



Univerzita Komenského v Bratislave

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Ján Matúška

Autoreferát dizertačnej práce

Modelovanie transportných javov v plynach

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:
4.1.6 Fyzika Plazmy

Miesto a dátum: Bratislava 2011

**Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia
na Katedre experimentálnej fyziky, Fakulte matematiky fyziky a informatiky
Univerzity Komenského v Bratislave**

Predkladateľ: Ján Matúška
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Univerzita Komenského
Mlynská dolina
842 48 Bratislava 4

Školiteľ: prof. RNDr. Ján Urban DrSc.

Oponenti: **Dr. Peter Papp, PhD.**
Fakulta matematiky fyziky a informatiky UK, Bratislava
Doc. RNDr. Pavel Neogrády, PhD
Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava
prof. Ing. Ondrej Kysel', CSc.
Fakulta prírodných vied, UMB

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná o h
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia
vymenovanou predsedom odborovej komisie**

4.1.6 Fyzika Plazmy

**na Katedre experimentálnej fyziky, Fakulty matematiky fyziky a informatiky,
Univerzita Komenského, Mlynská dolina, Bratislava v miestnosti č.**

Predseda odborovej komisie:

prof. RNDr. Štefan Matejčík, DrSc.
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky fyziky a informatiky
Univerzita Komenského
Mlynská Dolina
842 48 Bratislava 4

1 Úvod do problematiky

Štúdium procesov v plynoch nám prináša množstvo znalostí o atomárnej štruktúre iónov a molekúl. Tieto znalosti je potom možné použiť na detekciu nebezpečných látok, alebo analýzu neznámych vzoriek. Aby sme vedeli presne analyzovať deje v plynoch je potrebné mať presné modely, ktoré popisujú priebeh týchto dejov.

Medzi procesy, ktoré definujú základné vlastnosti plynov patria zrážky. V tejto práci nás budú zaujímať najmä zrážky iónov s molekulami plynu. Makroskopickým prejavom existencie a vlastností týchto zrážok je rýchlosť makroskopického pohybu iónov v plyne pod vplyvom elektrického poľa. Hoci ión v elektrickom poli má tendenciu zrýchľovať, zrážky s molekulami plynu ho spomaľujú. Vo výsledku sa to prejavuje rovnomerným makroskopickým pohybom iónu v plyne. Miera spomalenia iónu je definovaná samotným priebehom zrážky. Na popis rovnomerného pohybu iónu cez plyn pod vplyvom elektrického poľa sa zavádza pohyblivosť. Predstavuje pomer medzi zdanlivou makroskopickou rýchlosťou pohybu iónu v plyne a aplikovaným elektrickým poľom. Na meranie pohyblivosti sa používa iónový pohyblivostný spektrometer, kde sa nechá ión driftovať v plyne pod vplyvom elektrického poľa meria sa čas za ktorý ión absolvuje definovanú vzdialenosť.

Hodnota pohyblivosti závisí najmä na charaktere zrážky medzi iónom a molekulou plynu. Samotný priebeh zrážky je definovaný potenciálom medzi časticami a od neho odvodenými silami, ktoré na častice pôsobia. Táto skutočnosť sa už v začiatkoch používala na odhad a overovanie potenciálu medzi iónom a molekulou plynu [1]. Nevyhnutnosťou je dostatočne presná metóda výpočtu priebehu zrážky a následne pohyblivosti. Dostatočne presné metódy existujú iba pre najviac dvojatómové ióny v atomárnom plyne [2].

Iný prístup predstavuje analýza neznámych produktov, pre ktoré sú síce potenciály známe, ale líšia sa vnútornou štruktúrou. Takýto prípad predstavuje analýza nanočastíc reprezentovaných klastrami z uhlíkových atómov. Ukázalo sa, že je možné rozlišovať medzi klastrami, ktoré majú rovnakú hmotnosť, ale rozdielny tvar. Bola vypracovaná teória, ktorá dávala do súvislosti veľkosť, pohyblivosť a tvar klastra. Ich správne fungovanie ale predpokladá určitú mieru symetrie iónu a taktiež dobre funguje iba za predpokladu, že hmotnosti a rýchlosti iónu a molekuly plynu sú dostatočne rozdielne [3].

Z uvedeného vyplýva, že mimo záujmu ostali teórie ióny stredne ťažké viacatómové ióny v plynach ako sú kyslík a dusík. V tejto práci sa prezentuje návrh a použitie teórie, ktorá popisuje pohyblivosť stredne ťažkých iónov pri nízkych elektrických poliach. Vznikajú ako

typické produkty horenia zápornej koróny v kyslíku a dusíku. Ich presnejšia analýza pomôže pochopiť deje prebiehajúce v koróne.

Pohyblivosť pri nízkych intenzitách elektrického poľa, ktoré sú predmetom nášho záujmu závisí na difúznom koeficiente daného iónu v plyne. Analytické stanovenie difúzneho koeficientu je možné iba pre veľmi jednoduché sústavy. Na numerický výpočet sme použili dobre prepracovanú teóriu molekulovej dynamiky. Sledovaním prirodzeného vývoja fluktuácií v systéme je možné získať hľadaný difúzny koeficient.

