



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Mgr. Marián Danko

Autoreferát dizertačnej práce

**Elektrónmi indukovaná fluorescencia a disociatívna excitácia
molekúl**

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

**v odbore doktorandského štúdia:
Fyzika plazmy**

Bratislava 2014

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Katedre experimentálnej fyziky FMFI UK

Predkladateľ: Mgr. Marián Danko
Katedra experimentálnej fyziky
FMFI UK v Bratislave
Mlynská dolina F2
842 48 Bratislava

Školiteľ: Prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.

Oponenti: **Doc. RNDr. František Krčma, PhD.**
Fakulta chemická VUT – Ústav fyzikální a spotřební chemie
Purkyňova 118, Královo Pole, 612 00 Brno, Česká republika

Doc. Dr. Mário Janda, PhD.
Katedra fyziky zeme a planét,
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK
Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

Prof. RNDr. Ivan Černušák, DrSc.
Katedra fyzikálnej chémie,
Prírodovedecká fakulta UK
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná 22. Augusta 2014 o 11:00 h
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou predsedom
odborovej komisie 3.6.2014**

4.1.6 Fyzika plazmy

**na Univerzite Komenského Fakulta matematiky, fyziky a informatiky.
Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava.**

Predseda odborovej komisie:
Prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.
Katedra experimentálnej fyziky
FMFI UK v Bratislave
Mlynská dolina F2
842 48 Bratislava

Obsah

Úvod	4
Experiment	5
Merania molekuly N_2	7
Merania molekuly H_2	9
Merania molekuly CH_4	11
Merania molekuly C_2H_2	12
Záver	17
Summary	19
Použitá literatúra	20
Zoznam publikačnej činnosti	21

Úvod

Základný výskum fyzikálnych vlastností hmoty nám prináša radosť poznania a naplnenie, ktoré len ťažko môžeme zrovnávať s akoukoľvek inou ľudskou aktivitou. Čo je však dôležitejšie, nadobudnuté poznatky dláždia cestu k nášmu pokroku a otvárajú dvere k nevídaným možnostiam pre celé ľudstvo. Umožňujú rozvíjať existujúce vedecko-technické aplikácie a vytvárať ich nové fascinujúce odvetvia. Jedným zo smerov, ktoré významnou mierou prispievajú k nášmu poznaniu okolitého hmotného sveta, je výskum časticových zrážkových procesov.

Naša dizertačná práca sa zaoberá procesmi vyvolanými interakciou nízkoenergetických elektrónov s molekulami, presnejšie elektrónmi indukovanou excitáciou a disociačnou excitáciou molekúl. Štúdium týchto procesov prebiehalo na aparátúre skrížených zväzkov vo vysokom vákuu za „single-collision“ podmienok. Po zrážke elektrónov s molekulami sme zbierali produkované fluorescenčné žiarenie do optického kanála a detegovali sme ho pomocou fotonásobiča, pretože signál z reakcie bol často na úrovni jednotiek fotónov.

Motiváciou tejto práci nám bola túžba prispieť k poznaniu v pomerne málo prebádanej oblasti výskumu elektrónových excitačných procesov. Zamerali sme sa na molekuly významné najmä v astrofyzikálnom výskume a vo vývoji technológií termojadrovej fúzie. Sú to dusík N_2 , vodík H_2 , metán CH_4 a acetylén C_2H_2 . Naším cieľom bolo tiež podporiť túto oblasť výskumu na Slovensku pomocou pri vývoji aparátúry na výskum elektrónmi indukovanej fluorescencie na pracovisku katedry experimentálnej fyziky na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave. Podľa našej znalosti sa celosvetovo tejto problematike venuje úzka skupina ľudí a v rámci Slovenska je naše pracovisko jediné.

Prácu sme rozdelili do štyroch hlavných častí. V kapitole 2 sa venujeme teórii stavby atómov a molekúl. Rozvíjame kvantovomechanický popis týchto sústav a ich vlastností. Venujeme sa teórii ich žiarenia aplikovanej v spektroskopickom výskume a nevynecháme ani teoretický popis elektrónových zrážkových procesov akými sú excitácia, ionizácia a disociácia molekúl. Kapitola 3 predstavuje súhrn publikovaných poznatkov o meraných molekulách. Pre každú molekulu rozoberá jej využitie, energetickú stavbu a niekoľko relevantných experimentov, ktoré boli o nej publikované. Zhrnuté sú aj práce zaoberajúce sa experimentálnymi technikami využívanými v našom experimente, alebo podobnými. Experimentálnou aparátúrou a metódami experimentu na našom pracovisku sa zaoberá kapitola 4. Podrobne popisuje jednotlivé časti našej aparátúry a metódy použité pri vyhodnocovaní nameraných dát. Kapitola 5 predstavuje našu experimentálnu prácu v podobe vyhodnotených získaných výsledkov a ich porovnania s výsledkami iných autorov. Opisuje prínosy našej práce k súčasnému stavu poznania.

Výsledky, ktoré sme získali môžu byť v budúcnosti aplikované pri ďalšom domácom aj zahraničnom výskume. Veríme tiež, že úpravy vykonané na našej aparátúre umožnia jej spoľahlivejšiu a efektívnejšiu funkciu.

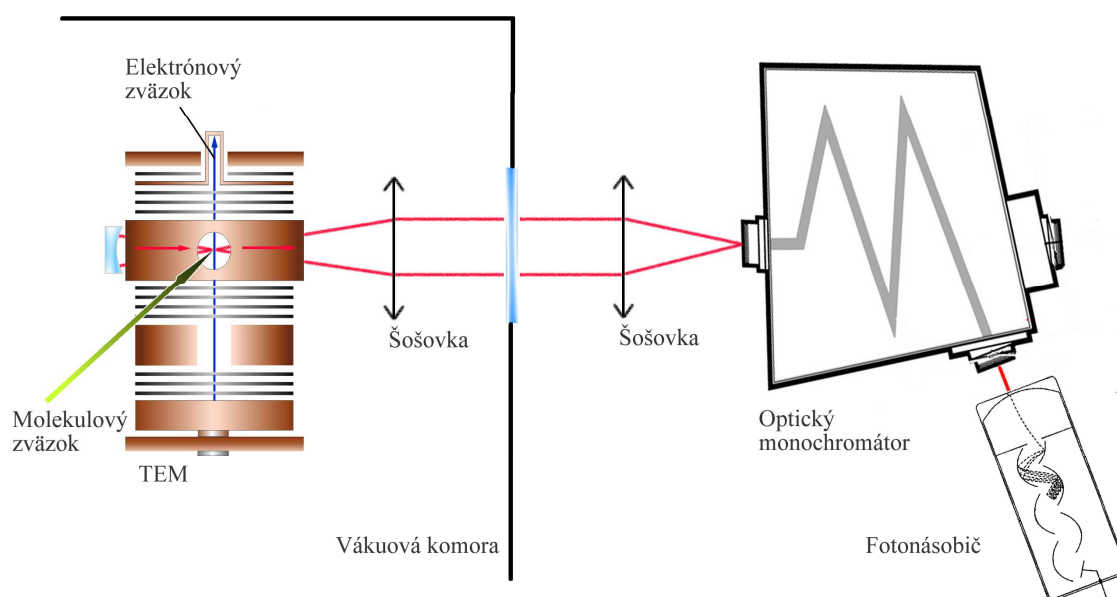
Experiment

V našich meraniach elektrón-molekulových zrážkových procesov a ich účinných prierezo v využívame optickú metódu experimentu. Zaznamenávame optické fluorescenčné žiarenie molekúl excitovaných nárazom elektrónu v závislosti od vlnovej dĺžky (emisné spektrá) a od energie elektrónov (relatívne emisné účinné prierezy). Z takto získaných dát vieme odhadnúť procesy prebiehajúce pri zrážke a získať ich prahové energie.

Experimentálna aparátúra, ktorú využívame v našom výskume elektrónmi indukovaných fluorescenčných procesov v molekulách (obr. 1) pracuje na princípe skrížených zväzkov molekúl a elektrónov (crossed-beams). Experiment si vyžaduje vysoké vákuum kvôli zachovaniu čistoty meranej vzorky a „single-collision“ podmienok. Aparátúra je čerpaná turbomolekulárnou vývevou *Pfeiffer Vacuum TMU 261*, ktorej predvákuum vytvára trojstupňová membránová výveva *Pfeiffer Vacuum MVP 055-3*. Výstup púmp je vedený do potrubia, odkiaľ je čerpaná zmes odsávaná ventilátorom.

Vákuová komora pozostáva z nerezového rovnoramenného kríža s ramenami v smeroch osí x, y, z, na ktorom sú spoje riešené pomocou CF (Con-Flat) prírub rozmeru DN100 s medeným tesnením. Vďaka tomu môžeme dosiahnuť hraničný tlak rádovo až 10^{-9} mbar (typicky 10^{-8} mbar). Tlak vo vákuovej komore meriame Penningovým ionizačným vákuometrom *Pfeiffer Vacuum IKR 251*.

Napúšťací systém pozostáva zo 6 mm trubiek *Swagelok* pospájaných pomocou *Swagelok VCR* systému s medeným tesnením do dvojkríža s piatimi voľnými ramenami a šiestym vedúcim do vákuovej komory. Systém je čerpaný rotačnou alebo membránovou vývevou a tlak v ňom je kontrolovaný piezoelektrickým vákuometrom *Pfeiffer Vacuum APR 260*. Napúšťanie plynu do komory je oddelené ihlovým regulačným ventilom *Pfeiffer Vacuum UDV 046*, za ktorým sledujeme tlak pomocou barotrónu *Pfeiffer Vacuum CMR 364*. Vzorka vstupuje do reakčnej komory cez kapiláru, tvoriacu efuzívny zväzok.



Obr. 1: Schéma experimentálnej aparátúry na štúdium elektrónmi indukovaných fluorescenčných procesov. Zelenou farbou je označený molekulový zväzok, modrou elektrónový a červenou fluorescenčný signál.

Napúšťací systém a vákuová komora je vyhrievaná pomocou odporového drôtu ovinutého okolo trubiek a komory a pokrytého hliníkovou fóliou pre obmedzenie tepelných strát. Vyhrievanie sa využíva najmä pri meraní kvapalných vzoriek, aby sa vytvoril tepelný gradient smerujúci k napúšťacej kapiláre. Ten zabraňuje kondenzovaniu odparenej vzorky na stenách a vo vákuometroch.

