. (Eds.), *Techniques for the study of ion-molecule reactions*, John Wiley & Sons, New York (1988)
- [58] P. Kebarle, "Pulsed electron high pressure mass spectrometer", in J.M. Farrar and W.H. Saunders (Eds.), *Techniques for the study of ion-molecule reactions*, John Wiley & Sons, New York (1988)
- [59] L. Wojcik and K. Bederski, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **127**, 1116 (1993)
- [60] F.C. Fehsenfeld and E.E. Ferguson, J. Chem. Phys., **59**, 6272 (1973)
- [61] R.G. Keesee and A.W. Castleman, Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data, **15**, 1011 (1986)
- [62] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1988)
- [63] E.B. Smith, *Basic chemical thermodynamics*, Clarendon Press, Oxford (1982)
- [64] E. Herbst, D. Smith, N.G. Adams, and B.J. McIntosh, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **85**, 1655 (1989)

- [65] D.B. Dunkin, F.C. Fehsenfeld, A.C. Schmeltekopf, and E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3817 (1971)
- [66] M.R. Arshadi and J.H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1482 (1974)
- [67] I.N. Tang and A.W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **62**, 4576, (1975)
- [68] J.W. Long and J.L. Franklin, *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, **12**, 403 (1973)
- [69] T. Su and M.T. Bowers, *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, **12**, 347 (1973)
- [70] T.Su and M.T. Bowers, in M.T. Bowers (Ed.), *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York (1979)
- [71] T. Su and W.J. Chesnawich, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5183 (1982)
- [72] D.C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 61 (1990)
- [73] S.C. Smith and J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5451 (1992)
- [74] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 242 (1988)
- [75] S.C. Smith, M.J. McEwan, K. Giles, D. Smith, and N.G. Adams, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **96**, 77 (1990)
- [76] L.A. Viehland in W. Lindinger, T.D. Märk, and F. Howorka (Eds.), *Swarms of Ions and Electrons in Gases*, Springer-Verlag, Wien - New York (1984)
- [77] J. Glosík, D. Smith, P. Španěl, W. Freysinger, and W. Lindinger, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **129**, 131 (1993)
- [78] E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **90**, 731 (1986)
- [79] D.R. Bates, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **12**, 4135 (1979)
- [80] E. Herbst, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2201 (1979)
- [81] L.M. Bass and K.R. Jennings, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **58**, 307 (1984)
- [82] N.G. Adams and D. Smith, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **81**, 273 (1987)
- [83] A. Saxer, R. Richter, H. Villinger, J.H. Futrell, and W. Lindinger, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2105 (1987)
- [84] D. Smith, J. Glosík, V. Skalský, P. Španěl, and W. Lindinger, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **129**, 145 (1993)
- [85] T.Y. Yu, T.M.H. Cheng, V. Kempter, and F.W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3321 (1972)
- [86] T.M.H. Cheng, T.Y. Yu, and F.W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2587 (1973)
- [87] T.M. Mayer and F.W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2645 (1974)
- [88] T.M. Mayer and F.W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2433 (1974)
- [89] W.N. Allen and F.W. Lampe, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3378 (1976)
- [90] W.N. Allen and F.W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2943 (1977)