2 Ciele práce

Hlavným cieľom tejto práce je výpočet redukovaných pohyblivostí stredne veľkých iónov, ktoré vznikajú v zápornej koróne a ich porovnanie s experimentami. Existujúce štúdie ukazujú, že sú to najmä ióny NO_3^- a NO_2^- v dusíku a NO_3^- , NO_2^- , O_3^- , CO_3^- a N_2O_2^- v kyslíku. Pre dosiahnutie tohto cieľa je nevyhnutné:

1. Návrh metódy a postupu na výpočet redukovanej pohyblivosti. Predstavuje to zvolenie počiatočných podmienok výpočtu a postupu použitého na spracovanie výsledkov.
2. Návrh a spracovanie vstupných parametrov výpočtu. Kritickým pre výpočet je najmä zvolenie správneho forcefieldu, ktorý udáva priebeh samotnej zrážky.
3. Overenie výpočtu pre známe hodnoty pohyblivosti a porovnanie s inými metódami výpočtu.
4. Použitie overenej metódy na výpočet redukovanej pohyblivosti iónov vznikajúcich v zápornej koróne. Predmetom záujmu sú pohyblivosti iónov NO_3^- a NO_2^- v dusíku a pohyblivosti iónov NO_3^- , NO_2^- , O_3^- , CO_3^- a N_2O_2^- v kyslíku.
5. Porovnanie získaných výsledkov pre ióny vznikajúcej v zápornej koróne s experimentálnymi údajmi a výsledkami iných už existujúcich metód.

3 Hlavné výsledky práce

3.1 Parametre výpočtu

Na výpočet trajektorií častíc a správania sa systému sme použili program DL_Poly 3.09 [4]. Poskytuje vysokú mieru paralelizácie výpočtu a možnosť zadať si vlastný forcefield. Údaje ukladá do textových súborov, čo uľahčuje ich ďalšie spracovanie.

Systém sa skladal z jedného iónu a 500 molekúl plynu, čo spoločne s požiadavkami na tlak a teplotu definovalo rozmer hrany simulačnej kocky na 274 Å. Počiatočné polohy častíc sme zvolili náhodne, aby približne rovnomerne vyĺňali priestor. Počiatočné podmienky sme zvolili tak, aby pri danom počte častíc bola teplota 300 K a tlak 1 atm. Pre dosiahnutie skutočného rovnovážneho stavu sme nechali systém ustaľovať 3 ns s berendsenovým termostatom nastaveným na 300 K.

Dĺžka samotného výpočtu bola 500 ns s krokom $5 \cdot 10^{-5}$ ps. Údaje o polohe a rýchlosti častíc sa zaznamenávali na disk s intervalom 40 ns. Zo získaných rýchlostí sa zostavila autokorelačná funkcia rýchlosti pre skúmaný ión. Kvôli dlhým relaxačným časom nebolo možné vykonať výpočty autokorelačnej funkcie s presnosťou okolo jedného percenta. Vysoká nepresnosť určenia autokorelačnej funkcie sa prenášala aj do určenia koeficientu difúzie, ktorý príliš závisel na voľbe intervalu integrácie. Riešenie predstavovalo preloženie krivky nameranými bodmi metódou najmenších štvorcov. Krivku sme určili z Langevinovej teórie ako:

$$\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\frac{kTt}{mD}} \quad (1)$$

kde $\langle v(0)^2 \rangle$ je stredná kvadratická rýchlosť iónu, k je boltzmannova konštanta, T je teplota, m je hmotnosť iónu a D je difúzny koeficient. Zo vzťahu vidno, že jedinou nezmárou je difúzny koeficient, ktorý možno získať priamo ako výsledný parameter. Chyba určenia difúzneho koeficientu touto metódou sa zmenšila na hodnotu 2 %.

Poslednou časťou vstupných dát sú používané forcefielddy, ktoré sa dajú rozdeliť na dve kategórie. Prvá predstavujú tabelované potenciály, ktoré sme používali pri testovaní. Tabelované funkcie sa použili najmä preto, aby bolo možno presne zadať potenciál použitý v predchádzajúcich prácach a porovnať výsledky. Druhý typ forcefielddu predstavujú väzby a medzimolekulové pôsobenie, ktoré sme získali z Universal forcefield (UFF). Sú použité najmä na popis štruktúry a interakcií študovaných stredne veľkých iónov.

3.2 Testovacie výsledky

Nami navrhnutý postup sme testovali v dvoch prípadoch. Prvým bola pohyblivosť kladných iónov lítia v hélíu. Redukovaná pohyblivosť iónov lítia v hélíu je dobre preskúmaná Lozeille a kol. [5] pre široký interval redukovaných intenzít elektrického poľa. My sme porovnávali iba hodnoty pre najnižšiu intenzitu elektrického poľa. Redukovaná pohyblivosť sa stanovila na $22,78 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri teplote 300 K. Vyššie popísaným postupom sa získala redukovaná pohyblivosť pri teplote 300 K a 1 atm $22,47 \pm 0,40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hodnota nameraná

Elfordom a kol. [6] pri teplote 295 K bola $22,86 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ s relatívnou presnosťou 1%. Z uvedených výsledkov vyplýva, že presnosť nášho výpočtu sedí s inými teoretickými, alebo nameraným hodnotami v rámci neistoty výpočtu, alebo merania.