Vo vákuovej komore sa nachádza zdroj elektrónov - trochoidálny elektrónový monochromátor (TEM), alebo elektrónové delo. Tieto dva zdroje meníme podľa potreby – TEM poskytuje oproti elektrónovému delu užšie energetické rozdelenie elektrónov (lepšie energetické rozlíšenie), ale nižší elektrónový prúd. Elektróny získavame termálnou emisiou z komerčného volfrámového „hairpin“ filamentu typu *Agar A054*, cez ktorý tečie prúd typicky v intervale 2.2-2.3 A. Pri danom prúde je teplota filamentu ~2000 K, teda filament vyžaruje vo viditeľnej oblasti. Vplyv tohto žiarenia na signál zaznamenaný fotonásobičom je minimalizovaný z časti umiestnením filamentu do krytého výbežku elektródy, v ktorej je upevnený a vývrtu nasledujúcej elektródy, a z časti nastriekaním elektród a vnútra reakčnej komory monochromátora, aj celej vákuovej komory grafitovým vodivým sprejom (t.j. ich začernením a zmatnením). Funkčnosť elektrónového monochromátora zabezpečuje priečne elektrické pole v disperznom regióne a homogénne magnetické pole s typickou indukciou 50-100 gauss tvorené medzi dvomi Helmholtzovými cievkami so stredným polomerom 20 cm umiestnenými zvonku vákuovej komory a napájanými prúdovým zdrojom. Elektrónové delo túto súčasť neobsahuje. Počítačom ovládaný napäťový zdroj poskytuje vyžadovanú energiu elektrónov v rozsahu 0-100 eV. Elektrónový prúd meriame pomocou Faraday cup-u a pikoampérmetra *Keithley 6485*.

Interakciu zväzkov elektrónov a molekúl vznikajú v reakčnej komore excitované molekuly a fragmenty. Tieto rýchlo deexcitujú vyžiarovaním fotónov opticky povolenými kanálmi (fluorescenčné žiarenie). Dráhy krížiacich sa zväzkov sú korigované tak, aby reakcia prebiehala v stredovom bode reakčnej komory elektrónového monochromátora. Fluorescenčné žiarenie je zberané plano-konvexnou šošovkou vyrobenou z „UV fused silica“ umiestnenou kolmo na krížiace sa zväzky, aby sa redukoval dopplerovský posun meraného žiarenia (to neplatí v prípade fragmentácie molekúl, kedy fragmenty nadobúdajú rôzne vektory rýchlosti, okrem smeru zväzku). Aby sme zvýšili detegovaný signál z reakcie, pridali sme do otvoru v reakčnej komore oproti zbernej šošovke konkávne zrkadlo s guľovou plochou. Zbieraný signál je fokusovaný na vstupnú štrbinu oprického monochromátora *Oriel Cornerstone™ 260* typu Czerny-Turner a vyselektované žiarenie je zaznamenané nízkošumovým fotonásobičom *Hamamatsu R4220P* pracujúcim v rozsahu vlnových dĺžok 185 - 710 nm, upevneným na výstupnú štrbinu monochromátora.

Prípravné merania zahŕňajú tieto kroky:

- Rýchle meranie fluorescenčného emisného spektra so širokými štrbinami optického monochromátora.
- Určenie šírky štrbín optického monochromátora, ktoré budú použité pri meraní emisných funkcií podľa hustoty spektrálnych čiar (aby sme zabránili prekryvu – superpozícii ich intenzít, pokiaľ je to možné) a intenzity získaného signálu.
- Overenie „single-collision“ podmienok aby nedochádzalo ku skresleniu meraného signálu aktiváciou nežiarivých procesov (quenching, viacnásobná excitácia nárazom častíc,...). Overuje sa závislosť intenzity žiarenia vybraného prechodu od tlaku plynu v molekulovom zväzku. Pri „single-collision“ podmienkach pracujeme v oblasti, kde intenzita stúpa s tlakom lineárne.

Nameraný signál je spracovaný do .txt výstupu programovým vybavením ovládajúcim našu aparatúru. Namerané emisné spektrá musíme najprv upraviť na spektrálnu citlivosť optického kanálu a detekčného systému a odpočítať od nich pozadie vznikajúce žiarením filamentu. Energii elektrónov pri meraní emisných funkcií nastavuje program automaticky

pomocou urýchľovacieho napätia na napäťovom zdroji na TEM podľa daného kroku. Hodnoty nastaveného a skutočne dodaného urýchľovacieho napätia sa líšia približne o 0,5%. Kvôli presnosti meraní preto musíme upraviť hodnoty elektrónových energií pomocou rovnice, ktorú sme získali fitovaním nameranej závislosti výstupného napätia od nastavenej hodnoty. Ďalej musíme ešte urobiť energetickú kalibráciu nameraných emisných funkcií. K tomu nám pomôže meranie emisnej funkcie vibračného prechodu (0,0) 2. pozitívneho systému N_2 , ktorého maximum leží na 14.1 eV, alebo meranie prahových energií emisných funkcií He prechodov, ktoré sa pohybujú okolo 23 eV. Atomárne nábehové hrany He sú veľmi strmé a preto vhodné na tento účel.

Absolútne emisné účinné prierezy môžeme získať z relatívnych emisných funkcií normovaním na známy absolútny emisný prierez. Keď máme namerané emisné spektrum pri konkrétnej elektrónovej energii, nakalibrovali sme ho prístrojovou funkciou a odpočítali žiarenie filamentu, pre niektorý z prechodov v ňom obsiahnutých môžeme v literatúre nájsť absolútnu hodnotu emisného prierezu pri tejto energii elektrónov (alebo celú absolútnu emisnú funkciu). Naše spektrum nakalibrujeme podielom nájdennej absolútnej a nameranej relatívnej hodnoty pre daný prechod. Tým získame absolútne hodnoty emisných prierezov pre všetky prechody v spektre (pri danej energii elektrónov). Podľa nich nakalibrujeme jednotlivé relatívne emisné funkcie, ktoré týmto prechodom zodpovedajú.

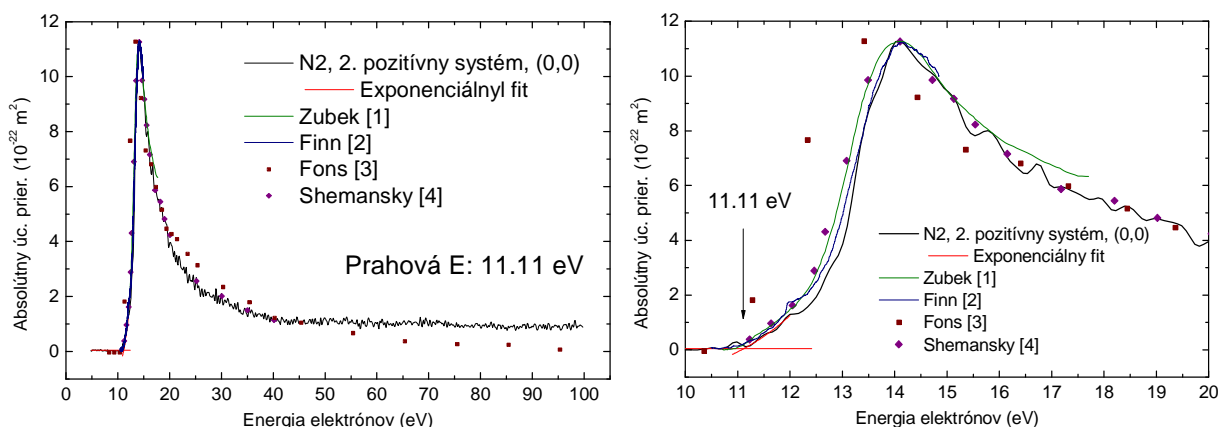
Z nameraných emisných funkcií môžeme získať aj informácie o aktívnych excitačných procesoch, ktoré prispievajú k populácii daného stavu. Dozvieme sa o nich zo štruktúry emisnej funkcie. Pokiaľ priebeh funkcie nie je hladký, ale vykazuje skoky a hrboly, k populácii stavu prispievajú viaceré procesy, alebo emisná funkcia je kontaminovaná žiarením z iného stavu či inej častice, ktorého vlnové dĺžky sa prekrývajú so študovaným procesom.

Merania molekuly N_2

Náš záujem pri molekule dusíka bol zameraný na žiarenie 2. pozitívneho systému N_2 a na žiarenie 1. negatívneho systému jeho iónu N_2^+ . Podstatná časť výsledkov meraní 2. pozitívneho systému bola publikovaná v našom článku v prílohe 1 dizertačnej práce. V ňom sme sa zaoberali elektrónmi indukovanou fluorescenciou druhého pozitívneho systému molekuly dusíka, t.j. vibračnou štruktúrou jedného z najintenzívnejších elektrónových prechodov dusíka, $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$. Dusík je významnou molekulou v Zemskej atmosfére, kde jeho druhý pozitívny systém je budený voľnými nízkoenergetickými elektrónmi a podieľa sa na rozličných atmosférických fenoménoch, ku ktorým patrí napríklad auróra. Tak isto je prítomný v mnohých atmosférach mimozemských telies, ako Titánu a Tritónu. Presné hodnoty excitačných účinných prierezov sú významné pri ich spektroskopickom skúmaní a modelovaní atmosférických procesov. Dusík je tak isto aj významné laserové médium a pracovný plyn v atmosférických elektrických výbojoch a plazme. Preto je potrebné spresňovanie hodnôt jeho excitačných účinných prierezov (viď aj časť 3.1.). Merania prebiehali pri „single-collision“ podmienkach. Elektrónový prúd produkovaný naším trochoidálnym elektrónovým monochromátorom bol počas tohto experimentu v priemere 90 nA, s typickým rozlíšením 250 meV. Typická indukcia použitého magnetického poľa je $5 \times 10^{-3} T$. Tlak plynu v reakčnej komore bol približne $1.5 \times 10^{-4} mbar$. Emisné spektrum sme zmerali pri energii elektrónov 14 eV, čo je energia blízko maximálnych jednotlivých vibračných excitácií tohto prechodu. Rozsah vlnových dĺžok bol 280-440 nm. Napriek nízkym elektrónovým prúdom sme identifikovali 25 vibračných prechodov podľa [31] (pre porovnanie, Zubek identifikovali v tejto oblasti 10 prechodov [22]). Pre 19

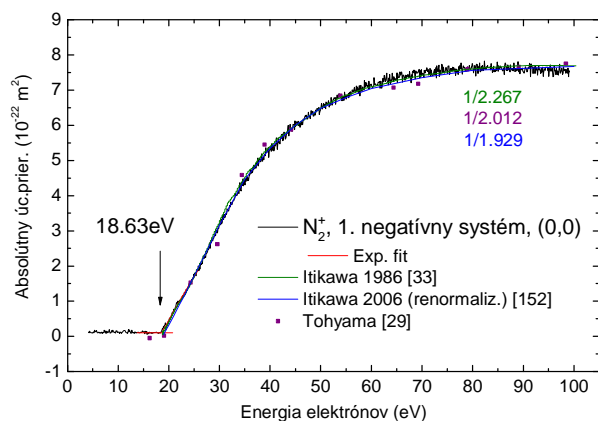
identifikovaných prechodov sme zmerali emisné excitačné funkcie v rozsahu energií 6-40 eV. Pred každým meraním sme overili energetickú kalibráciu meraním prechodu (0,0), ktorého maximum sa nachádza na energii 14.1 eV. Fitovaním vrcholov emisných funkcií gausiánom sme určili ich maximá, teda energie, pri ktorých je ich excitácia najúčinnnejšia. Všetky funkcie majú vrchol v oblasti 14 eV, pričom sa posúva k vyšším energiám s rastúcim ν stavu $C^3\Pi_u$.