- [91] F.W. Lampe, in P. Ausloos (Ed.), *Interaction Between Ions and Molecules*, NATO ASI, Plenum Press, New York (1974)
- [92] E.E. Ferguson, D.W. Fahey, F.C. Fehsenfeld, and D.L. Albritton, *Planet. Space Sci.*, **29**, 307 (1981)
- [93] S. Wlodek and D.K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2396 (1988)
- [94] S. Wlodek, A. Fox, and D.K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6663 (1987)
- [95] S. Wlodek and D.K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 61 (1989)
- [96] S. Wlodek and D.K. Bohme, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85**, 1643 (1989)
- [97] A. Fox, S. Wlodek, A.C. Hopkinson, M.H. Lien, M. Sylvain, C. Rodriguez, and D.K. Bohme, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1549 (1989)
- [98] D.K. Bohme, S. Wlodek, and H. Wincel, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6396 (1991)
- [99] S. Wlodek, A. Fox, and D.K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4461 (1991)
- [100] D.K. Bohme, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **100**, 719 (1990)
- [101] D.K. Bohme, *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, **1**, 225, (1992)
- [102] B.H. Boo and P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3549 (1987)
- [103] M.E. Weber and P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6898 (1988)
- [104] M.E. Weber and P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1596 (1989)
- [105] B.H. Boo and P.B. Armentrout, *Chungham J. of Science*, **16**, 121 (1989)
- [106] B.H. Boo, J.L. Elkind, and P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2083 (1990)
- [107] B.H. Boo and P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6421 (1991)
- [108] B.L. Kickel, E.R. Fisher, and P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2603 (1992)
- [109] P.B. Armentrout, in P. Ausloos and S. G. Lias (Eds.), *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1986)
- [110] P.B. Armentrout, *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, **1**, 83 (1992)
- [111] D.W. Fahey, F.C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson, and L.A. Viehland, *J. Chem. Phys.*, **75**, 669 (1981)
- [112] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.W. Deutsch, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2433 (1991)
- [113] R.S. Grev and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8389 (1992)
- [114] S.P. Mort, N.A. Jennings, G.G. Balint-Kurti, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 603 (1994)
- [115] M.A. Laham and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2560 (1991)
- [116] Ching-Han Hu, M. Shen, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 543 (1992)
- [117] J.M.O. Matos, V. Kellö, B.O. Roos, and A.J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **89**, 423 (1988)
- [118] K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7373 (1991)

- [119] E.W. Ignacio and H.B. Schlegel, J. Chem. Phys., **92**, 5404 (1990)
- [120] W. Koch and M.C. Holthausen, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **127**, 183 (1993)
- [121] B. Ruscic and J. Berkowitz, J. Chem. Phys., **95**, 2407 (1991)
- [122] B. Ruscic and J. Berkowitz, J. Chem. Phys., **95**, 2416 (1991)
- [123] T.J. Millar, "The Chemistry of Dense Interstellar Clouds", in D.K. Bohme, E. Herbst, N. Kaifu, and S. Saito (Eds.), *Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules*, University of Tokyo Press, (1990)
- [124] D. Smith, Chem. Rev., **92**, 1473 (1992)
- [125] D. Smith and P. Španěl, Acc. Chem. Res., **25**, 414, (1992)
- [126] V.G. Anicich, J. Phys. Chem. Ref. Data, **22**, 1469 (1993)
- [127] G.H. Wannier, Bell Syst. Tech. J., **32**, 170 (1953)
- [128] J.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner, and J.T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, Suppl. 1 (1977)
- [129] D.K. Bohme, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **115**, 95 (1992)
- [130] S. Wlodek, Ch.F. Rodriguez, M.H. Lien, A.C. Hopkinson, and D.K. Bohme, Chem. Phys. Lett., **143**, 385 (1988)
- [131] J. Glosík, V. Skalský, C. Praxmarer, D. Smith, W. Freysinger, and W. Lindinger, J. Chem. Phys., **101**, 3792 (1994)
- [132] J. Glosík, V. Skalský, and W. Lindinger, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **134**, 67 (1994)
- [133] R. Srinivas, J. Hrušák, D. Sülzle, D.K. Bohme, H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., **114**, 2802 (1992)
- [134] J. Glosík, P. Zakouřil, and W. Lindinger, Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **149/150**, 499 (1995)
- [135] D. Smith, N.G. Adams, K. Giles, and E. Herbst, Astron. Astrophys., **200**, 191 (1988)
- [136] W.T. Huntress, and R.F. Pinizzotto, J. Chem. Phys., **59**, 4743 (1973)
- [137] J.B. Laudenslager and W.T. Huntress, Jr., Int. J. Mass Spec. Ion Phys., **14**, 435 (1974)
- [138] F.C. Fehsenfeld and E.E. Ferguson, J. Geophys. Res., **78**, 1699 (1973)
- [139] J.P. Liddy, C.G. Freeman, and M.J. McEwans, Astrophys. Lett., **16**, 155 (1975)
- [140] I. Dotan, F.C. Fehsenfeld, and D.L. Albritton, J. Chem. Phys., **71**, 4762 (1979)
- [141] D. Smith, N.G. Adams, and W. Lindinger, J. Chem. Phys., **75**, 3365 (1981)
- [142] M. Tichý, A.B. Rakshit, D.G. Lister, N.D. Twiddy, N.G. Adams, and D. Smith, Int. J. Mass Spec. Ion Phys., **29**, 231 (1979)

