

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

**Charles University in Prague, Faculty of Science  
Department of physical and macromolecular chemistry**

Doktorský studijní program: fyzikální chemie  
Ph.D. study program: physical chemistry

Autoreferát disertační práce  
Summary of the Ph.D. Thesis



Studium nestabilních částic a prekurzorů biomolekul pomocí spektroskopických technik

The Study of Transient Species and Precursors of Biomolecules using Spectroscopic Techniques

**RNDr. Martin Ferus**

Školitel/Supervisor: Prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

Školitel-konzultant/Supervisor-consultant: Prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.

Praha, 23. 5. 2012

## Abstrakt

Předložená dizertační práce je složena ze studií zaměřených na spektroskopický popis, kinetiku a dynamiku molekul, radikálů a iontů v plazmě výboje a laserové jiskry. Výzkum těchto fragmentů je rozšířen o vznik biomolekul z těchto jednoduchých specií včetně vlivu látek s katalytickým účinkem.

*Dynamika radikálů, iontů a nestabilních molekul* byla studována pomocí časově rozlišené spektrometrie s Fourierovou transformací. Byla měřena časově rozlišená emisní spektra výbojů v  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{BrCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHBr}$  a dalších plynech. Následně byl výboj simulován pomocí modelu zahrnujícího molekulární dynamiku, kolizní, chemické a radiační procesy. Modely byly porovnány s experimentálními výsledky a byla vysvětlena získaná emisní časově rozlišená spektra. Fitem na komplexní mechanismus byla experimentálně zjištěna hodnota rychlostní konstanty konverze  $\text{HCN}$  na  $\text{HNC}$  kolizí s excitovaným atomem vodíku.

V rámci *studia prekurzorů biomolekul* bylo pomocí vysoce rozlišené infračervené absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací analyzováno složení plyných látek vznikajících po expozici par formamidu a plyné směsi oxidu uhelnatého s dusíkem a izotopově značenou vodou v laserové jiskře generované vysoce výkonným pražským laserovým systémem Asterix (PALS). Pomocí chemického modelu byla studována dynamika rozkladu těchto látek. Dosud nepublikované výsledky naznačují, že v laserové jiskře ve formamidu vznikají nukleové báze a aminokyseliny. Vzhledem k použití vody značené kyslíkem  $^{18}\text{O}$  a katalyticky působícího  $\text{Ti}^{16}\text{O}_2$  a  $\text{Ti}^{18}\text{O}_2$  byla následně pomocí infračervené absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací studována izotopová výměna mezi pevným vzorkem  $\text{Ti}^{18}\text{O}_2$  a oxidem uhličitým, kyselinou mravenčí a katalytické působení tohoto materiálu. Izotopová výměna mezi  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  a  $\text{Ti}^{18}\text{O}_2$  je spontánním procesem, avšak aktivní místa na povrchu  $\text{Ti}^{18}\text{O}_2$  mohou být blokována vodou či  $\text{HCOOH}$ . Bylo zjištěno, že při ozařování vzorků dochází k fotochemickému vzniku methanu a acetyleny, rozkladu kyseliny mravenčí a opětovné výměně kyslíkových atomů mezi pevnou fází a oxidem uhličitým.

## Abstract

The presented thesis is focused on a spectroscopic study of unstable radicals, ions and molecules in a positive column glow discharge and laser plasma. The research of these fragments is supplemented by a study of biomolecules formation from these species and influence of catalysts.

*Molecular dynamics of radicals, ions and unstable molecules* has been studied using a time resolved Fourier transform infrared spectroscopy. Time resolved spectra of CH<sub>4</sub>, HCONH<sub>2</sub>, BrCN, CH<sub>3</sub>CN, CF<sub>3</sub>Br, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr positive column glow discharges have been measured and simulated using a kinetic model including molecular dynamics, collisions and chemical and radiation transfer processes. The model has been compared with our experimental results and time resolved spectra were described in details. Fit to a complex reaction mechanism has been used to estimate a rate constant of a HCN conversion to HNC by a collision with H radical.