Ďalšie údaje, ktoré sme získali z meraní druhého pozitívneho systému molekuly dusíka, sú absolútne emisné účinné prierezy, ktoré sme porovnali s dátami iných autorov a prahové energie, ktoré sme porovnali s teoretickou hodnotou excitačných energií jednotlivých vibronických stavov. Ako príklad slúži obr. 2.



Obr. 2: Absolútna emisná funkcia (0,0) prechodu druhého pozitívneho systému N_2 a priblíženie oblasti jej prahu a maxima. Porovnanie s dátami Zubeka (zelená čiara), Finna (modrá čiara), Fonsa (hnedočervený štvorec) a Shemanskeho (fialový pootočený štvorec). Zobrazený je aj náš exponenciálny fit prahovej energie (červená čiara) a jej hodnota.

Pre väčšinu nameraných prechodov sme určili dve prahové energie. Druhá prahová energia je prítomná u väčšiny prechodov a opisuje zlom v emisnej funkcii, od ktorého funkcia začína rásť oveľa prudšie. Hodnota energie v tomto mieste sa pohybuje v rozmedzí 1 eV. V rámci experimentálnej chyby a odchýlky fitovania môžeme konštatovať, že sa jedná o rovnakú energiu. V dostupnej literatúre nie je o tomto zlome žiadna zmienka napriek tomu, že v emisných funkciách iných autorov je prítomný. Nepredpokladáme preto, že sa jedná o miešanie dvoch rôznych emisných procesov. Ide pravdepodobne o špecifickú vlastnosť excitačného procesu do $C^3\Pi_u(v')$ stavov.



Obr. 3: Absolútna emisná funkcia vibronického prechodu (0,0) prvého negatívneho systému N_2^+ . Zobrazený je aj fit a hodnota prahovej energie. Funkcia je porovnaná s dostupnými publikovanými absolútnymi dátami iných skupín, naškálovanými faktormi uvedenými v grafe.

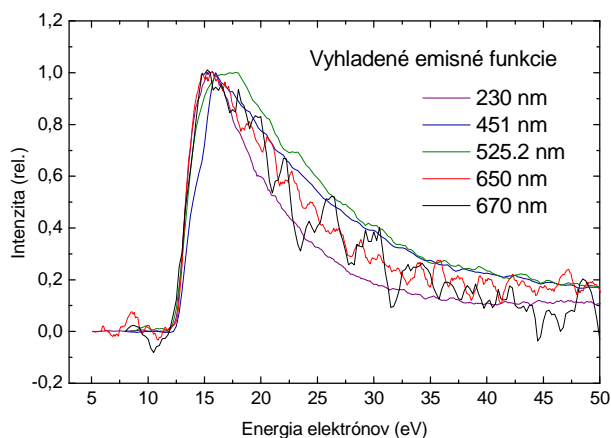
Názov prvý negatívny systém patrí sérii jedného z navýznamnejších vibronických prechodov iónu molekuly dusíka $N_2^+(B^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v''))$. V našom experimente sme sa zaoberali jeho spektrálnou analýzou v oblasti 300-550 nm pri energii elektrónov 50 eV. Emisné spektrum s popisom sa nachádza v našej práci. Ďalej sme merali emisné funkcie prechodov (0,0), (0,1), (1,0) a (1,2), u ktorých sme určili prahové energie. Opäť sme pre prechody s $v' = 1$ určili aj druhé prahové energie. Podobne ako v prípade druhého pozitívneho systému označujú energiu zlomu, od ktorého účinný prierez narastá prudšie. Nachádza sa v oblasti 27.5 eV. Tak isto sa prikláňame k záveru, že sa nejedná o excitáciu rôznych stavov molekuly N_2 , ale o špecifickú vlastnosť excitácie do $N_2^+(B^2\Sigma_u^+(v'))$. Príklad meraní emisných funkcií sa nachádza na obr. 3.

Merania molekuly H_2

Astrofyzikálny výskum v jeho najširšom poňatí, ani experimentálna a technická práca v oblasti termojadrovej syntézy sa nezaobíde bez teoretických a experimentálnych znalostí o molekule vodíka. Napriek tomu, že sa jedná o najjednoduchšiu neutrálnu molekulu, výpočty jej energetických stavov a účinných prierezov pre jej zrážkové reakcie sa nezaobídu bez aproximácií. Jej emisné spektrum je neporovnateľne zložitejšie, ako spektrá iných jednoduchých molekúl. Jej rotačná štruktúra je vďaka nízkej hodnote momentu zotrvačnosti značne rozostúpená, čo zapríčiňuje miešanie intenzít rôznych rovibronických prechodov. Niektoré štruktúry sú z rôznych dôvodov deformované.

V našom experimente sme sa zaoberali UV-VIS fluorescenčným spektrom vodíka indukovaným nárazom monoenergetických elektrónov pri rôznych energiách (uverejnené v našej dizertačnej práci). Študovali sme kontinuálne žiarenie aj diskkrétne čiarové štruktúry, t.j. Fulcher α systém a Balmerovu sériu vznikajúcu disociatívnou excitáciou H_2 . Pre tieto prechody sme získali absolútne emisné účinné prierezy v rozmedzí elektrónových energií 5-100 eV a hodnoty prahových energií, ktoré sme porovnali s teoretickými hodnotami.

Kontinuum molekuly vodíka v UV-VIS oblasti vzniká prechodom medzi dvomi najnižšími tripletnými stavmi $H_2(a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+)$, pričom konečný stav je repulzívny a molekula sa v ňom rozpadá na $2H(1s)$. Jeho rozsah sa udáva v spektrálnej oblasti 120-500



Obr. 4: Porovnanie vyhladených emisných funkcií vodíkového kontinua tvoreného prechodom $H_2(a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+)$ meraných pri piatich vybraných vlnových dĺžkach.

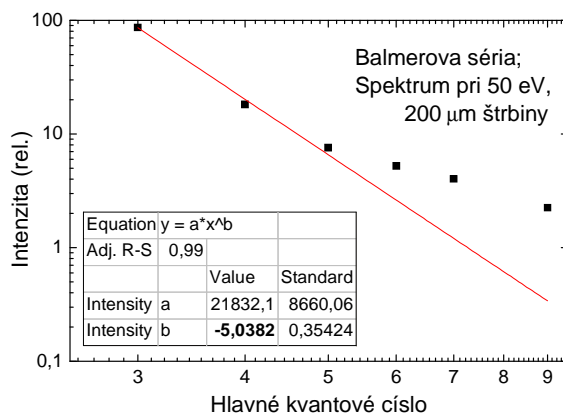
nm. [5] Pre vodíkové kontinuum $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ sme merali emisné funkcie na piatich vlnových dĺžkach, ktoré sme vybrali tak, aby v ich blízkosti neboli žiadne spektrálne čiary viditeľné v spektre nameranom pri 25 eV (energia, pri ktorej sú už diskkrétne čiarové systémy

H₂ pomerne silne excitované). Tri z nich sa nachádzajú vo všeobecne akceptovanej spektrálnej oblasti, kde má kontinuum žiarit'. Ďalšie dve sú od nej vzdialené o vyše 150 nm smerom k väčším vlnovým dĺžkam a nachádzajú sa v blízkosti nášho detekčného limitu. Naše merania sú zobrazené na obr. 4. Funkcie majú rovnaký tvar. Maximálna vzájomná odchýlka ich prahových energií je 0.13 eV, pričom energetické rozlíšenie elektrónového zväzku pri meraní bolo 0.5 eV, teda daná odchýlka neprekračuje systematickú odchýlku merania. Vyvodzujeme teda, že sa jedná o ten istý proces, z čoho vyplýva, že doteraz udávané spektrálne rozpätie vodíkového kontinua je nesprávne a toto kontinuum sa tiahne minimálne po 670 nm. Pravdepodobne pokračuje až do IČ oblasti.

Disociatívnou excitáciou vznikajú vodíkové atómy excitované do rôznych n stavov. V spektrálnej oblasti 200-700 nm ich vieme detegovať pomocou žiarenia Balmerovej série, teda prechodov $n > 2 \rightarrow n = 2$. Vzájomné intenzity I čiar Balmerovej série sa dajú opísať v závislosti od hlavného kvantového čísla n horného stavu približnou empirickou rovnicou

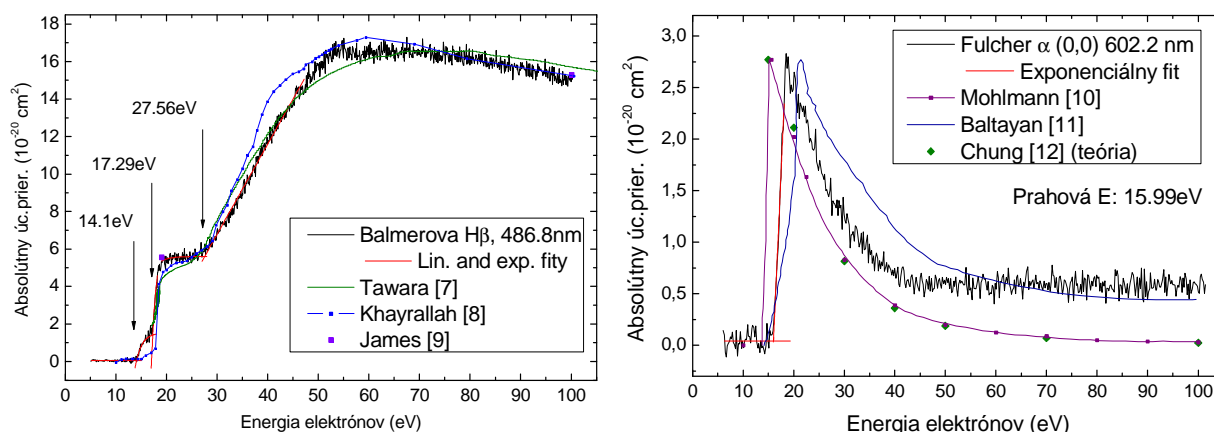
$$I(n \rightarrow 2) = an^{-b} \quad (1)$$

kde a a b sú koeficienty závislé od materskej molekuly, z ktorej excitované atómy vodíka vznikajú [6]. Takáto závislosť je prezentovaná na obr. 5 pre spektrum merané pri 50 eV a 200 μm štrbinách. Intenzity sérií atomárnych čiar sa správajú podľa rovnice (1), pričom exponent $b \sim 3$ [6]. Odchlon od tejto hodnoty môže byť spôsobený viacerými faktormi. Jedným je skutočnosť, že excitované atómy H vznikajú z vysoko položených Rydbergovských (superexcitovaných) stavov, v ktorých disociácia prebieha súčasne s autoionizáciou. S rastúcou energiou (pre vyššiu n excitáciu) rastie pravdepodobnosť autoionizácie, ktorá takto spôsobuje pokles intenzity Balmerových čiar.