- [143] G.F. Stowe, R.H. Schultz, C.A. Wight, and P.B. Armentrout, *Int. J. of Mass Spec. Ion Proc.*, **100**, 177 (1990)
- [144] P.B. Armentrout, "Isotope Effects in the Reactions of Atomic Ions with H₂, D₂, and HD", in J.A. Kaye (Ed.), *Isotope Effects in Gas-Phase Chemistry*, American Chemical Society, Washington (1992)
- [145] C. Barrientos and A. Largo, *J. Phys. Chem.* **96**, 5808 (1992)
- [146] S.W. Chiu, W.K. Li, W. Tzeng, C.Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6557 (1992)
- [147] C.A. Gottlieb, E.W. Gottlieb, M.M. Litvak, J.A. Ball, and H. Penfield, *Astrophys. J.*, **219**, 77 (1978)
- [148] A.A. Viggiano and J.F. Paulson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10719 (1991)
- [149] L.A. Curtiss, R.H. Nobes, J.A. Pople, and L. Random, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6766 (1992)
- [150] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, and W.G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, Suppl.1 (1988)

7 Příloha A: Sběr a analýza dat na aparatuře HPFA

Kromě samotné stavby aparatury HPFA bylo rovněž zapotřebí vyřešit sběr dat z této aparatury pomocí počítače. V době psaní této práce je přitom aparatura HPFA vybavena těmito diagnostickými nástroji ("čidly"):

- kvadrupólový hmotnostní spektrometr s komerční elektronikou "Extranuclear Laboratories" (QMS)
- pohyblivá Langmuirova sonda (LS) s inkrementálním čidlem pro snímání polohy
- kapacitní manometr MKS Baratron
- polovodičové tlakové čidlo
- termočlánek pro měření pracovní teploty proudové trubice
- průtokoměr TYLAN FC-261
- průtokoměr MKS 0258a

Ke zpracování signálů z čidel slouží počítač třídy PC 486 vybavený adaptérem "PC LabCard 812PG" firmy Advantech. Některé ze signálů jsou před vstupem do adaptéru LabCard "předzpracovány" v přístroji Lamed (podrobný popis tohoto přístroje je uveden v [I]).

Adaptér PCL 812PG má následující vlastnosti:

- 16 analogových vstupních kanálů s rozsahem max. ± 10 V, přesností převodníku 12 bitů a maximální vzorkovací frekvencí 30 KHz
- 16 TTL kompatibilních digitálních vstupů
- 16 TTL kompatibilních digitálních výstupů
- dva analogové výstupy s max. rozsahem 0 až +10 V, řízené dvanáctibitovými D/A převodníky s možností použít externí referenční napětí
- Programovatelný čítač/časovač (8253)

Většina čidel generuje analogové napěťové signály úměrné měřené veličině, maximální hodnoty těchto signálů přitom nepřevyšují 10 V a mohou tedy být přímo zavedeny na analogové vstupy adaptéru LabCard. Poněkud komplikovaněji je měřen iontový signál z hmotnostního spektrometru. K samotnému měření slouží pikoampérmetr KEITHLEY 616, který poskytuje napěťový signál úměrný měřenému proudu. Vzhledem k tomu, že "0" pikoampérmetru je udržována na relativně vysokém záporném napětí, musí být mezi pikoampérmetr a počítač zapojen optický oddělovač. Přiřazení signálů z čidel a přístroje Lamed jednotlivým kanálům je uvedeno v následující tabulce (kanály adaptéru LabCard jsou označeny ve shodě s [II]):

Kanál	Čidlo	Signál
A/D 0	Langmuirova sonda	Sondové napětí
A/D 1	Langmuirova sonda	Sondový proud
A/D 2	Průtokoměr MKS	Tok reaktantu
A/D 3	Průtokoměr TYLAN	Tok nosného plynu
A/D 4	Manometr MKS Baratron	Tlak
A/D 5	Polovodičové tlakové čidlo	Tlak
A/D 6	Hmotnostní spektrometr	Hmotnost
A/D 7	Hmotnostní spektrometr	Iontový signál z Faradayovy klece
A/D 8	-	Nepoužito
A/D 9	RF sonda	Rezervováno
A/D 10 až A/D 15	-	Nepoužito
D/A 1	Langmuirova sonda	Rozkmit sondového napětí (viz text)
D/A 2	Hmotnostní spektrometr, Langmuirova sonda	Hmotnost, sondové napětí (viz text)
D/O 0 až D/O 7	Lamed	Datová sběrnice (D0 až D7)
D/O 8	Lamed	Výběr ("chip select") obvodu pro řízení předpětí sondy (U_0)
D/O 9	Lamed	Výběr ("chip select") obvodu pro řízení relé
D/O 10	Lamed	Signál RD
D/O 11	Lamed	Signál WR
D/O 12 až D/O 15	Lamed	Signály C0 až C3
D/I 0 a D/I 1	Lamed (inkrementální čidlo posuvu sondy)	Signály S1 a S2 (viz text)
D/I 2 až D/I 15	Lamed	K dispozici na konektoru D37 přístroje (nepoužito)