The study of *precursors of biomolecules* was focused on chemical consequences of a laser induced dielectric breakdown in formamide vapor and gaseous carbon monoxide with <sup>18</sup>O labeled water. Dissociation products have been detected using the Fourier transform absorption spectroscopy. The experimental results have been explained by a help of a chemical laser spark dynamics model. Additionally, our the most recent unpublished results suggest formation of nucleic bases in samples of high power laser irradiated formamide ices. Since the isotopic labeled water and catalytic Ti<sup>16</sup>O<sub>2</sub> and Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> were used, an isotopic exchange between CO<sub>2</sub> and Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> has been studied using the high resolution Fourier transform spectrometry. This metal oxide is an important catalyst and the isotopic exchange effect suggests that oxygen can be released from the crystal surface, however, these active centers can be blocked by water or HCOOH. Additionally, after an irradiation, formation of methane and acetylene from carbon monoxide and decomposition of HCOOH photocatalyzed by TiO<sub>2</sub> has been observed.

## Obsah / Content

A. Česká část.....	5
1. Úvod.....	5
2. Cíle práce.....	5
3. Materiál a metodika.....	6
4. Výsledky a diskuse.....	6
4.1. Časově rozlišená spektrometrie .....	6
4.2. Simulace impaktu mimozemského tělesa .....	8
4.3. Výzkum izotopických a katalytických vlastností oxidu titaničitého.....	9
5. Závěr .....	11
B. English part.....	11
1. Introduction.....	11
2. Aims of the study.....	12
3. Material and methods.....	12
4. Results and discussion.....	13
4.1. Time resolved spectroscopy.....	13
4.2. Simulation of the extraterrestrial body impact.....	14
4.3. The research of isotopic and catalytic properties of titania.....	16
5. Conclusions.....	17
6. Literatura/References.....	18
Životopis.....	19
Curriculum vitae.....	20
Seznam publikací / Selected publications.....	21

## A. Česká část

### 1. Úvod

Spektrometrie je v současné době jedinou analytickou technikou, pomocí které je možno dálkově studovat nejen chemické složení vybraných objektů, ale zároveň získat některé informace o jejich fyzikálních vlastnostech. Tato výhoda se uplatňuje zejména v astronomii, kde spektroskopické techniky hrají nenahraditelnou roli všude tam, kde nelze provádět průzkum přímo. Laboratorní experimenty za kontrolovaných podmínek a následně v pozemských podmínkách poskytují důležité informace pro interpretaci na dálku pořízených spekter.

Ve vesmíru byla identifikována celá řada molekul, iontů a radikálů jejichž seznam se stále rozrůstá<sup>1</sup>. Současný výzkum je zaměřen např. na doplňování spektroskopických databází<sup>2</sup> z hlediska spektrálního rozsahu, obsahu a molekulárních parametrů. Jsou měřena spektra molekul za extrémních podmínek, např. při velmi nízkých nebo vysokých teplotách<sup>3</sup>. Experimentální data jsou použita např. k vytváření velmi sofistikovaných simulací spekter atmosfér planet solárního systému, exoplanet<sup>4,5</sup> či difúzních interstelárních pásů.<sup>6</sup> Vědecký zájem se rovněž soustředí na problematiku vývoje atmosfér, původ organických sloučenin<sup>7</sup> a prekurzorů biomolekul<sup>8</sup>, původ homochirality<sup>9</sup> a vznik makromolekul majících vlastnosti živé hmoty (schopných replikace, např. RNA<sup>10</sup>).

### 2. Cíle práce

Cílem práce byl výzkum chemie jednoduchých molekulárních fragmentů pomocí spektroskopických technik, zejména za použití vysoce rozlišené spektrometrie s Fourierovou transformací v absorpčním a emisním uspořádání využívající elektronické prvky pro získání časově rozlišených spekter. Pomocí těchto technik byl studován a posléze pomocí chemického modelu popsán vývoj v methanu, sloučeninách produkujících HNC/HCN a formamidu, který je významným prekurzorem biomolekul. Chemismus formamidu byl následně studován také v laserové jiskře, která měla studovat dopad mimozemského tělesa do rané planetární atmosféry. Vzhledem k použití látek s katalytickým účinkem a izotopově značených sloučenin bylo cílem práce prostudovat katalytické a izotopické vlastnosti tohoto materiálu.

### 3. Materiál a metodika

Hlavní metodikou měření použitou v této práci byla časově rozlišená spektrometrie s Fourierovou transformací. Postup měření tímto přístrojem se však zásadně odlišuje od klasického přístupu, kdy jsou postupně snímána spektra v časově posunutých sekvencích. V případě spektrometrů využívajících detektor typu CCD (Charge–Couple Device) se tak děje otevřením závěrky vstupní štěrbinu, u spektrometrů s Fourierovou transformací pak velice rychlým pohybem zrcadla tak, aby byl ve velice krátkém časovém úseku získán interferogram (tzv. *fast scan*). Akvizice dat naším systémem probíhá tak, že v pozicích pohyblivého zrcadla definovaných interferencečními maximy HeNe laseru je procesorem FPGA sepnut výbojový nebo laserový puls a zároveň je snímána časová sekvence vzájemně časově posunutých signálů z detektoru. Během pohybu zrcadla interferometru se tento postup opakuje v každém interferencečním maximu a následně jsou ze získané matice dat, která obsahuje signály z detektoru ve všech zvolených časech a dráhových rozdílech, rekonstruovány interferogramy odpovídající jednotlivým časovým úsekům. Tato metoda logikou sběru dat odpovídá systému step–scan s tím rozdílem, že zrcadlo není nutné zastavovat.