Obr. 5: Závislosť intenzít čiar Balmerovej série od hlavného kvantového čísla n pre molekulu H₂. Hodnota koeficientu b pre energiu elektrónov 50 eV. Parametre fitu sú zobrazené tabuľke.

Pre čiaru Balmerovej série a pre prechody (0,0), (1,1), (2,2) a (1,0) Fulcherovho α systému $H_2(d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ sme merali emisné funkcie. Príklady sú zobrazené na obr. 6. Od absolútne kalibrovaných emisných funkcií sme následne odpočítali naškálovanú funkciu kontinua meraní pri 230 eV. Prvá prahová energia emisnej funkcie H β leží nižšie, ako teoretická hodnota minimálnej disociatívno-excitačnej energie. Je teda spojená s iným primiešaným procesom, ktorým môže byť žiarenie Fulcherových systémov. Druhá prahová energia H β súhlasí v rámci odchýlky merania ($\sim \pm 0,3$ eV) s vypočítanou hodnotou prahu pre vznik H β . Tretí prah v oblasti 27 eV zodpovedá neznámemu procesu. Prahová energia emisnej funkcie Fulcherovho (0,0) Q1 prechodu je vyššia od teoretickej hodnoty o viac ako 2 eV. Toto môže byť čiastočne spôsobené fitovaním nábehových hrán emisných funkcií, ktoré majú zložitejší tvar a čiastočne chybou pri odpočítaní emisnej funkcie kontinua.



Obr. 6: Absolútne emisné účinné prierezy Balmerovej čiar H_{β} ($n = 4 \rightarrow 2$) a čiar Fulcher α (0,0) Q1. Zobrazené sú aj fity prahových energií, ich hodnoty a porovnanie s dátami iných autorov.

Merania molekuly CH_4

Molekula metánu v elektrónovo excitovaných stavoch disociuje na fragmenty. Naše štúdium disociatívnej excitácie metánu sme zhrnuli v našom článku, ktorý tvorí prílohu 2 našej dizertačnej práce.

Účinné prierezy, prahové energie a ďalšie údaje týkajúce sa tejto molekuly sú zaujímavé vo viacerých oblastiach fyziky a chémie. Táto molekula sa nachádza v atmosférach niekoľkých planét slnečnej sústavy a tiež v medzihviezdnych molekulárnych oblakoch. Jej fragmenty sú prítomné v divertorovej oblasti tokamakov a využíva sa aj v nízko-teplotnej plazmovej technológii (viď aj časť 3.3.).

Pri meraniach sme využili TEM s rozlíšením 300 meV, typickým prúdom ~ 750 nA a magnetickým poľom $5 \times 10^{-3} T$. Použitá vzorka CH_4 mala čistotu 99.98%. Tlak plynu v reakčnej komore bol udržiavaný na hodnote približne 1×10^{-4} mbar, aby boli dodržané single-collision podmienky. Energiu elektrónov sme kalibrovali pomocou prechodu (0,0) druhého pozitívneho systému dusíka a čiar He I na 447.14 nm.

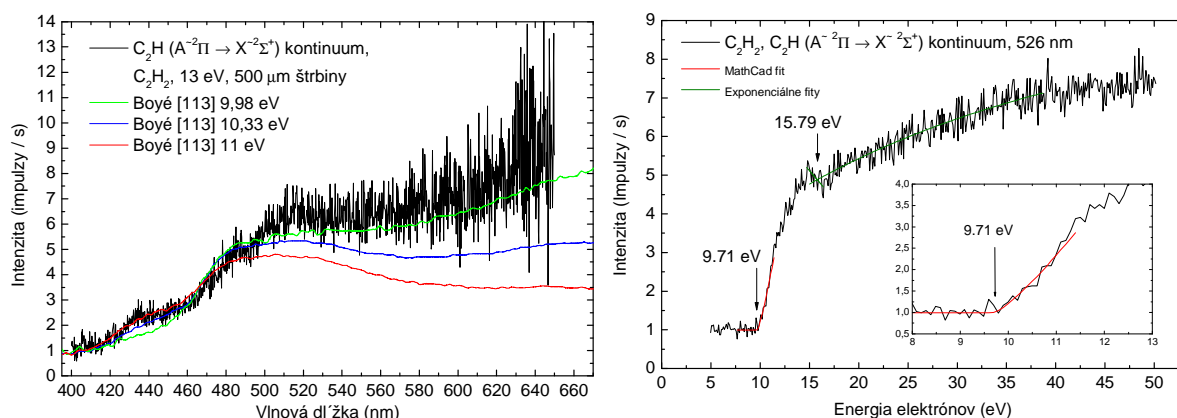
V našom experimente sme pozorovali žiarenie v spektrách v UV-vis oblasti od 240 do 680 nm, ktoré sme priradili fragmentom CH, CH^+ , C a H. Energia elektrónov bola 50 eV. Šírku vstupnej a výstupnej štrbiny optického monochromátora sme volili 200 μm a zaujímavé detaily spektra sme merali pomocou 70 μm štrbín. Pozorovali sme prechody $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$, $CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$, $CH(C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$, $CH^+(A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$, $CH^+(B^1\Delta \rightarrow X^1\Sigma^+)$, $CH^+(B^1\Delta \rightarrow A^1\Pi)$, $CH(2p3s^1P_1^o \rightarrow 2p^2^1S_0)$ a Balmerovu sériu $H(n = 3, 4, \dots, 9 \rightarrow 2)$. Závislosť intenzity Balmerových čiar od kvantového čísla n horného stavu sme určili približne na $n^{-4.3}$. Štandardne pre sériu čiar má mať táto závislosť hodnotu n^{-3} , čo bolo vysvetlené tým, že excitované H atómy vznikajú zo superexcitovaných stavov ležiacich v ionizačnom kontinuu. Preto proces disociatívnej excitácie súperí s autoionizáciou a čím vyššia je absolútna hodnota exponentu, tým väčšiu dôležitosť má autoionizácia. Pre $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ a $CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$ prechody sme pomocou simulácie programom LIFBASE určili rotačné teploty, ktorých hodnoty $T_r = 3600 \pm 500 K$ sa zhodovali. Určili sme aj percentuálne zastúpenie vibračných stavov $CH(A^2\Delta)$, ktoré nebolo v termodynamicknej rovnováhe.

Pre prechody $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$, $\text{CH}(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$, $\text{CH}(C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$, $\text{CH}^+(B^1\Delta \rightarrow A^1\Pi)$, $\text{Cl}(2p3s^1P_1^o \rightarrow 2p^2^1S_0)$ a Balmerovu sériu $\text{H}(n=3,4,\dots,9 \rightarrow 2)$ sme merali excitačné emisné funkcie a získali z nich prahové energie aktívnych procesov. Tieto sme porovnali s hodnotami z iných štúdií. Hodnoty pre H_ϵ , H_ζ , H_η a $\text{CH}(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$ boli publikované po prvýkrát. Urobili sme detailnú analýzu jednotlivých prahov a navrhli aktívne disociatívne kanály. Mnohé z prahov vykazovali v priemere o 1-2 eV nižšie hodnoty ako v predchádzajúcich štúdiách. Z toho vyplýva, že pri ich excitácii môžu byť aktívne aj iné kanály, ktoré predtým neboli navrhnuté.

Merania molekuly C_2H_2

Molekula acetylénu má veľký význam pri astrofyzikálnom štúdiu medzihvieznych molekulárnych oblakov, komét a atmosfér niektorých planét. Jej bohatý výskyt v týchto útvaroch ju predurčuje na dôležitú rolu v chemických reakciách, pri ktorých vznikajú rôzne uhlíkaté zlúčeniny. Poznatky o acetyléne sa využívajú aj pri raste umelých diamantov, kde sa používa v plynnej zmesi s vodíkom ako alternatíva metánu. Technické uplatnenie nachádzajú štúdie acetylénu pri vývoji fúznej technológie, v diagnostike rozprašovania materiálu divertorových dielcov v tokamakoch (ďalej viď časť 3.4.).

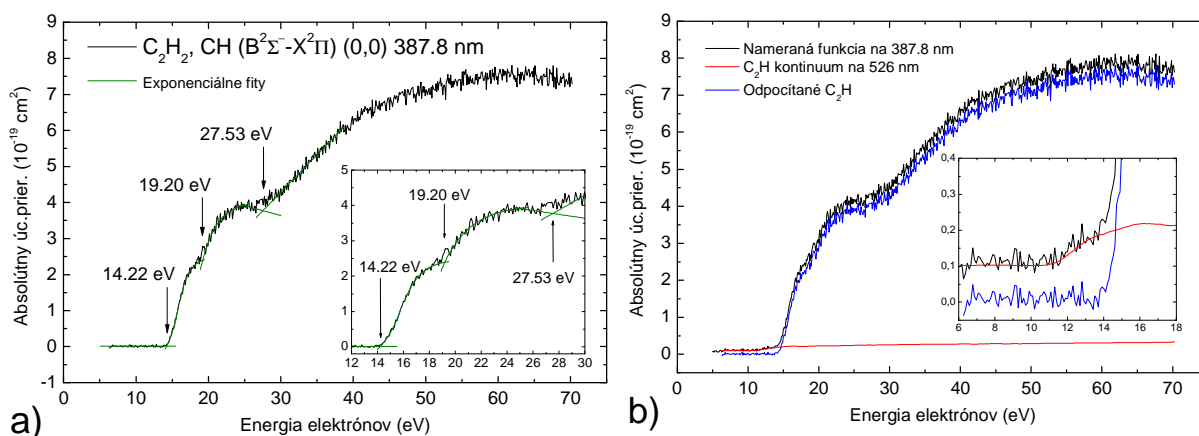
Acetylén podobne ako metán ľahko disociuje na neutrálne, alebo ionizované fragmenty. Fluorescenčné spektrum acetylénu sme merali na niekoľkých úsekoch v oblasti 190-700 nm (zobrazené je v našej dizertačnej práci). V celej oblasti pozorujeme iba žiarenie fragmentov, ktoré sa často mieša, v súlade s Beenakkerom [13]. Naše štúdium sa sústredilo na procesy vzniku týchto fragmentov v excitovaných stavoch pri interakcii s monoenergetickými elektrónmi. Získali sme absolútne kalibrované emisné funkcie, z ktorých sme odpočítali superponované žiarenie iných fragmentov. Z emisných funkcií sme určili prahové energie, ktorým sme priradili pravdepodobné disociatívno-excitačné kanály. Pre ne sme vypočítali pomocou entalpií formácie a excitačných energií (získaných z molekulových konštánt) teoretické minimálne prahové energie. Naše dáta sme porovnali s dostupnými údajmi iných autorov.