Spolu s adaptérem LabCard je ke sběru dat využíván modifikovaný přístroj Lamed [I]. Tento přístroj původně obsahoval několik karet zapojených na společné sběrnici. Z těchto

karet byl zachován pouze převodník proud/napětí, používaný při měření charakteristik LS. Byla pozměněna také definice sběrnice uvnitř přístroje, aktuální definice je uvedena v následující tabulce:

Kontakt	Označení	Popis
62, 61	CS _{ia} , CS _{ib}	Signály "chip select" pro jednotlivé karty, dva signály na kartu
60, 59	+5V	Napájecí napětí +5 V
58, 57	GND	Zem
56, 55	D0	Datová sběrnice, bit 0, řízeno z LabCard
54, 53	D1	Datová sběrnice, bit 1, řízeno z LabCard
52, 51	D2	Datová sběrnice, bit 2, řízeno z LabCard
50, 49	D3	Datová sběrnice, bit 3, řízeno z LabCard
48, 47	D4	Datová sběrnice, bit 4, řízeno z LabCard
46, 45	D5	Datová sběrnice, bit 5, řízeno z LabCard
44, 43	D6	Datová sběrnice, bit 6, řízeno z LabCard
42, 41	D7	Datová sběrnice, bit 7, řízeno z LabCard
40, 39	RD	Rezervováno
38, 37	WR	Signál "zápis", řízeno z Labcard
36, 35	C0	Pomocný signál, řízeno z Labcard
34, 33	C1	Pomocný signál, řízeno z Labcard
32, 31	C2	Pomocný signál, řízeno z Labcard
30, 29	C3	Pomocný signál, řízeno z Labcard
28, 27	+15V	Napájení +15 V
26, 25	-15V	Napájení -15 V
24, 23	GND	Zem
22, 21	GND	Zem
20, 19	K0	Sondové napětí (zpětné čtení), měřeno pomocí LabCard
18, 17	K1	Sondový proud (výstup převodníku I/U), měřeno pomocí LabCard
16, 15	K2	Tok reaktantu, měřeno pomocí LabCard
14, 13	K3	Tok nosného plynu, měřeno pomocí LabCard
12, 11	K4	Tlak (MKS Baratron), měřeno pomocí LabCard