Technický vývoj shrnuli Kawaguchi a kol.<sup>11,12</sup> v jedné z prvních prací popisujících aplikaci tohoto systému (zde pro měření Ar, ArH a ArH<sup>+</sup>). Další specíe studované touto metodou mají velký význam pro mezihvězdnou chemii, např. iont<sup>13</sup> H<sub>3</sub><sup>+</sup>, radikál<sup>14</sup> ·CN a excitované atomy. Metoda časově rozlišené spektrometrie byla též využita pro studium dynamiky vzniku a zániku jednoduchých uhlíkatých radikálů ·CH, ·C<sub>2</sub>, ·CN, vysoce excitovaných molekul H<sub>2</sub> a nestabilního izomeru kyanovodíku HNC.

Pro měření absorpčních spekter byl použit komerční spektrometr Bruker IFS 125 vybavený multireflexní Whiteovou celou o optické dráze 60 m.

## 4. Výsledky a diskuse

### 4.1. Časově rozlišená spektrometrie

Chemické děje v plazmatu představují velice komplikovaný systém vzájemných reakcí atomů, radikálů, iontů a molekul. K detailní interpretaci časově rozlišených spekter je nezbytné sestavit chemický model<sup>15</sup>, který popíše i proces akvizice dat, tzn. zohlední pulsní režim iniciace chemických reakcí (spínání výboje), kontinuální přísun prekurzoru spojený s kontinuálním odčerpáváním produktů a parametry výboje (elektronové teploty, elektronové

hustoty). Naše studie byly zaměřeny na jednoduché molekuly, jako je např. methan, který je významnou složkou atmosféry Saturnova měsíce Titanu a plynných obrů<sup>16</sup>, mezihvězdných oblaků<sup>17</sup> a redukčních atmosfér<sup>18</sup> potenciálně vhodných pro syntézu biomolekul, dále izomery HCN/HNC a radikál  $\cdot\text{CN}$ , které jsou speciemi hrajícími významnou úlohu v chemii komet, uhlikatých obálkách hvězd, mezihvězdných oblacích, planetárních atmosférách<sup>19, 20, 21</sup> a jsou také významnými prekurzory biomolekul, v případě halogenovaných specií byla zkoumána molekulární dynamika rozkladu  $\text{CF}_3\text{Br}$  a  $(\text{CF}_3)_2\text{CHBr}$ , která se však stala předmětem studie vzhledem k aplikaci těchto halogenovaných uhlovodíků k likvidaci požárů.

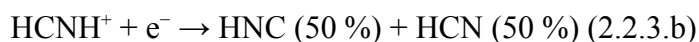
Jako modelové prostředí byl použit doutnavý výboj, ve kterém je prekurzor disociován srážkou s elektronem nebo atomem helia za vzniku jednoduchých radikálů. V případě methanu se jedná o radikály  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}$  až atomárního uhlík  $\cdot\text{C}$ . Radikál  $\cdot\text{CH}_3$  se nám podařilo detegovat v absorpčních spektrech výboje za použití Whiteovy cely o optické dráze 60 m, avšak v časově rozlišených emisních spektrech byly identifikovány pouze pásy  $\cdot\text{CH}$ ,  $\cdot\text{C}$  a také radikálu  $\cdot\text{C}_2$ . Ve výboji určeném ke studiu HNC/HCN byly použity jako prekurzor formamid ( $\text{HCONH}_2$ ), který je významným prekurzorem biomolekul, acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), který reprezentuje organickou sloučeninu obsahující skupinu  $-\text{CN}$  a bromkyan ( $\text{BrCN}$ ) reprezentující anorganický prekurzor. Emisní intenzity pásů HNC a HCN byly korigovány stejně jako v případě ostatních specií pomocí známých emisních koeficientů a následně byl určen poměr mezi izomery HNC/HCN  $\approx 2,2 - 3\%$ . V emisních spektrech výbojů v hasivech  $\text{CF}_3\text{Br}$  a  $(\text{CF}_3)_2\text{CHBr}$  byl detegován silný pás reaktivního radikálu  $\cdot\text{CF}$  a také několik slabých linií radikálu  $\cdot\text{CF}_2$ . Radikál  $\cdot\text{CF}_3$  nebyl detegován, stejně jako v případě methanu a radikálu  $\cdot\text{CH}_3$ . V naší studii je poprvé prezentováno vysoce rozlišené spektrum radikálu  $\cdot\text{CF}$  změřené metodou FT-IR s časovým rozlišením. Dosud byla pro detekci v infračervené oblasti používána pouze diodová spektrometrie (nejnověji např.<sup>22</sup>).