Obr. 7: Vľavo: Fluorescenčné spektrum v oblasti 400-650 nm namerané pri energii elektrónov 13 eV a 500 μm štrbinách. Pri tejto energii žiari iba kontinuum $\text{C}_2\text{H}(\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+)$. Porovnanie s Boyého [14] meraniami pri 9.98 eV a 10.33 eV. Vpravo: Relatívna emisná funkcia kontinuálneho žiarenia $\text{C}_2\text{H}(\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+)$ meraná na 526 nm s určenými prahovými energiami. Priblíženie oblasti prvej prahovej energie.

V emisnom spektre acetylénu sme identifikovali prechod $C_2H(\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+)$ etynylového radikálu, ktorý vytvára kvázikontinuum v oblasti od 400 nm do IČ [14]. Spektrálne meranie pri 13 eV a meranie emisnej funkcie sú zobrazené na obr. 7. Spektrum je porovnané s Boyého [14] meraniami fluorescenčných spektier po fotolýze acetylénu žiarením s rôznymi energiami od 9.94 eV do 11 eV. Energie excitačného žiarenia Boyé vyberal tak, aby prebehla excitácia acetylénu do rôznych Rydbergovských stavov. Tieto viedli k predisociácii a vzniku excitovaného $C_2H(\tilde{A}^2\Pi)$ fragmentu. Z tvaru nášho spektra sme usúdili, že nárazom elektrónov s energiou 13 eV vznikajú excitácie do rôznych Rydbergovských stavov a intenzity ich žiarenia sú superponované.

Teoretická hodnota prahovej energie disociatívnej excitácie acetylénu do stavu $C_2H(\tilde{A}^2\Pi)$ je 5.32 eV. Zodpovedá prahovej energii žiarenia (0,0) prechodu $C_2H(\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Sigma^+)$ na vlnovej dĺžke 2.7 μm . Žiarenie z $\tilde{A}^2\Pi$ stavu etynylového radikálu však zasahuje ďaleko do viditeľnej oblasti a naša relatívna emisná funkcia preň vykazuje prah až na 9.71 eV. Toto je spôsobené vysokou rotačnou a vibračnou excitáciou C_2H fragmentu, vznikajúcou zachovaním si vysokej energie z predisociačných procesov v C_2H_2 z Rydbergovských stavov. [14] Práh s hodnotou 15.79 eV zodpovedá neznámemu žiarivému procesu, ktorý sa mieša s intenzitou kontinua na vlnovej dĺžke 526 nm. Môže sa jednať o niektorý z C_2 systémov, nakoľko tieto majú podobné hodnoty prahových energií.



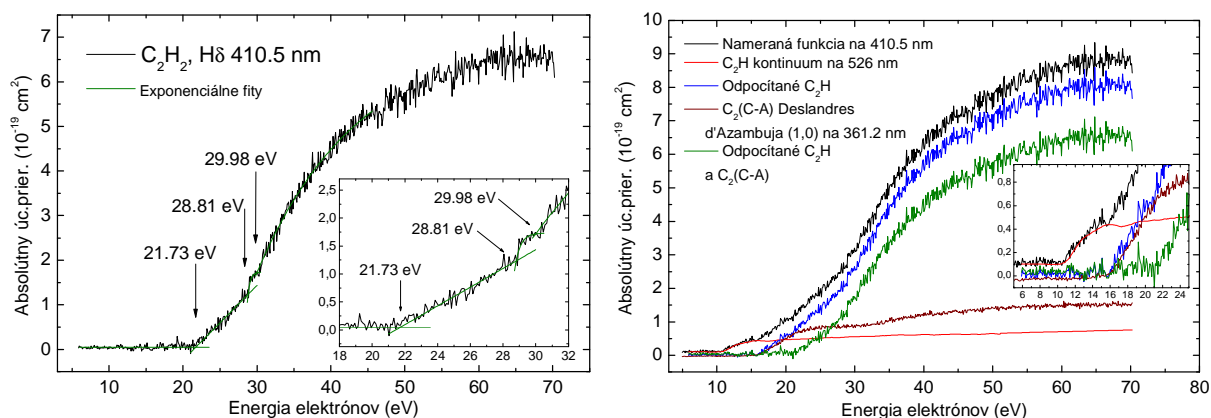
Obr. 8: Absolútne emisné funkcie systému $CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$: a) prechod (0,0), exponenciálne fity a hodnoty prahových energií; b) prechod (0,0), odpočítanie C_2H kontinua.

Prechod	Vlnová dĺžka [nm]	Reakčný kanál	Vypočítané prahové E [eV]	Namerané prahové E [eV]
$CH(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)$ (0,0)	387.8	$e+C_2H_2 \rightarrow e+CH+CH^*$	13.34	14.22
		$e+C_2H_2 \rightarrow e+C+H+CH^*$	16.87	19.20
		$e+C_2H_2 \rightarrow 2e+C^++H+CH^*$	28.13	27.53

Tab. 1: Pozorované a teoretické prahové energie s priradením disociatívno-excitačných kanálov vedúcich ku vzniku excitovaného CH fragmentu.

Náš záujem sa pri CH fragmente sústredil na jeho vibronické prechody $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)(0,0)$, $\text{CH}(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)(0,0)$, $(1,0)$ a prechod jeho iónu $\text{CH}^+(B^1\Delta \rightarrow A^1\Pi)(0,0)$. Ako ukážkový príklad sme vybrali meranie prechodu $\text{CH}(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi)(0,0)$, zobrazené na obr. 8, od ktorého sme odpočítali žiarenie kontinua etynylového radikálu a pre ktoré sme určili prahové energie. V tabuľke 1 sú týmto hodnotám priradené disociatívno-excitačné procesy a teoretické hodnoty energií ich prahov. Druhá prahová energia je o 2.33 eV vyššia ako teoretická hodnota najbližšieho procesu s nižšou prahovou energiou, tretí prah je o 0.6 eV nižší ako teoretická hodnota, čo je v rámci experimentálnej odchýlky a možnej odchýlky vnesenej použitou fitovacou metódou.

Vo fluorescenčnom spektre acetylénu sme identifikovali žiarenie Balmerovej série vodíka od H_α po H_ζ ($n=3-8 \rightarrow 2$). Pre týchto šesť čiar sme merali emisné funkcie v rozsahu energií elektrónov $\sim 5-100$ eV. Všetky funkcie sú ovplyvnené inými procesmi, ktorých intenzity sa s nimi miešajú. Toto miešanie je často pomerne zložité, kvôli čomu nebolo možné určiť závislosť intenzít Balmerových čiar od hlavného kvantového čísla n , ako sme to urobili pre vodík a pre metán. Ako príklad meraní uvádzame na obr. 9 emisnú funkciu čiary H_δ . Podľa Schmiedera [15] sa do intenzity H_δ čiary mieša systém Deslandres d'Azambuja fragmentu C_2 . Od našej emisnej funkcie sme preto odpočítali okrem žiarenia C_2H aj funkciu pásu $(1,0)$ tohto systému nameranú na 361.2 nm.



Obr. 9: Absolútna emisná funkcia Balmerovej H_δ čiary s určenými prahovými energiami (vľavo) a nameraná funkcia s odpočítanými intenzitami iných prechodov (vpravo).

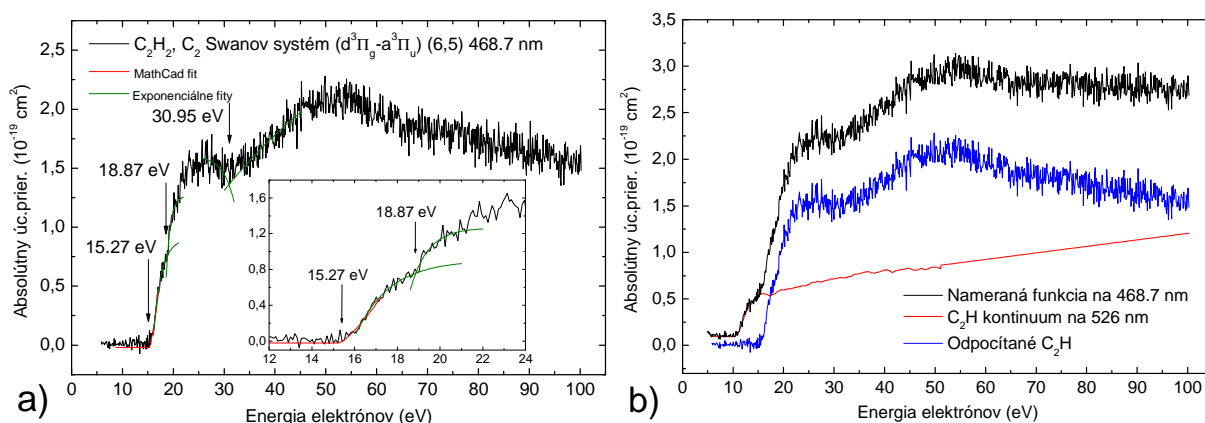
Prechod	Vlnová dĺžka [nm]	Reakčný kanál	Vypočítané prahové E [eV]	Namerané prahové E [eV]
H_δ ($n = 6 \rightarrow 2$)	410.5	$e + C_2H_2 \rightarrow e + C_2H + H^*$	18.10	21.73
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + C_2H(B') + H^*$	21.75	
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + C + CH + H^*$	26.74	28.81
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + C_2(d) + H + H^*$	27.94	
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + C_2(C) + H + H^*$	28.46	
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + C_2H^+ + H^*$	29.71	29,98
$e + C_2H_2 \rightarrow e + 2C + H + H^*$	30.27			

Tab. 2: Pozorované a teoretické prahové energie s priradením disociatívno-excitačných kanálov vedúcich ku vzniku $H(n=6)$ fragmentu.

Tabuľka 2 uvádza experimentálne získané prahy z nameranej a od superponovaných procesov očistenej emisnej funkcie H_δ , ku ktorým sme priradili pravdepodobné disociatívno-excitačné fragmenty s ich teoretickými prahovými energiami.