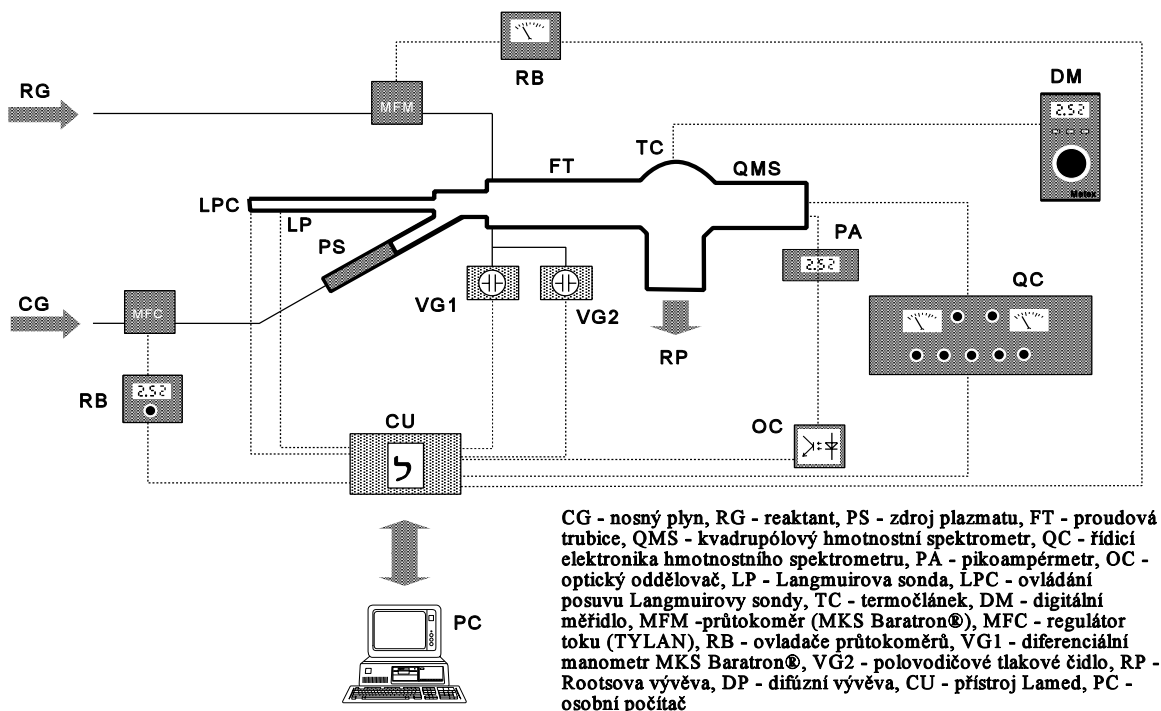
Kontakt	Označení	Popis
10, 9	K5	Tlak (polovodičové čidlo), měřeno pomocí LabCard
8, 7	K6	Hmotnost (zpětné čtení), měřeno pomocí LabCard
6, 5	S0	Výstup D/A 2 z LabCard
4, 3	S1	Výstup z inkrementálního čidla, snímáno LabCard (signál D/I 1)
2, 1	S2	Výstup z inkrementálního čidla, snímáno LabCard (signál D/I 2)

Přístroj Lamed je s počítačem propojen pomocí plochých kabelů. Analogové signály jsou vedeny do desky PCLD-780 (která je dodávána jako příslušenství k PC LabCard 812PG), která je připevněna k zadní stěně přístroje Lamed. Některé ze signálů jsou z PCLD-780 vedeny i na sběrnici uvnitř přístroje (viz předchozí tabulka). PCLD-780 slouží jako přípojně místo pro kabely vedoucí z většiny čidel instalovaných na aparatuře. Ploché kabely s digitálními signály jsou na straně přístroje Lamed zakončeny konektorem Canon D37, rozložení signálů na tomto konektoru je uvedeno v následující tabulce:

Kontakt	Signál
1	Nezapojen
2 až 17	D/O 0 až D/O 15
18	Zem
19	+5 V (z počítače)
20 až 35	D/I 0 až D/I 15
36	Zem
37	+ 12 V (z počítače)

Celkové schéma sběru dat z aparatury HPFA je na obr. 65. Měření většiny signálů počítačem je zcela přímočaré, stejně tak přímočaré je ovládání hmotnostního spektrometru (nastavování hmotnosti prostřednictvím vstupu EXTERNAL COMMAND). Měření sondových charakteristik je ovšem vyřešeno zvláštním způsobem a zaslouží si proto podrobnější popis.

Kvalitní změření sondové charakteristiky není tak snadným úkolem, jak by se mohlo zdát na první pohled. Hodnoty nasyceného proudu iontů a elektronů se řádově liší, hodnota proudu navíc závisí na koncentraci, která se podél proudové trubice řádově mění. Je tedy