Druhý prípad, na ktorom sme overovali predpovede udavané naším modelom bola pohyblivosť iónu CO^+ v hélíu. Predchádzajúce výpočty redukovanej pohyblivosti pre tento ión ukázali vplyv priestorového rozloženia potenciálu, jeho uhlovej závislosti a zmenu orientácie molekúl počas zrážky na výslednú pohyblivosť [7]. Porovnávali hodnoty vypočítané pre zrážku atómu hélia s iónom CO^+ , pri ktorej sa otočenie iónu nemení s podrobnejším modelom zahŕňajúcim aj otáčanie iónu počas zrážky. Pozorovali rozdiel v redukovanej pohyblivosti medzi týmito prípadmi na úrovni $1,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Náš model zahŕňa zmenu otočenia iónu počas zrážky. Situáciu, kde je orientácia fixovaná sme modelovali spriemerovaním hodnôt potenciálu, aby bol symetricky okolo stredu, čím sa eliminovala jeho uhlová závislosť. Na popis vzájomnej interakcie iónu a plynu sme nepoužili rovnaký potenciál ako v predchádzajúcej študii, ale potenciál prevzatý z UFF. Výsledné hodnoty redukovanej pohyblivosti vypočítané našou metódou sú mierne vyššie, ale kopírujú trend udaný predchádzajúcimi výpočtami. Nami vypočítaný rozdiel je asi $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.3 Pohyblivosti skúmaných iónov

Hlavným záujmom tejto práce boli výpočty pohyblivosti iónov, ktoré sú prítomné v zápornej koróne. Ich pohyblivosť sme počítali postupom, ktorý sme otestovali a na menších a lepšie preskúmaných iónoch. Štruktúru iónov sme určili pomocou väzbových vzťahov udaných v UFF. Keďže UFF predpovedá hlavne štruktúry neutrálnych molekúl, tak sme do úvahy zobrali aj výsledky rôznych ab initio výpočtov. Medzimolekulovú interakciu sme popísali dvomi formami:

- a) krátkodosahové pôsobenie reprezentované Lennard-Jonesovým potenciálom, ktorého tvar bol prevzatý z UFF.
- b) polarizačný potenciál, ktorý vzniká pôsobením náboja na elektrónový obal neutrálnej molekuly.

V rámci zjednodušenia výpočtu sme molekuly plynu, ktoré sú v prípade dusíka akyslíka reprezentované dvojmi atómami reprezentovali ako bezrozmerné. Polarizačné pôsobenie na tieto bezrozmerné častice sme nahradili priemernou polarizáciou danej molekuly.

Vypočítané hodnoty pre skúmané ióny sú zobrazené v Tabuľke č. 1a č. 2

Ión	Vypočítaná pohyblivosť [cm ² s ⁻¹ V ⁻¹]	Neistota vypočítanej pohyblivosti [cm ² s ⁻¹ V ⁻¹]
NO ₃ ⁻	2,29	0,04
NO ₂ ⁻	2,52	0,04

Tabuľka č. 1: Výsledky výpočtov pre redukovanú pohyblivosť iónov v dusíku.

Ión	Vypočítaná pohyblivosť [cm ² s ⁻¹ V ⁻¹]	Neistota vypočítanej pohyblivosti [cm ² s ⁻¹ V ⁻¹]
NO ₃ ⁻	2,42	0,09
NO ₂ ⁻	2,48	0,05
O ₃ ⁻	2,48	0,04
CO ₃ ⁻	2,36	0,04
N ₂ O ₂ ⁻ C2v	2,44	0,05
N ₂ O ₂ ⁻ trans	2,32	0,04

Tabuľka č. 2: Výsledky výpočtov pre redukovanú pohyblivosť iónov v kyslíku.

3.3.1 Polarizačný limit

Najjednoduchšou teóriou, ktorá popisuje pohyblivosť nabitej častice pri veľmi nízkych poliach je teória polarizačného limitu. Je založená na predstave, že interakcia medzi iónom a molekulou plynu je založená iba na pôsobení polarizačného potenciálu. Má formu [8]:

$$\mu_0 = \frac{13,876}{\sqrt{m_r} \alpha'} \quad (2)$$

kde m_r je redukovaná pohyblivosť v g.mol⁻¹ a α' je polarizovateľnosť v Å³. Výsledná hodnota pohyblivosti je potom udaná v cm²s⁻¹V⁻¹. Vzťah platí iba za predpokladu, keď je rozmer iónu malý. Potom sú prípadné odpudivé interakcie ako aj čelné zrážky zanedbateľné.