Ďalším fragmentom, ktorý vzniká pri disociácii molekuly acetylénu nárazom elektrónu je radikál C_2 . Našu pozornosť sme pri ňom zamerali na prechody Swanovho systému $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$, systému Deslandres d'Azambuja $C_2(C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u)$ a Mullikenovho systému $C_2(D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$, ktoré žiaria v UV/VIS oblasti. Merali sme spektrá sekvencií $\Delta v = +1, 0, -1$ Swanovho systému a emisnú funkciu jeho vibronického prechodu (6,5). Pre systém Deslandres d'Azambuja sme merali emisné funkcie prechodov (1,0) a (2,1). Pre Mullikenov systém sme merali intenzívny peak na 232.3 nm zodpovedajúci pravdepodobne vibronickému prechodu (0,0).

Na obr. 10 je zobrazená nameraná emisná funkcia Swanovho systému spolu s procesom odpočítania žiarenia etynylového fragmentu a s určenými prahovými energiami. Prahová energia pri 18.87 eV hodnotou nezodpovedá žiadnemu možnému disociatívno-excitačnému procesu vedúcemu ku vzniku fragmentov v stabilných excitovaných stavoch. Najpravdepodobnejší zainteresovaný proces je $e+C_2H_2=H_2(b)+C_2^*+e$, teda excitácia molekuly vodíka do repulzívneho stavu $H_2(b^3\Sigma_u^+)$ (spodný stav vodíkového kontinua). Náš hrubý odhad prahovej energie tohto procesu, založený na potenciálovej krivke na obr. 3.3, je ~ 18 eV. Ostatné procesy zodpovedajúce získaným prahovým energiam sú zhrnuté v tabuľke 3.

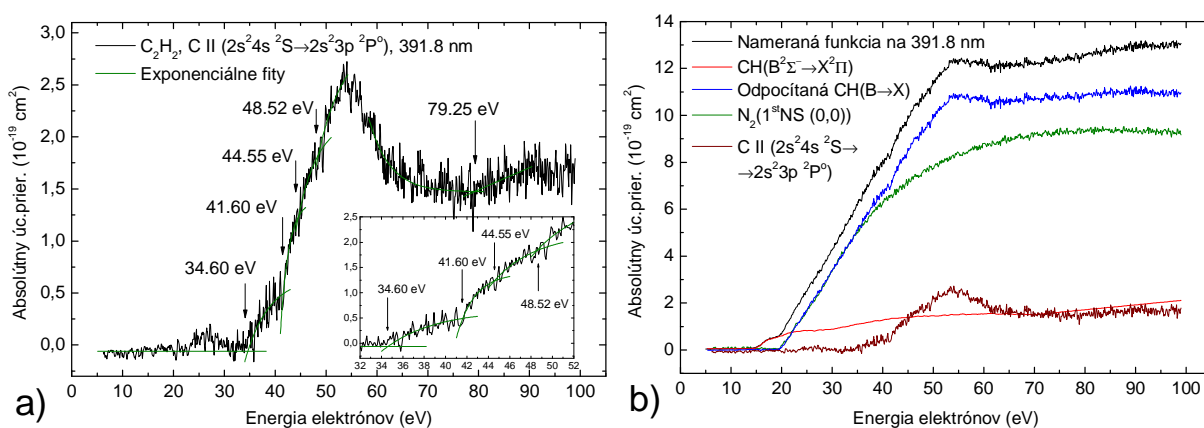


Obr. 10: Absolútna emisná funkcia Swanovho prechodu $C_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)(6,5)$ s určenými prahovými energiami (a) a odpočítanie intenzity C_2H kontinua od nej (b).

Prechod	Vlnová dĺžka [nm]	Reakčný kanál	Vypočítané prahové E [eV]	Namerané prahové E [eV]
C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) (6,5)	468.7	$e+C_2H_2 \rightarrow e+2H+C_2^*$	14.70	15.27
		$e+C_2H_2 \rightarrow e+H+H(n=3-8)+C_2^*$	26.80 – 28.15	30.95
		$e+C_2H_2 \rightarrow 2e+H+H^++C_2^*$	28.30	

Tab. 3: Pozorované a teoretické prahové energie s priradením disociatívno-excitačných kanálov vedúcich ku vzniku excitovaného C_2 fragmentu.

V emisnom spektre acetylénu indukovanom elektrónovým nárazom sme pozorovali dva prechody atómu uhlíka, C I ($2s^2 2p 3s \ ^1P^o \rightarrow 2s^2 2p^2 \ ^1D$) na 193.1 nm a C I ($2s^2 2p 3s \ ^1P^o \rightarrow 2s^2 2p^2 \ ^1S$) na 248.4 nm (obr. 5.14). Tieto prechody majú spoločný horný stav. Emisné funkcie, ktoré sme získali by sa preto mali odlišovať iba absolútnymi hodnotami účinných prierezov. Absolútne emisné funkcie C I prechodov sú zobrazené na obr. 5.32 a), c) a tvarom sú si skutočne podobné. V emisných spektrách acetylénu pozorujeme aj čiaru na vlnovej dĺžke 391.8 nm, superponovanú na CH ($B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$) systém. Väčšina jej intenzity zodpovedá (0,0) prechodu prvého negatívneho systému N_2^+ . Potvrdili sme to meraním emisnej funkcie. Postupným odčítaním žiarenia pásu CH ($B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$)(0,0) a pásu (0,0) prvého negatívneho systému dusíkového iónu sme získali emisnú funkciu, ktorú sme identifikovali ako prechod uhlíkového iónu C II ($2s^2 4s \ ^2S \rightarrow 2s^2 3p \ ^2P^o$). Táto je zobrazené spolu s procesom odčítania a so získanými prahovými energiami na obr. 11. Tabuľka 4 zobrazuje týmto prahom priradené disociatívno-excitačné kanály.

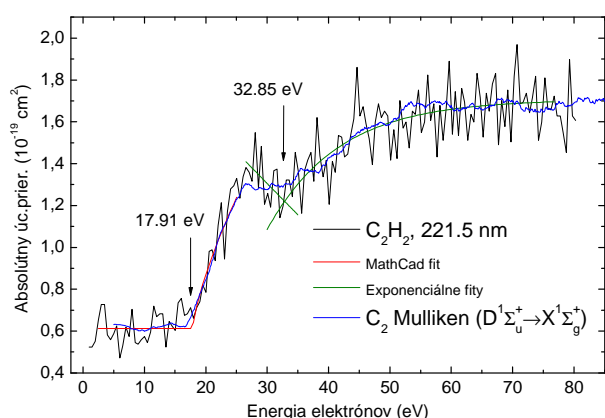


Obr. 11: Absolútna emisná funkcia prechodu C II ($2s^2 4s \ ^2S \rightarrow 2s^2 3p \ ^2P^o$) na 391.8 nm: a) exponenciálne fity a hodnoty prahových energií; b) odpočítanie primiešaných prechodov iných fragmentov.

Prechod	Vlnová dĺžka [nm]	Reakčný kanál	Vypočítané prahové energie [eV]	Namerané prahové energie [eV]
C II ($2s^2 4s \ ^2S \rightarrow 2s^2 3p \ ^2P^o$)	391.8	$e + C_2H_2 \rightarrow e + H_2 + C_2^*$	36.70	34.60
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + H_2 + C + C^*$	40.12	41.60
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + CH + H + C^*$	41.11	
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + 2H + C + C^*$	44.64	44.55
		$e + C_2H_2 \rightarrow 2e + CH_2^+ + C^*$	47.10	48.52
		$e + C_2H_2 \rightarrow e + H_2 + CIII + C^*$	75.77	79.25
		$e + C_2H_2 \rightarrow 3e + 2H^+ + CI(^1P^o) + C^*$	79.53	

Tab. 11: Pozorované a teoretické prahové energie s priradením disociatívno-excitačných kanálov vedúcich ku vzniku excitovaného iónu C II.

Merali sme aj žiarenie s maximom na vlnovej dĺžke 221.5 nm, ktorý sme s neistotou prisudzovali podľa údajov Drabbelsa [16] pásu molekulárneho systému acetylénu $C_2H_2(\tilde{A}^1A_u \rightarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+)$. Nameraná funkcia však vykazuje o viac ako 12 eV vyššiu prahovú energiu v porovnaní s excitáciou horného stavu spomenutého systému. Porovnanie s emisnou funkciou Mullikenovho systému $C_2(D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ vykazuje výbornú zhodu. Tento pás sme preto identifikovali ako vibronický prechod $C_2(D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$. Bez výhrad teda môžeme konštatovať, že merania emisných funkcií elektrónmi indukovaných fluorescenčných procesov môžu dobre slúžiť aj pri identifikácii a potvrdzovaní neisto identifikovaných spektrálnych pásov v emisných spektrách molekúl.



Obr. 12: Absolútna emisná funkcia žiarenia na 221.5 nm. Exponenciálne fity a fit získaný procesom v MathCade. Získané prahové energie. Funkcia je porovnaná s emisnou funkciou Mullikenovho systému C_2 nameranou na 232.3 nm.

Záver

Štúdiom procesov v molekulách vyvolaných nárazom elektrónov získavame dôležité informácie, vďaka ktorým sa dozvedáme o ich vlastnostiach a štruktúre ich elektrónového obalu. Tieto poznatky sa dajú aplikovať v širokom spektre technologických a vedných odborov. Konkrétne aplikácie pritom závisia od skúmanej molekuly. Našu prácu sme zamerali na jednoduché molekuly N_2 , H_2 , CH_4 a C_2H_2 . Hlavná oblasť aplikácie získaných poznatkov je astrofyzikálny a astrochemický výskum. Využitelné sú aj v optickej diagnostike výbojov a plazmy, pretože tieto molekuly sú často využívané v plynných zmesiach v priemyselných a výskumných plazmových technológiách. Pre svoju jednoduchosť sú ideálnymi systémami na vývoj a optimalizáciu teoretických modelov. Okrem molekuly dusíka sa dajú informácie o ostatných troch molekulách a ich fragmentoch vznikajúcich disociačnými procesmi aplikovať v diagnostike vysokoteplotnej plazmy vo fúzyčných reaktoroch.

Medzi spomínané elektrón-molekulové reakcie patrí aj elektrónovým nárazom indukovaná excitácia a disociatívna excitácia molekúl, ktorými sa zaoberáme v našej práci. Sú to procesy, ktoré podávajú informáciu ako o ionizovaných produktoch, tak o produktoch neutrálnych, ktoré sa vo všeobecnosti študujú obtiažne. Naša metóda využíva princíp skrížených zväzkov takmer monoenergetických elektrónov a molekúl v „single-collision“ režime vo vysokom vákuu. Z reakčného objemu (miesta kríženia) zbierame fluorescenčné žiarenie emitované molekulami pri deexcitácii do opticky povolených nižších stavov. Údaje o ktoré máme záujem získavame z meraní emisných spektier v UV/VIS spektrálnej oblasti a z merania závislosti intenzity vyžarovanej na istej vlnovej dĺžke od energie elektrónov v rozsahu 0-100 eV. Prvé nám podáva informáciu o rôznych systémoch rovibronických

prechodov molekuly, druhé o pravdepodobnosti vyžiarenia a excitácie ich horných stavov – emisných a excitačných účinných prierezoch.