Studium fragmentace jakékoliv specie v pulsním výboji vyžaduje komplexní model celé řady simultánních kolizních, radiačních i chemických dějů. Následně lze získat celistvý obraz o jednotlivých krocích procesů v plazmatu s mikrosekundovým časovým rozlišením. Hlavním výsledkem všech studií je exaktnější popis podmínek, za jakých je daný molekulární fragment pomocí časově rozlišené spektrometrie měřitelný. Přestože modely predikují vysoké koncentrace radikálu  $\cdot\text{CH}_3$  nebo  $\cdot\text{CF}_3$ , nelze tyto radikály vzhledem k intenzitě jejich spektra jednoduchým způsobem detegovat. V případě radikálu  $\text{CF}_3$  byly potvrzeny závěry modelu prezentovaného ve studii Kim a kol.<sup>23</sup> Dalším důležitým výsledkem bylo v případě studia

izomerace HNC/HCN zjištění, že izomerace je v doutnavém výboji způsobena reakcí kyanovodíku s vodíkem



a ostatní děje mají zanedbatelný příspěvek. Původně bylo předpokládáno, že HNC vzniká převážně rozpadem iontu  $\text{HCNH}^+$ :



Závěry studie nacházejí uplatnění např. pro modelování chemismu komet, ve kterém by měla hrát reakce (2.2.3.a) významnou úlohu<sup>24</sup>.

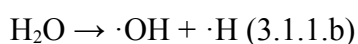
## **4.2. Simulace impaktu mimozemského tělesa**

Působení impaktního plazmatu bylo studováno simulací rozkladu oxidu uhelnatého a formamidu dopadem mimozemského tělesa do planetární atmosféry. Podmínky byly simulovány vysoce výkonným laserovým systémem PALS. Transformace CO na  $\text{CO}_2$  je z hlediska složení rané atmosféry zajímavá zejména proto, že v kometách může být koncentrace CO oproti  $\text{CO}_2$  až několikanásobně vyšší<sup>25</sup> a CO je též složkou sopečných plynů (na Jupiterově měsíci<sup>26</sup> Io  $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 1:1$ ). Formamid je zase zajímavým prekurzorem biomolekul, protože jejich vznik iniciují podmínky, které by se daly očekávat na Zemi v raných stádiích jejího vývoje, tj. zvýšená teplota a hlavně silné UV záření<sup>27</sup>. Podle teorií Saladina, Constanza a kol.<sup>28,29,30</sup> je formamid důležitý pro vznik biomolekul, protože je produktem hydrolýzy zředěného roztoku kyanovodíku, který se pravděpodobně vyskytoval v praoceánu<sup>31</sup> a protože jde o stabilní kapalinu s nízkou tenzí páry<sup>32</sup>.

Kyslík se stal významnou složkou atmosféry před  $\approx 2,4$  mld. let, tj. asi 300 mil. let po vzniku fotosyntetizujících mikrobu, takže vznik  $\text{CO}_2$  z CO byl v plazmatu generované v praatmosféře možný buďto disproporcionační reakcí



nebo oxidací  $\cdot\text{OH}$  radikálem pocházejícím z rozkladu vodní páry





Za účelem sledování molekulární dynamiky těchto dějů byla použita směs  $C^{16}O:N_2$  1:1 za atmosférického tlaku a 2 ml izotopově značené vody  $H_2^{18}O$  (tenze par 23,7 Torr). Tato směs byla ozařována deseti pulsy laseru PALS o energii 100 J a délce 400 ps. Po každém pulsu bylo izotopové složení vznikajícího  $CO_2$  měřeno pomocí vysoce rozlišené infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací, která je velmi vhodným nástrojem k detekci izotopového složení plyných směsí, protože absorpční čáry téže látky odlišného izotopového složení jsou vzhledem k odlišným hmotnostem izotopů vzájemně posunuty.