Porovnanie nameraných hodnôt pohyblivosti iónov NO₂⁻ a NO₃⁻ v dusíku s hodnotou udanou polarizačným limitom urobili už Viehland a Fahey [8]. Nimi udané hodnoty polarizačného limitu pre redukovanú pohyblivosť iónov NO₂⁻ a NO₃⁻ sú 2,52 cm² V⁻¹ s⁻¹ resp. 2,38 cm² V⁻¹ s⁻¹. Namerané hodnoty sa od polarizačného limitu nelíšili viac ako bola chyba merania (vid. Tabuľku č. 1), i keď v prípade väčšieho iónu NO₃⁻ bola redukovaná pohyblivosť výraznejšie nižšia ako predpovedá teória. Tento trend potvrdzujú aj výsledky našich výpočtov, kde predpovedáme ešte nižšiu hodnotu pohyblivosti pre ión NO₃⁻ ako bola nameraná. V prípade iónu NO₂⁻ nami vypočítaná hodnota zodpovedá ako nameraným výsledkom, tak aj polarizačnému limitu vrámci chyby výpočtu. Potvrdzuje to záver, ktorý

vyplýval už z meraní, že ión NO_2^- spĺňa predpoklady teórie polarizačného limitu lepšie ako ión NO_3^- .

Podobné porovnanie môžeme spraviť aj pre ióny v kyslíku. Hodnoty redukovanej pohyblivosti podľa polarizačného limitu pre ióny NO_3^- , NO_2^- , O_3^- a CO_3^- sú uvedené v Tabuľke č. 3. Na výpočet sme použili hodnotu polarizovateľnosti $1,60 \text{ \AA}^3$. V prípade redukovaných pohyblivostí v kyslíku už nie je zhoda medzi hodnotami jednotlivých metód taká vysoká. Stále však musíme počítať s relatívne vysokou neistotou merania na úrovni 5%. Z uvedených hodnôt vyplýva, že vo všeobecnosti má náš výpočet podhodnocovať pohyblivosť oproti polarizačnému limitu a polarizačný limit má tendenciu podhodnocovať namerané údaje. Výnimkou sa zdá byť ión NO_3^- , pri ktorom sa hodnoty pohyblivosti kryjú v rámci neistoty určenia.

	NO_3^-	NO_2^-	O_3^-	CO_3^-
Výpočty	2,42	2,48	2,48	2,36
Merania	2,4 ^[9]	2,6 ^[9]	2,56 ^[10]	2,51 ^[9]
Pol. limit $1,60 \text{ \AA}^3$	2,39	2,53	2,5	2,4
Pol. limit $1,55 \text{ \AA}^3$	2,43	2,57	2,54	2,44

Tabuľka č. 3: Hodnoty redukovanej pohyblivosti iónov v kyslíku vypočítané v tejto práci, namerané a vypočítané zo vzťahu (2) pre dve hodnoty polarizovateľnosti. V jednotkách $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Hodnoty vypočítanej pohyblivosti a polarizačného limitu pre ľahké ióny súhlasia v rámci neistoty určenia, hoci je tu náznak, že náš výpočet ich predpovedá nižšie ako je polarizačný limit. Naproti tomu výraznejšie podhodnotenie vypočítanej pohyblivosti a polarizačnému limitu v prípade ľahkých iónov oproti nameraným dátam nie je možné vysvetliť iba štatistickou neistotou určenia. Dôsledkom by mohla byť nesprávna hodnota polarizovateľnosti molekuly kyslíka. Hodnota $1,60 \text{ \AA}^3$ použitá v týchto výpočtoch je nadhodnotená oproti iným zdrojom, ktoré ju udávajú na približne $1,55 \text{ \AA}^3$ [11][12]. Pokiaľ do vzťahu (2) dosadíme za polarizovateľnosť namiesto hodnoty $1,60 \text{ \AA}^3$ hodnotu $1,55 \text{ \AA}^3$ redukovaná pohyblivosť určená polarizačným limitom bude zodpovedať nameraným hodnotám podobne ako v prípade pohyblivosti v dusíku. To nás vedie k predpokladu, že aj náš výpočet pohyblivosti za týchto podmienok by lepšie zodpovedal nameraným hodnotám.

Nanešťastie, väčšina pohyblivostí v tejto práci je napočítaná pre pohyblivosť iónov v kyslíku. Nepresnosť použitej polarizovateľnosti podhodnocuje nami vypočítané pohyblivosti. Absolútne porovnanie pohyblivosti s nameranou hodnotou nie je možné a preto sa nasledovne uvažujú iba o relatívne rozdiely v pohyblivostiach rozličných iónov.

3.3.2 Výpočet pohyblivosti z účinného prierezu

Presnejšia, ale aj náročnejšia metóda ako vypočítať pohyblivosť je použiť vzťah:

$$\mu = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{2\pi}{m_r k T_{eff}}} \frac{q(1+\alpha)}{n \Omega(T_{eff})} \quad (3)$$

kde m_r je redukovaná hmotnosť molekuly iónu a molekuly plynu, k je boltzmanova konštanta, T_{eff} je efektívna teplota iónov určená pomocou teploty plynu a energie, ktorú ión získa od elektrického poľa, q je náboj iónu, n je koncentrácia plynu, α je korekčný faktor a $\Omega(T_{eff})$ je účinný zrážkový prierez medzi iónom a molekulou plynu.