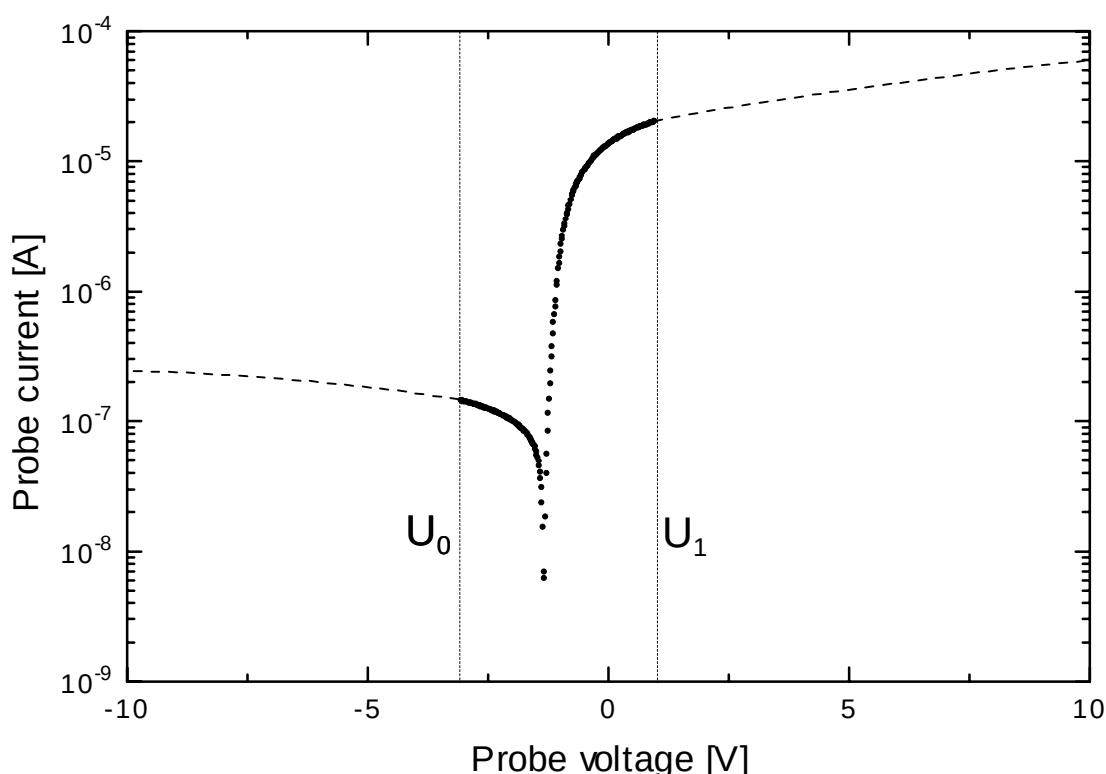


Obr. 65: Schéma sběru dat z aparatury HPFA

zapotřebí využít vhodného převodníku proud/napětí. Takový převodník byl v naší laboratoři používán již dříve a jeho popis je možné nalézt v [I]. Výrazným způsobem se ale může měnit i "šířka" sondové charakteristiky daná teplotou elektronů. V aktivním výboji je "šířka" charakteristiky řádově desítky voltů, zatímco v He *afterglow* často nepřevyšuje 1 V. V širokém rozsahu se může měnit i potenciál plazmatu. Teplota a potenciál plazmatu tak definují šířku a pozici napěťového intervalu, který obsahuje "zajímavou část" charakteristiky (viz obr. 66, kde zajímavá část leží v rozsahu napětí U_0 až U_I).

Při diagnostice plazmatu v aparatuře HPFA leží všechny předpokládané "zajímavé oblasti" v napěťovém intervalu -10 až $+10$ V. Možným řešením problému by tedy bylo připojení zesilovače k některému převodníku na adaptéru LabCard tak, aby bylo možné provádět změny napětí na sondě v uvedeném rozsahu. Toto řešení je sice jednoduché, ale má jednu zásadní nevýhodu: Pokud je "zajímavá oblast" charakteristiky velmi "úzká" vzhledem k maximálnímu napěťovému intervalu (pokrývajícimu všechny "zajímavé" oblasti), je pokryta pouze "malým" počtem z celkového množství schodů D/A převodníku (použité převodníky jsou dvanáctibitové, tzn. celkový rozkmit je 4096 schodů). Proto bylo použito řešení jiné.

Sondové napětí je generováno dvěma D/A převodníky, jejichž výstupní napětí se sčítají. Jeden z převodníků je umístěn v modifikovaném přístroji Lamed a je ovládán pomocí digitálních výstupů adaptéru PC LabCard. Tento převodník se používá k nastavování takzvaného počátečního napětí, U_0 (viz obr. 66). Druhý převodník je převodník D/A 2



Obr. 66: Výběr napěťových mezí sondové charakteristiky.

adaptéru LabCard. Jeho rozsah ΔU (daný referenčním napětím) je řízen z převodníku D/A 1 a je tedy možné nastavit jej tak, aby bylo $U_0 + \Delta U = U_1$. Při vlastním měření se mění postupně hodnota na převodníku D/A 2 od 0 do 4096, což znamená, že sondové napětí se mění od U_0 do U_1 a v pravidelných napěťových intervalech (obvykle vzdálených několik schodů převodníku) je měřen sondový proud. Toto uspořádání umožňuje měřit sondovou charakteristiku v prakticky libovolně velkém rozsahu napětí U_0 a U_1 (uvnitř intervalu +10 až -10 V) při zachování maximálního možného počtu "schodů" (4096) na charakteristiku.