Pri meraniach molekuly N_2 sme našu pozornosť sústredili na vibronické prechody druhého pozitívneho systému neutrálnej molekuly a prvého negatívneho systému iónu N_2^+ . Oba žiaria s vysokou intenzitou v UV/VIS oblasti s maximom pri rôznej energii elektrónov. Z druhého pozitívneho systému sme v spektre identifikovali 25 vibronických prechodov a pre 19 z nich sme namerali absolútne emisné funkcie. Emisné funkcie niektorých z týchto prechodov neboli doteraz publikované, okrem hodnôt emisných účinných prierezov v ich maxime. Tiež sme upozornili na prahom podobné zlomy v emisných funkciách asi 2 eV nad prahovými energiami, ktoré doteraz neboli diskutované. Porovnanie s dostupnými dátami iných autorov ukázalo dobrú zhodu, okrem niekoľkých výnimiek. Časť získaných výsledkov bola publikovaná v karentovanom časopise. Pri prvom negatívnom systéme sme sa sústredili na menší počet vibronických prechodov. Prechody z vibračného stavu $v'=1$ vykazovali druhý prah, podobne ako prechody druhého pozitívneho systému. Pri vyhodnocovaní prahových energií z našich emisných funkcií sme navrhli fitovanie exponenciálnymi funkciami, ktoré výborne kopírujú ich časti. Je to metóda, ktorá poskytuje dôveryhodnejšie hodnoty prahových energií ako štandardne používané fitovanie lineárnymi funkciami. Týmto spôsobom sme fitovali emisné funkcie molekuly N_2 , aj ďalších molekúl.

Molekula H_2 poskytuje široké možnosti štúdia vzhľadom na svoje komplikované spektrum obsahujúce zmes čiar mnohých rovibronických prechodov. V našej práci sme sa sústredili na merania vodíkového kontinua $H_2(a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+)$, Balmerových čiar atomárneho vodíka a čiar systému Fulcher α . Pozoruhodný výsledok sme získali meraním emisných funkcií vodíkového kontinua. V odbornej literatúre sa udáva, že toto kontinuum sa rozkladá v oblasti vlnových dĺžok 120-500 nm. Porovnaním meraných emisných funkcií sme dokázali, že vodíkové kontinuum pokračuje minimálne do červenej oblasti po náš detekčný limit pri 670 nm a pravdepodobne sa tiahne ďalej do IČ oblasti. Ďalej sme získali absolútne emisné funkcie pre Balmerove čiary H_α - H_ζ . Funkcie pre H_ϵ a H_ζ neboli v literatúre dostupné a pravdepodobne sme ich merali po prvýkrát. Určením závislosti intenzít Balmerových čiar od hlavného kvantového čísla n sme získali informáciu o predisociatívnych a autoionizačných procesoch prebiehajúcich v molekule H_2 excitovanej do Rydbergovských stavov zhodnú s meraniami iných autorov. Merania Fulcherovho α systému sme porovnali s meraniami iných autorov, pričom sme konštatovali dobrú zhodu. Získané výsledky sa pripravujú na publikáciu.

Molekula CH_4 sa nárazom elektrónu rozpadá na fragmenty. Existuje konsenzus, že všetky jej excitované elektrónové stavy vedú k disociácii. V emisnom spektre metánu sme v súlade s týmto konsenzom pozorovali žiarenie fragmentov CH, CH^+ , C a H, u ktorých sme merali emisné funkcie. Tieto sme porovnali s meraniami iných autorov. Z emisného spektra žiarenia pásov systémov $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ a $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ sme pomocou simulácie určili rotačnú teplotu fragmentu CH. Pre Balmerovu sériu vodíka sme opäť určili závislosť intenzít čiar od hlavného kvantového čísla n . Hlavný prínos našich meraní spočíva vo vysokej presnosti našich meraní. Vďaka dobrej energetickej rozlišovacej schopnosti našej aparatury sme zistili, že prahové energie meraných funkcií ležia o 1-2 eV nižšie ako dovtedy publikované merania. Tento fakt sme overili viacnásobnou kalibráciou elektrónovej energie pomocou N_2 a He prechodov. Naše výsledky poukazujú na aktivitu ďalších disociatívno-excitačných kanálov, ktorých prahy ležia pri nižších energiách, okrem doteraz predpokladaných procesov. Navrhli sme príslušné kanály a priradili ich k teoretickým a experimentálne určeným hodnotám prahových energií. Naše výsledky boli publikované v karentovanom časopise.

Náš záujem pri molekule C_2H_2 sme opäť zamerali na žiarenie fragmentov. V súlade s inými autormi sme nepozorovali v UV/VIS oblasti žiarenie samotnej molekuly. Vo

fluorescenčnom spektre acetylénu sme pozorovali prechody fragmentov CH, C₂H, H, C, C₂, ktorých žiarenie sa vzájomne prekrýva, navzájom na seba superponuje. Preto merania absolútnych emisných funkcií a získanie prahových energií procesov vzniku jednotlivých excitovaných fragmentov nie je ľahké uskutočniť. V dostupných publikáciách boli merané len najintenzívnejšie prechody, ktoré sa prekrývajú so žiarením iných fragmentov v pomerne malej miere. Jedná sa o CH($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), H_α, H_β, C I na 193.1 nm a Mullikenov pás C₂ na 232.5 nm. Hlavný prínos našej práce spočíva v rozšírení tejto sady o mnohé ďalšie emisné funkcie. Efektívnym odpočítaním emisných funkcií zmiešaných procesov sme napríklad získali emisnú funkciu na 391.8 nm, ktorú sme podľa prahových energií identifikovali ako iónovú čiaru C II. Táto bola ukrytá v žiarení dusíkovej kontaminácie superponovanej na CH($B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$) žiarenie. Porovnaním emisných funkcií sme identifikovali aj žiarenie Mullikenovho systému C₂ na vlnovej dĺžke 221.5 nm. Pri spektrálnych meraniach kvázikontinua etnylového fragmentu C₂H sme pozorovali, že tvar elektrónmi indukovaného spektra evokuje zložitejší excitačný proces ako spektrum indukované laserom. Výsledky prezentované v tejto práci sa pripravujú na publikáciu v karentovanom časopise.

Počas našich experimentálnych prác sme sa venovali aj budovaniu a optimalizácii našej aparatury. Vo vákuovej časti sme zmenšili čerpaný objem vákuovej komory a vybudovali vyhrievanie napúšťacieho systému. Tieto úpravy boli nevyhnutné na umožnenie merania kvapalných vzoriek, s ktorými začíname pracovať. Vyriešili sme problém so stabilitou tlaku vzorky a zjednodušili nastavenie experimentu zafixovaním zdroja molekuleového zväzku do požadovanej polohy. Detegovaný fluorescenčný signál z reakcie sme zvýšili umiernením sférického zrkadla do komory oproti zbernej šošovke. Niekoľko modifikácií elektrónového monochromátora prinieslo vyšší prúd vo zväzku a užšie energetické rozdelenie elektrónov. Pre prípady kedy rozhoduje veľkosť elektrónového prúdu a jeho energetické rozlíšenie je na druhom mieste, sme vyrobili a optimalizovali elektrónové delo. Vyrobili sme posuv cievok tvoriacich magnetické pole pre elektrónový monochromátor a nastavili ich do vhodnej polohy. Zmerali sme citlivosťnú funkciu aparatury, signál pozadia – žiarenie filamentu – pre niekoľko hodnôt prúdu pretekajúceho filamentom, šírky spektrálnych čiar pri rôznych štrbinách optického monochromátora a kalibračnú funkciu napätia nastavovaného prevodníkom. Tieto funkcie definujú vlastnosti našej aparatury a ich znalosť je nevyhnutná pre správne spracovanie výsledkov meraní.

Naša práca priniesla niekoľko významných nových poznatkov v oblasti elektrónmi indukovaných procesov molekúl N₂, H₂, CH₄ a C₂H₂. V budúcnosti môžu nájsť uplatnenie pri vývoji teoretických modelov, ale aj v ďalšom experimentálnom výskume. Veríme, že naša práca môže tiež poslúžiť ďalším generáciám študentov ako základný prehľad problematiky elektrónmi indukovanej fluorescence a molekuleovej spektroskopie a zoznámiť ich s našim experimentom dostatočne na to, aby s ním mohli efektívne pracovať.

Summary

The study theme of the present work is electron induced fluorescence and dissociative excitation processes of N₂, H₂, CH₄ a C₂H₂ molecules. A cross-beam apparatus was used, where an electron and a molecular beam interacted in high vacuum. The fluorescence radiation produced in the reaction was collected by an optical system and detected by a photomultiplier. Emission spectra measured in spectral range 200-700 nm, and emission functions measured in electron energy range 0-100 eV are presented. The emission functions were calibrated to absolute values and threshold energies were estimated from them. Probable excitation and dissociative-excitation channels with their theoretical threshold values were

suggested. The results were compared with works of other authors, if possible. Our interest at N_2 molecule was aimed at the radiation of vibronic transitions of the second positive system $N_2(C^3\Pi_u(v') \rightarrow B^3\Pi_g(v''))$ and the ionic first negative system $N_2^+(B^2\Sigma_u^+(v') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v''))$. Emission functions of higher vibronic transitions, previously unpublished, were measured. For H_2 molecule measurements were done of the hydrogen continuum $H_2(a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+)$, Balmer series of atomic hydrogen $H(n > 2 \rightarrow 2)$, and of Fulcher α system $H_2(d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. The experiment proved that the hydrogen continuum extends to higher wavelengths than the present cutoff value 500 nm, probable all the way to IR spectral range. CH_4 molecule dissociates when excited to a higher electronic state. Our focus was thus placed on its fragments CH, CH^+ , C a H observed in the UV/VIS spectral range. Lower values of threshold energies were obtained than previous measurements, implying the activity of new dissociative channels. For C_2H_2 molecule only the radiation of fragments was observed in the UV/VIS spectral range. Transitions of the fragments CH, CH^+ , C_2 , C a H were studied. Few electron induced fluorescence studies were published about this molecule, concentrating on radiation of a few fragmentary transitions only. A broader collection of emission functions, their threshold energies and supposed reaction channels is presented than in previous publications.