Aj za predpokladu zanedbania neelastických zrážok stále ako neznáma ostáva účinný prierez. Metód na jeho výpočet je viacej. My porovnáme naše výsledky s numerickou metódou prezentovanou a implementovanou Mesleh a kol. [3]. Vyvinuli ju na popis pohyblivosti uhlíkových klastrov v hélíu. Účinný prierez pre zrážku získali postupným počítaním trajektorií pre rozličné počiatočné rýchlosti a polohy klustra a atómu hélia. Získané rozptylové uhly sa dajú priamo použiť na výpočet účinného prierezu zrážok. Model popisujúci vzájomnú interakciu častíc reprezentuje van der Waalsovskú príťažlivosť a odpudzovanie medzi atómami pomocou Lennard-Jonesovho potenciálu. Polarizačné pôsobenie medzi nábojom na klastri a neutrálnou molekulou plynu dokáže popisovať pre náboj koncentrovaný na jednom atóme klustra ako aj rozptýlený na ióne. My sme upravili kód, aby počítal interakcie medzi atómami podľa UFF a polarizovateľnosť hélia sme nahradili priemernou polarizovateľnosťou kylíka resp. dusíka, ktoré sme použili v našich výpočtoch. Výsledky získané týmto postupom pre nami skúmané ióny sú uvedené v Tabuľke č. 4 a č. 5.

	NO_3^-	NO_2^-	O_3^-	CO_3^-
Mesleh a kol.	2,49	2,66	2,62	2,48

Tabuľka č. 4: Hodnoty redukovanej pohyblivosti iónov v kyslíku vypočítané metódou Mesleha a kol. Hodnoty sú udané v jednotkách $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	NO_3^-	NO_2^-
Mesleh a kol.	2,45	2,63

Tabuľka č. 5: Hodnoty redukovanej pohyblivosti iónov v dusíku vypočítané metódou Mesleha a kol. Hodnoty sú udané v jednotkách $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Porovnaním s hodnotami v Tabuľke č. 1 až 3 je zrejmé, že redukovaná pohyblivosť vypočítaná z účinného prierezu touto metódou nadhodnocuje pohyblivosť oproti našim výpočtom aj nameraným hodnotám. Podobný efekt bolo možné pozorovať pri výpočte pohyblivosti iónu CO^+ v hélíu. Zanedbanie rotácie iónu pri zrážke sa prejavilo vo výsledku nadhodnotením redukovanej pohyblivosti iónu o necelých 10%. Pri podrobnejšej analýze

kódu Mesleha a kol. zistíme, že zanedbávajú rotáciu počas zrážky. Uvedené zanedbanie je legitímne v prípade uhlíkových klastrov, ktoré majú veľký počet atómov a často aj vysokú mieru symetrie. V dôsledku ich veľkej hmotnosti je ich prípadný tepelný pohyb oveľa pomalší ako tepelný pohyb hélia a predpoklad o nehybnosti klustra počas zrážky je dobre splnený. V prípade malých iónov, ktoré sú predmetom tejto štúdie tento predpoklad nie je dobre splnený ako ukazuje porovnanie s výsledkami získanými postupom Mesleha a kol.

3.3.3 Vplyv štruktúry iónu na pohyblivosť

Pri analýze iónov pomocou hmotnostného spektrometra sa ióny odlišujú pomocou pomeru náboja a hmotnosti. Pokiaľ nastane situácia, že pred dva odlišné ióny je tento pomer rovnaký, stávajú sa tieto dva ióny v hmotnostnom spektrometri len veľmi ťažko rozlíšiteľné. Ióny, pri ktorých môže nastať táto situácia sú CO_3^- , N_2O_2^- vo forme C_{2v} a N_2O_2^- vo forme trans . Rozlíšenie týchto iónov by bolo možné na základe rozdielnej pohyblivosti, keďže majú rozličnú štruktúru a aj zloženie [13].

Teoreticky predpovedať rozdiel v pohyblivosti pre uvedené ióny nie je schopná ani teória polarizačného limitu. Preto sme vykonali niekoľko výpočtov pre tieto ióny, či už metódou vyvinutou Meslehom a kol. alebo postupom prezentovaným v tejto práci. Výsledky sú zhrnuté v Tabuľke č. 6.

	CO_3^-	$\text{N}_2\text{O}_2^- \text{ C}_{2v}$	$\text{N}_2\text{O}_2^- \text{ trans}$
Výpočet	2,36	2,44	2,32
Mesleh a kol.	2,48	2,49	2,63