Jistou komplikací z hlediska sondových měření představuje skutečnost, že aparatura je kovová a není tedy možné jednoduché měření polohy sondy pomocí měřítka, jak je to běžné u skleněných aparatur typu FALP. Pozici sondy v proudové trubici se proto určuje pomocí infračerveného inkrementálního čidla (jehož konstrukce vychází z [III]), které je namontováno na rotačním přenosu do vakua (VARIAN) sloužícím k posouvání sondy.

Pro měření se na aparatuře HPFA používají dva různé programy. Program MASSSCAN (jedná se o program, který původně vyvinul A. Lagg na univerzitě v Innsbrucku pro aparaturu SIFDT, ovšem uzpůsobený pro práci s aparaturou HPFA) slouží ke snímání hmotnostních spekter, případně k měření závislosti signálů vybraných iontů na toku reaktantu (tj., umožňuje měření rychlostních konstant iont-molekulových reakcí). Program MEASURE (autor: V. Skalský) slouží především k měření sondových charakteristik. Ke zpracování dat

naměřených zmíněným programy je používán komerční produkt Origin firmy Microcal Software. Vyhodnocování sondových charakteristik je možné provádět jednak programem FALPEX (viz [I], [IV]) a jednak programem START (viz [V], [VI], [VII]). Na vývoji a úpravách programového vybavení se autor významnou měrou podílel.

Literatura použitá v Příloze A:

- [I] P. Španěl, *Diplomová práce*, KEVF MFF UK, Praha (1990)
- [II] PCL-812PG enhanced multi-lab card user's manual, Advantech Co., Ltd., Taiwan (1990)
- [III] P. Motloch, *Amat. R.*, A8, 300 (1988)
- [IV] P. Zakouřil, *Diplomová práce*, KEVF MFF UK, Praha (1992)
- [V] P. Kudrna, *Diplomová práce*, KEVF MFF UK, Praha (1993)
- [VI] P. Kudrna, O. Chudáček, and M. Tichý, 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná, High Tatras, September 5 to 9, (1994)
- [VII] P. Kudrna, O. Chudáček, and M. Tichý, in Proceedings of 17th Symposium on Plasma Physics and Technology, Prague (1995)

8 Příloha B: Seznam publikací autora

Publikace ve vědeckých časopisech

J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "Selected Ion Flow Drift Tube Studies of the Reaction of $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ with C_2H_4 . Observation of the Ternary Reaction with Two Channels: Collisional Stabilization and Collisional Dissociation.", Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **145**, 155 (1995)

J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "Selected Ion Flow Drift Tube Studies of the Reactions of $\text{Si}(\text{}^2\text{P})$ with HCl , H_2O , H_2S , and NH_3 . Reactions with atomic H as a Neutral Product.", J. Chem. Phys., **103**, 6490 (1995)

J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "Selected Ion Flow Drift Tube Studies of the Kinetics of the Reactions of $\text{Si}^+(\text{}^2\text{P})$ with C_2H_2 and C_6H_6 ", Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **149/150**, 499 (1995)

P. Zakouřil, J. Glosík, V. Skalský, W. Lindinger: "Selected Ion Flow Drift Tube Studies of the Reactions of $\text{S}^+(\text{}^4\text{S})$ with CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , and C_3H_8 ", J. Phys. Chem., **99**, 15890 (1995)

J. Glosík, P. Zakouřil, V. Hanzal, V. Skalský: "Studies of the Formation of Cluster Ions $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$, $n=1-4$, Using the High Pressure Flowing Afterglow Apparatus", Int. J. Mass Spec. Ion Proc., **149/150**, 187 (1995)

H. Biederman, P. Hlídaek, J. Zemek, D. Slavínská, J. Ježek, P. Zakouřil, J. Glosík, "Deposition and properties of hydrophilic films prepared by plasma polymerization of $\text{Ar/n-hexane/H}_2\text{O}$ ", Vacuum, **46**, 1413 (1995)