Použitá literatura

- [1] M. Zubek: *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics* 27 (1994) 573
- [2] T.G. Finn, J.F.M. Aarts, J.P. Doering: *Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 5632
- [3] J.T. Fons, R.S. Schappe, C.C. Lin: *Physical Review A* 53 (1996) 2239
- [4] D.E. Shemansky, J.M. Ajello, I. Kanik: *The Astrophysical Journal* 452 (1995) 472
- [5] J.M. Ajello, D.E. Shemansky: *The Astrophysical Journal* 407 (1993) 820
- [6] G.R. Möhlmann, F.J. de Heer: *Chemical Physics* 40 (1979) 157
- [7] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, M. Yoshino: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19 (1990) 617
- [8] G.A. Khayrallah: *Physical Review A* 13 (1976) 1989
- [9] G.K. James, J.M. Ajello, W.R. Pryor: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998) 20,113
- [10] G.R. Möhlmann, F.J. de Heer: *Chemical Physics Letters* 43 (1976) 240
- [11] P. Baltayan, O. Nedelec: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 16 (1976) 207
- [12] S. Chung, C.C. Lin, E.T.P. Lee: *Physical Review A* 12 (1975) 1340
- [13] C.I.M. Beenakker, F.J. De Heer: *Chemical Physics* 6 (1974) 291
- [14] S. Boyé, A. Campos, S. Douin, C. Fellows, D. Gauyacq, N. Shafizadeh, Ph. Halvick, M. Boggio-Pasqua: *Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 8843
- [15] R.W. Schmieder: *The Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 2900
- [16] M. Drabbels, J. Heinze, W.L. Meerts: *Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 165

Zoznam publikačnej činnosti

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 Országh, Juraj 30% - Danko, Marián 30% - Ribar, Anita 10% - Matejčík, Štefan 30%: Nitrogen second positive system studied by electron induced fluorescence
Lit. 8 záz. n.

In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms. - Vol. 279 (2012), s. 76-79

[Elementary Processes in Atomic Systems : International Conference. 5th, Belgrade, 21.-25.6.2011]

ADC02 Danko, Marián 25% - Országh, Juraj 25% - Ďurian, Michal 10% - Kočišek, Jaroslav 2% - Daxner, M. 2% - Zöttl, s. 2% - Maljkovic, J. B. 2% - Fedor, Juraj 2% - Scheier, Paul 2% - Denifl, Stephan 10% - Matejčík, Štefan 18%: Electron impact excitation of methane: determination of appearance energies for dissociation products
Lit. 47 záz. n.

In: Journal of Physics B - Atomic Molecular and Optical Physics. - Vol. 46, No. 4 (2013), Art. No. 045203, s. 1-10

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC02 Danko, Marián 40% - Országh, Juraj 20% - Lacko, M. 10% - Matejčík, Štefan 10% - Fedor, Juraj 10% - Denifl, Stephan 10%: Electron induced fluorescence spectra of methane
Lit. 7 záz. n., 4 obr., 1 tab.

In: WDS 2011: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRESS, 2011. - S. 192-197. - ISBN 978-80-7378-185-9

[WDS 2011 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 20th, Prague, 31.5.-3.6.2011]

AFC03 Danko, Marián 40% - Országh, Juraj 25% - Ribar, Anita 25% - Matejčík, Štefan 8% - Denifl, Stephan 2%: Population of excited states of hydrogen leading to balmer series emission and their threshold energies studied by electron induced fluorescence in methane molecule
Recenzované

Lit. 12 záz. n., 4 obr.

In: WDS 2012: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRESS, 2012. - S. 111-117. - ISBN 978-80-7378-225-2

[WDS 2012 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 21st, Prague, 29.5.-1.6.2012]

AFC04 Danko, Marián 25% - Országh, Juraj 25% - Ribar, Anita 25% - Matejčík, Štefan 25%: Electron induced emission of methane
Lit. 3 záz. n.

In: 21st Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases: Proceedings [elektronický zdroj]. - Lisbon : European Physical Society, 2012. - s. 1-2 [CD ROM]. - ISBN 2-914771-74-6. - (Europhysics Conference Abstracts ; Vol. 36A)

[ESCAMPIG 2012 : Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases. 21st, Viana do Castelo, 10.-14.7.2012]

AFC05 Országh, Juraj 25% - Danko, Marián 25% - Matejčík, Štefan 25% - Ribar, Anita 25%: Fluorescence of methane induced by electron impact
Lit. 8 záz. n., 2 obr.

In: HAKONE XIII. - Lublin : Lublin University of Technology, 2012. - S. 225-227. - ISBN 978-83-62596-99-7

[HAKONE 2012 : International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. 13th, Kazimierz Dolny, 9.-14.9.2012]

AFC06 Danko, Marián 50% - Országh, Juraj 30% - Čechvala, Peter 10% - Matejčík, Štefan 10%: Study of acetylene in collisions with monochromatic electrons

Recenzované

Lit. 13 záz., 4 obr., 1 tab.

In: WDS'13 : Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Praha : MATFYZPRESS, 2013. - S. 154-159. - ISBN 978-80-7378-251-1

[WDS 2013 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 22nd, Prague, 4-7.6.2013]

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD01 Danko, Marián 20% - Országh, Juraj 20% - Ribar, Anita - Kočíšek, Jaroslav 20% - Matejčík, Štefan 20%: Electron impact excitation of the second positive system of N₂

Recenzované

Lit. 5 záz., 4 obr., 1 tab.

In: HAKONE XII. - Bratislava : FMFI UK, 2010. - S. 103-107. - ISBN 978-80-89186-72-3

[HAKONE 2010 : International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. 12th, Trenčianske Teplice, 12.-17.9.2010]

AFD02 Danko, Marián 25% - Országh, Juraj 25% - Ribar, Anita 50%: Electron impact induced fluorescence of second positive system of N₂ molecule [elektronický dokument]

Recenzované

Lit. 6 záz., 5 obr., 1 tab.

In: 18th Symposium on Application of Plasma Processes (CD ROM). - Bratislava : Knižničné a edičné centrum FMFI UK, 2011. - S. 316-320. - ISBN 978-80-89186-77-8

[SAPP 2011 : Symposium on Application of Plasma Processes. 18th, Vrátna, 15.-20.1.2011]

[Workshop on Plasmas as a Planetary Atmosphere Mimics. Vrátna, 15.-20.1.2011]

AFE Abstrakty pozvaných príspevkov zo zahraničných konferencií

AFE01 Országh, Juraj 25% - Danko, Marián 25% - Ribar, Anita 25% - Matejčík, Štefan 25%: Excitation reactions studied by electron induced fluorescence method

Lit. 2 záz., 1 obr.

In: CEPAS 2011 & CEAMPP 2011. - Belgrade : Institute of Physics, 2011. - S. 18. - ISBN 978-86-82441-32-8

[CEPAS 2011 : Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. 5th, Belgrade, 21.-25.6.2011]

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných vedeckých konferencií

AFG02 Országh, Juraj 25% - Danko, Marián 25% - Lacko, M. 25% - Matejčík, Štefan 25%: Nitrogen first negative system studied by electron induced fluorescence

In: CEPAS 2011 & CEAMPP 2011. - Belgrade : Institute of Physics, 2011. - S. 52. - ISBN 978-86-82441-32-8

[CEPAS 2011 : Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. 5th, Belgrade, 21.-25.6.2011]

AFG03 Országh, Juraj 50% - Danko, Marián 25% - Matejčík, Štefan 25%: Electron induced fluorescence of nitrogen and methane - the main constituents of Titan's atmosphere

Popis urobený 27.9.2012

Lit. 3 záz.

In: CM0805 Second annual Meeting of The Chemical Cosmos [elektronický zdroj]. - [S.l.] : [s.n.], 2011. - nestr. [1 s.] [online]

[COST CM0805 : The Chemical Cosmos : Annual Meeting. 2nd, Valletta, 11.-14.10.2011]

URL: <http://www.isa.au.dk/meetings/ChemCos2011/programme.asp>

AFG04 Danko, Marián 34% - Országh, Juraj 33% - Matejčík, Štefan 33%: Dissociative excitation of methane

Lit. 2 záz.

In: ECCL 2012 : Electron Controlled Chemical Lithography : 2012 Meeting. - [Reykjavík] : [University of Iceland], 2012. - S. P14

[ECCL 2012 : Electron Controlled Chemical Lithography : Meeting. Stykkishólmur, 18.-22.5.2012]

AFK Postery zo zahraničných konferencií

AFK01 Országh, Juraj 30% - Danko, Marián 30% - Matejčík, Štefan 30% - Denifl, Stephan 10%: Electron induced fluorescence of methane
Lit. 5 záz. n.
In: The Chemical Cosmos Abstract Book. - Catania : Museo Diocesano, 2012. - S. 72
[The Chemical Cosmos 2012 : Annual Meeting. 3rd, Catania, 2.-5.10.2012]
URL: <http://www.oact.inaf.it/weboac/COST2012/abstracts/Orszagh.pdf>

BEF Odborné práce v domácích zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)

BEF01 Danko, Marián 25% - Országh, Juraj 25% - Čechvala, Peter 20% - Ďurian, Michal 10% - Matejčík, Štefan 20%: Electron induced fluorescence study of acetylene
Lit. 12 záz. n.
In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Ion Mobility Spectrometry [elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - S. 133-139 [CD-ROM]. - ISBN 978-80-8147-004-2
[SAPP 2013 : Symposium on Application of Plasma Processes. 19th, Vrátna, 26.-31.1.2013]
[Workshop on Ion Mobility Spectrometry 2013. Vrátna, 26.-31.1.2013]

BEF02 Országh, Juraj 25% - Matejčík, Štefan 25% - Danko, Marián 25% - Ribar, Anita 25%: Fluorescence induced by monoenergetic electrons
Lit. 15 záz. n.
In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Ion Mobility Spectrometry [elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - S. 105-109 [CD-ROM]. - ISBN 978-80-8147-004-2
[SAPP 2013 : Symposium on Application of Plasma Processes. 19th, Vrátna, 26.-31.1.2013]
[Workshop on Ion Mobility Spectrometry 2013. Vrátna, 26.-31.1.2013]

BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie, ...)

BFA01 Danko, Marián 25% - Országh, Juraj 20% - Čechvala, Peter 25% - Ďurian, Michal 20% - Matejčík, Štefan 10%: Study of acetylene molecule fragmentation processes by electron impact
Popis urobený 1.7.2013
Lit. 5 záz. n.
In: 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics [elektronický zdroj]. - Eindhoven : Technische Universiteit, 2013. - S. P1-9 [online]
[FLTPD 2013 : Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics : Conference. 10th, Kerkrade, 28.4.-2.5.2013]
URL: http://www.differ.nl/frontiers/index_files/booklet.pdf

BFA02 Országh, Juraj 30% - Ribar, Anita 30% - Danko, Marián 30% - Matejčík, Štefan 10%: Excitation of hydrogen by impact of monoenergetic electrons
Popis urobený 21.6.2013
Lit. 7 záz. n., 1 obr.
In: 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics [elektronický zdroj]. - Eindhoven : Technische Universiteit, 2013. - S. P2-3 [online]
[FLTPD 2013 : Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics : Conference. 10th, Kerkrade, 28.4.-2.5.2013]
URL: http://www.differ.nl/frontiers/index_files/booklet.pdf