Tabuľka č. 6: Porovnanie výpočtov pohyblivosti pre ióny s totožnou hmotnosťou. Uvedené sú dve metódy: prvá prezentovaná v tejto práci a druhá od Mesleha a kol.. Údaje sú $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Výpočty potvrdili predpoklad o rozdielnej pohyblivosti, ale rozchádzajú sa v predpoklade nakoľko odlišné by pohyblivosti mali byť. Metóda Mesleha a kol. udávajú pre ióny CO_3^- a $\text{N}_2\text{O}_2^- \text{ C}_{2v}$ prakticky rovnakú pohyblivosť. Na prvý pohľad je to zmysluplná zhoda, lebo molekuly sú si veľmi podobné, čo do tvaru aj druhu atómov, z ktorých sa skladajú. Naproti tomu výpočty vykonané v tejto práci ukazujú, že rozdiel v pohyblivosti by mal byť značný. Na základe predchádzajúcich zistení je namieste predpokladať, že rozdiel má pôvod v priebehu potenciálu. Konkrétne v priebehu potenciálu v závislosti od vzájomného otočenia interagujúcich častíc. Ióny majú rozdielnu symetriu a skladajú sa z výrazne rozdielnych atómov. Pri interakcii na veľké vzdialenosti je tento rozdiel zanedbateľný, tam prevláda polarizačné pôsobenie od náboja. Naproti tomu v dosahu Lennard-Jonesovho

potenciálu je priebeh potenciálov odlišný, čo sa prejavuje rozdielnou pohyblivosťou. Z hľadiska priebehu potenciálu sa ukazuje ako kľúčové nahradenie jedného atómu kyslíka na obvode iónu atómom dusíka. Rozličný priebeh potenciálu prináša do interakcie iónu s molekulou plynu novú tangenciálnu zložku sily.

Predpovedaná pohyblivosť trans formy N_2O_2^- je výrazne nižšia ako v prípade C_{2v} formy. Jej pohyblivosť je dokonca vrámci presnosti totožná s pohyblivosťou CO_3^- . Tento výsledok je napriek tomu v zhode s očakávaniami. Analógiu predstavujú pozorovania pohyblivostí klastrov uhlíka vykonané von Heldenom a kol. [13]. Pozorovali dve rozdielne pohyblivosti pre malé uhlíkové klastre s rovnakou hmotnosťou. Predpokladali, že jedena pohyblivosť z nich predstavuje cyklickú formu klastra a druhý lineárnu. Porovnaním s mobilitou cyklických alkánov a lineárnych alkénov zistili, že mobilita lineárnych alkénov je menšia ako cyklických alkánov. Preto nižšiu mobilitu uhlíkového klastra priradili lineárnej forme a vyššiu mobilitu cyklickej forme. V našom prípade je situácia analogická. C_{2v} forma iónu predstavuje cyklickú formu a trans predstavuje lineárnu formu iónu.

Na záver, podarilo sa nám rozlíšiť C_{2v} formu iónu N_2O_2^- od trans formy. Predpokladané pohyblivosti iónu N_2O_2^- trans a CO_3^- majú príliš blízke hodnoty, aby mohli byť použité na odlišenie týchto dvoch iónov.

3.3.4 Porovnanie s experimentom

Namerané a vypočítané pohyblivosti pre pohyblivosť iónov v dusíku sú zhrnuté v Tabuľke č. 7. Odchýlka v prípade pohyblivostí v dusíku je minimálna a ani v jednom prípade nepresahuje neistotu určenia redukovanej pohyblivosti výpočtom. Pohyblivosť v dusíku vykazovala uspokojivú presnosť už pri popise polarizačným limitom. V našom prípade totožnosť výsledkov iba potvrdila presnosť modelu polarizačného potenciálu použitého pri výpočte.

	NO_3^-	NO_2^-
Výpočty	2,29	2,52
ICEcat ^[10]	2,33	2,53

Tabuľka č. 7: Hodnoty redukovanej pohyblivosti iónov v dusíku vypočítané v tejto práci a prevzaté z databázy a meraní. V jednotkách $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	NO_3^-	NO_2^-	O_3^-	CO_3^-
Výpočty	2,42	2,48	2,48	2,36
Perkins a kol. ^[9]	2,4	2,6	---	2,51
ICEcat ^[10]	---	---	2,56	---
Sabo a Matejčík ^[14]	---	---	2,52	2,34

Tabuľka č. 8: Hodnoty redukovanej pohyblivosti iónov v kyslíku vypočítané v tejto práci, namerané v rôznych prácach. V jednotkách $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Situácia je odlišná v prípade pohyblivosti iónov v kyslíku. Výsledky v Tabuľke č. 8 ukazujú rozdiel medzi nameranou pohyblivosťou a pohyblivosťou vypočítanou v tejto práci. Pri analýze hodnoty polarizovateľnosti molekuly kyslíka sa ukázalo, že vo výpočtoch sa mierne nadhodnotila, čo spôsobilo nižšie predpovedané pohyblivosti. V prípade iónov O_3^- a NO_2^- sa porovnaním z výsledkami pre polarizačný limit ukázalo, že uvedená odchýlka by sa dala vysvetliť nesprávnou polarizovateľnosťou. Pri použití správnej hodnoty polarizovateľnosti sa výsledky polarizačného limitu pre ľahké ióny výrazne priblížili k nameraným hodnotám. Túto skutočnosť je možné použiť aj na odhad chyby pri ostatných hodnotách pohyblivosti. Ako vidno v tabuľke č. 3 zmena polarizovateľnosti kyslíka mierne zvýšila hodnoty udané polarizačným limitom. Porovnaním s výpočtami v dusíku a aj polarizačným limitom je zrejmé, že hodnota pohyblivosti so zväčšovaním molekuly stále menej závisí na polarizačnom potenciály s viacej na krátkodosahovej interakcii. Predpokladáme preto, že aj v prípade nášho výpočtu by sa hodnota pohyblivosti mierne zvýšila vplyvom zníženej polarizovateľnosti, nie však o viacej ako $0,04 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Uvedená korekcia zníži súlad medzi experimentom a teóriou v prípade iónu NO_3^- . Pohyblivosť bude mierne nadhodnotená. Na druhej strane, meranie, s ktorým sa porovnáva hodnota pohyblivosti v tomto prípade je zaťažené relatívne veľkou chybou a vrámci nej sa výsledky prekrývajú.