Publikace ve sbornících konferencí

J. Glosík, I. Čermák, M. Šícha, M. Tichý, P. Zakouřil: "The Langmuir Probe Study of The Electron Energy Distribution Function in The Flowing Afterglow Plasma"
1992 ICPP, Innsbruck 29.6.-3.7. 1992, Contributed Papers, pp. 1989-1992

P. Zakouřil: "*Dissociative Electronic Recombination - Recent Results*", WDS '93, Praha, 27.9.-1.10. 1994, Proceedings of Contribution Papers, F-2 Section, p.p. 116-119

H. Biederman, P. Zakouřil, J. Glosík, D. Slavínská: "*Plasma Treatment of Solid Surfaces for Enhanced Wettability*", 12th ESCAMPIG, Eindhoven (Noordwijkerhout) 23.8.-26.8. 1994, p.p. 414-415

J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "*Energy dependencies of reactions of Si^+ with H_2O and H_2S* ", 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná (High Tatras) 5.9.-9.9. 1994, Abstracts of Contributed Papers, p.p. 18

P. Zakouřil, J. Glosík, V. Hanzal, A. Luca, R. Čurík: "*High Pressure Flowing Afterglow for Study of the Association Reactions*", 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná (High Tatras), 5.9.-9.9. 1994, Abstracts of Contributed Papers, p.p. 24

V. Hanzal, A. Luca, P. Zakouřil, J. Glosík: "*Plasma Diagnostics in High Pressure Flowing Afterglow. RF Probe for the Plasma Diagnostics at Medium Pressure.*", 10th Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Stará Lesná (High Tatras) 5.9.-9.9. 1994, Abstracts of Contributed Papers, p.p. 6

P. Zakouřil, J. Glosík, W. Lindinger: "*Energy Dependencies of the Reaction Rate Coefficients of the Reactions of Si^+ ion with HCl and NH_3* ", WDS '94, Praha 19.9.-23.9. 1994, Proceedings of contribution papers, p.p. 34-39

J. Glosík, P. Zakouřil, V. Hanzal, A. Luca: "*Thermodynamic Equilibrium in Flowing Afterglow: Formation of Cluster $NH_4^+(NH_3)_n$, $n=1-4$* ", WDS '94, Praha 19.9.-23.9. 1994, Proceedings of contribution papers, p.p. 28-33

P. Zakouřil, J. Glosík, W. Lindinger: "*Study of the Three-Body Association Reactions of $Si^+ (^2P)$ with Small Hydrocarbon Molecules*", 17th Symposium on Plasma Physics and Technology, Praha 13.6.-16.6. 1995, p.p. 261-267

J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "*Reactions of Si^+ (2P) with Small Organic Molecules at near Thermal Energies*", 17th Symposium on Plasma Physics and Technology, Praha 13.6.-16.6. 1995, p.p. 228-233

A. Luca, J. Glosík, P. Zakouřil, W. Lindinger: "*Study of the Reactions of SH^+ with CH_4 and C_2H_2 at near Thermal Energies*", WDS '95, Praha 18.9.-22.9. 1994, Proceedings of contribution papers, p.p. 188-193

P. Zakouřil, J. Glosík, A. Luca, W. Lindinger: "*Study of the Kinetics of the Reactions of SiH^+ with NH_3 and C_2H_2* ", WDS '95, Praha 18.9.-22.9. 1994, Proceedings of contribution papers, p.p. 194-198

Ostatní publikace

P. Zakouřil: "*Stonožka v MZ-800 (1)*", P+C, číslo **1**, (1991), strany 55-57

P. Zakouřil: "*Stonožka v MZ-800 (2)*", P+C, číslo **2**, (1991), strany 57-58

P. Zakouřil: "*Stonožka v MZ-800 (3)*", P+C, číslo **3**, (1991), strany 58-59

P. Zakouřil: "*Difúzní tónování (dithering)*", BAJT, číslo **11**, (1992), strany 60-62

P. Zakouřil: "*Textový editor WordPerfect 3.0*", PC World/MacWorld, číslo **5**, (1994), strany 154-156

P. Zakouřil: "*Přenos dat mezi Macy a PC*", PC World/MacWorld, číslo **6**, (1994), strany 153-156

P. Zakouřil: "*Za tajemstvím PostScriptu*", PC World/MacWorld, číslo **12**, (1994), strany 128-132