V prípade iónu CO_3^- existujú dve nezávisle namerané hodnoty pohyblivosti. Hodnotu $2,51 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ namerali Perkins a kol. [9] v zmesi s inými plynmi a hodnotu pre čistý kyslík extrapolovali. Následkom vysoká chyba určenia pohyblivosti na úrovni 5%. Sabo a Matejčík [14] určovali pohyblivosti veľmi stopových množstiev prímiesí v čistom kyslíku a stanovili pohyblivosť iónu s pomerom hmotnosti k náboju 60 na $2,34 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Vzhľadom na prípustné prímiesy tomuto pomeru zodpovedal ión CO_3^- . Nami vypočítaná hodnota sa, aj po prípadnej korekcií, prikláňa k hodnote udanej Sabom a Matejčíkom.

4 Záver a vedecký prínos práce

Výsledkom tejto dizertačnej práce je vyvinutie a použitie metódy na výpočet redukovanej pohyblivosti stredne ťažkých iónov pri nízkych intenzitách elektrického poľa. Stredobodom záujmu boli najmä ióny vznikajúce v zápornej korone. Vypočítané hodnoty pohyblivosti by mali slúžiť na presnejšiu analýzu produktov zápornej koróny pomocou iónovej pohyblivostnej spektrometrie. Tento cieľ sme dosiahli splnením nasledujúcich úloh:

- 1 Navrhli sme parametre výpočtu ako aj spôsob spracovania dát, aby sme dosiahli požadovanú presnosť výsledkov. Správnosť modelu sme overili pre známe výsledky jednoatómových iónov v atomárnom plyne. V prípade dvojatómového iónu v atomárnom plyne sme pozorovali závislosť pohyblivosti na uhlovom priebehu potenciálu. Získané výsledky zodpovedajú predtým nameraným alebo vypočítaným výsledkom vrámci chyby výpočtu.
- 2 Vypočítali sme redukované pohyblivosti iónov vznikajúcich v zápornej korone. Konkrétne NO_3^- a NO_2^- v dusíku a NO_3^- , NO_2^- , O_3^- , CO_3^- a N_2O_2^- v kyslíku. Vypočítané hodnoty sme porovnali s nameranými údajmi aj inými teóriami. Zistili sme, že v prípade pohyblivostí v dusíku majú naše výsledky tendenciu mierne podhodnocovať pohyblivosť iónov. Pravdepodobne je to spôsobené orezaním interakčného potenciálu. Naproti tomu v kyslíku sú vypočítané pohyblivosti mierne väčšie ako predpokladá meranie. Dôvodom je zrejme nepresný interakčný potenciál.
- 3 V prípade iónu N_2O_2^- sme pozorovali vplyv štruktúry na pohyblivosť iónu. Výpočet predpovedá, v zhode s očakávaniami, pre C_{2v} formu vyššiu pohyblivosť ako pre trans štruktúru.

5 Summary

The major outcome of this PhD work consist in the developent and the implementation of the method for the calculation of the reduced mobility of the ions in low reduced electric field. The main interest were ions generated in the negative corona. The calculated results of the reduced mobility served to more acurate analysis of the products in the negative corona discharge by the ion mobility spectrometry. To accomplish this goal the following tasks have been fullfiled:

- 1 We have designed the parameters of the calculation and the method of the data processing to obtain the desired reliabity of the results. The acurancy of the model has been verified for the known results of the atonic ion in atomic gas. In the case of the two-atom ion, we have observed the dependence of the mobility on the tangential component of the potential. The obtained results corespond to the previous result within the mutual errors.
- 2 We calculated the reduced mobility of the ion generated by the negative corona discharge. Namely, NO_3^- a NO_2^- in nitrogen a NO_3^- , NO_2^- , O_3^- , CO_3^- a N_2O_2^- v oxygen. We have compared the calculated values to other teories and experimental results. In the case of the reduced mobilities in the nitrogen the results underestimate the mobility of the ions. It is caused probably by the cutoff potencial aproximation. In contrast, the final mobilies in the oxygen are slightly higher than the expected values. The probable reason lies in the inaccurate intermolecular potential.
- 3 In the case of the ion N_2O_2^- , we have observed the influence of the ion structure on the reduced mobility. Our calculation predicted the higher mobility of the C2v ion structure than the trans structure.

Zoznam použitej literatúry

- [1] GATLAND, I. R. - VIEHLAND, L. A. - MASON, E. A. 1977. Tests of alkali ion-inert gas interaction potentials by gaseous ion mobility experiments. In *The Journal of Chemical Physics*. 1977, 66, 2, pp. 537-541.
- [2] VIEHLAND, L. 1994. Comparison Of Theory And Experiment For Gaseous Ion-Transport Involving Molecular-Species. In *Physica Scripta*. 1994, T53, T53, pp. 53-60.
- [3] MESLEH, M. F. - HUNTER, J. M. - SHVARTSBURG, A. A. A KOL. 1996. Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential. In *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100, 40, pp. 16082-16086.
- [4] SMITH, W. - TODOROV, I. . The DL POLY 3.0 User Manual. Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK: Daresbury Laboratory, United Kingdom, 2008. .
- [5] LOZEILLE, J. . WINATA, E. . SOLDÁN, P. . LEE, E. P. F. ., VIEHLAND, L. A. ., WRIGHT, T. G. 2002. Spectroscopy of $\text{Li}^+\cdot\text{Rg}$ and $\text{Li}^+\cdot\text{Rg}$ transport coefficients (Rg = He-Rn). In *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2002, 4, 15, pp. 3601-3610.
- [6] ELFORD, M. - ROEGGEN, I. - SKULLERUD, H. 1999. Interaction potential and transport coefficients for Li^+ ions in helium. In *Journal Of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics*. 1999, 32, 8, pp. 1873-1883.
- [7] VIEHLAND, L. A. 2001. Ion-atom interaction potentials and transport properties. In *Computer Physics Communications*. 2001, 142, 1-3, pp. 7-13.
- [8] VIEHLAND, L. A. - FAHEY, D. W. 1983. The mobilities of NO_3^- , NO_2^- , NO^+ , and Cl^- in N_2 : A measure of inelastic energy loss. In *J. Chem. Phys.*. 1983, 78, 1, pp. 435-441.
- [9] PERKINS, M. D. - EISELE, F. L. - MCDANIEL, E. W. 1981. Temperature dependent mobilities: NO_2^- , NO_3^- , CO_3^- , CO_4^- , and O_2^+ in O_2 . In *The Journal of Chemical Physics*. 1981, 74, 7, pp. 4206-4207.
- [10] VIEHLAND database, <http://www.icecat.laplace.univ-tlse.fr>, retrieved April 6, 2011.
- [11] HETTEMA, H. - WORMER, P. E. S. - JØRGENSEN, P. A KOL. 1994. Frequency-dependent polarizabilities of O_2 and van der Waals coefficients of dimers containing O_2 . In *The Journal of Chemical Physics*. 1994, 100, 2, pp. 1297-1302.
- [12] NEOGRÁDY, P. ., MEDVEĎ, M. ., ČERNUŠÁK, I. ., URBAN, M. 2002. Benchmark calculations of some molecular properties of O_2 , CN and other selected small radicals using the ROHF-CCSD(T) method. In *Molecular Physics*. 2002, 100, 5, pp. 541-560.
- [13] VON HELDEN, G. - HSU, M. - KEMPER, P. R. A KOL. 1991. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: Linears to rings to fullerenes.. In *Journal of Chemical Physics*. 1991, 95, 5, p. 3835.
- [14] SABO, M. - MATEJČÍK, S. 2011. Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen. In *Anal. Chem.*. 2011, 83, 6, pp. 1985-1989.

6 Prehľad publikačnej činnosti

6.1 Publikácie súvisiace s dizertáciou:

1. Hongtao Feng, Wenqi Niu, Haiyan Han, Chaoqun Huang, Hongmei Wang, Jan Matuska, Martin Sabo, Stefan Matejcik, Haihe Jiang, Yannan Chu: "Rate constants of electron attachment to chlorobenzenes measured by atmospheric pressure nitrogen corona discharge electron attachment ion mobility spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, In Press, Uncorrected Proof.
2. Martin Sabo, Jan Matuska, Stefan Matejcik: "Specific O_2^- generation in corona discharge for ion mobility spectrometry", *Talanta*, In Press, Corrected Proof.

6.2 Ostatné publikácie:

1. J Matúška, D Kubala and Š Matejčík: "Numerical simulation of a trochoidal electron monochromator", *Meas. Sci. Technol.* **20** (2009) 015901

6.3 Prezentácia výsledkov:

1. Matúška, Ján - Matejčík, Štefan: "Modelling of trochoidal electron monochromator: Influence of the deceleration potential on electron beam", *WDS '08: Proceedings of Contributed Papers: Part III Physics*. - Prague : MATFYZPRES, 2008. - S. 44-49. - ISBN 978-80-7378-067-8
2. Matúška, Ján - Matejčík, Štefan: "Influence of the magnetic field on the FWHM in trochoidal electron monochromator", *2nd Central European Symposium on Plasma Chemistry: Book of Extended Abstracts*. - Brno : Masaryk University, 2008. - S. 59-60
3. Matúška, Ján - Krajčí, Miroslav - Urban, Ján - Matejčík, Štefan: "Theoretical determination of the mobility of NO_3^- ion in nitrogen drift gas", *HAKONE XII*. - Bratislava : FMFI UK, 2010. - S. 122-125. - ISBN 978-80-89186-72-3