Mezi  $C^{16}O$  a  $H_2^{18}O$  nedochází ke spontánní izotopové výměně a vzhledem k nadbytku směsi  $N_2+C^{16}O$  nad  $CO_2$  (300 ppm na konci ozařování) lze zanedbat také případnou izotopovou výměnu mezi  $C^{16}O_2$  a  $H_2^{18}O$ . Na základě nárůstu koncentrace  $C^{16}O_2$  (produkt disproportionace, rovnice (3.1.1.a)) a nárůstu koncentrace  $C^{16,18}O_2$  (produkt oxidace, rovnice (3.1.1.c)) lze konstatovat, že je disproportionační reakce v plazmatu 1,56 x rychlejší, než oxidace. Kromě toho byla ve směsi  $CO_2/CO-N_2-H_2O$  prokázána v předchozích pracích také abiotická syntéza glycinu<sup>33</sup>. Tento experimentální závěr byl později potvrzen chemickou simulací Goldman a kol.<sup>34</sup>. V případě formamidu byly jako produkty rozkladu identifikovány HCN,  $CH_3OH$ , CO,  $N_2O$ ,  $NH_2OH$ ,  $NH_3$  a  $CO_2$  přičemž molekulární dynamika plazmatu byla simulována kinetickým modelem jako skoková termolýza formamidu (4500 K po dobu 1.86  $\mu s$ ). Složení směsi predikované modelem odpovídalo experimentálním výsledkům. Tato skutečnost poukazuje na to, že chemismus laserového plazmatu lze aproximovat pomocí modelu vysokoteplotní termolýzy. V této a také následné dosud nepublikované studii se nám podařilo potvrdit, že poměry mezi teoreticky předpovězenými rychlostními konstantami disociace této molekuly v práci Nguyen<sup>35</sup> a kol. odpovídají našim experimentálním výsledkům stejně jako aktivační energie studovaných disociačních kanálů.

### **4.3. Výzkum izotopických a katalytických vlastností oxidu titaničitého**

Z hlediska vzniku organických látek či dokonce biomolekul může hrát významnou úlohu katalytický účinek některých látek (jíly, kovové minerály, oxidy kovů). Zejména v případě  $TiO_2$  je výzkum zaměřen na průmyslové aplikace jako je čištění vody<sup>36</sup>, výroba samočisticích a antibakteriálních povrchů<sup>37</sup> nebo čističek vzduchu<sup>38</sup>. Důležitou vlastností  $TiO_2$  z našeho pohledu není pouze fotoindukovaná destrukce molekul, ale hlavně schopnost katalyzovat vznik organických látek z jednoduchých atomárních plynů. Mřížka  $TiO_2$  má zajímavé vlastnosti umožňující vazbu mnoha molekul, které pak podléhají fotochemickým změnám

přičemž kyslíkové atomy v mřížce vykazují mobilitu umožňující spontánní izotopovou výměnu mezi plynným  $C^{16}O_2$  a pevným  $Ti^{18}O_2$ .

Výzkum vlastností  $Ti^{18}O_2$  se v prvé řadě soustředil na izotopovou výměnu mezi tímto materiálem a molekulami  $C^{16}O_2$ ,  $C^{16}O$  a  $HC^{16}O^{16}OH$ .  $Ti^{18}O_2$  byl syntetizován hydrolyzou  $TiCl_4$  vodou  $H_2^{18}O$  a následně pomocí Ramanovy spektrometrie bylo zjištěno, že kalcinací za různých teplot lze získat tři typy krystalických forem  $TiO_2$ : Anatas při teplotách 200 °C (vzorek A200) a 450 °C (vzorek A450), rutil při 1000 °C (vzorek R1000). Interakce těchto krystalových forem s plynnou fází byla následně studována pomocí vysoce rozlišené spektrometrie s Fourierovou transformací.

Mobilita kyslíkového atomu v krystalové mřížce  $TiO_2$  byla prokázána zcela spontánní izotopovou výměnou s  $CO_2$ . Ukázalo se, že  $CO_2$  přirozeného izotopového složení se velice rychle obohacuje o plynný  $C^{18,18}O_2$  (až  $10^4$  x) již během několika desítek minut kontaktu s pevným  $Ti^{18}O_2$  a rovnováha se ustálí během hodin (2,9 %  $C^{16,18}O_2$  a 37,7 %  $C^{18,18}O_2$ ). Mechanismus výměny lze popsat vstupem jednoho z kyslíků  $^{16}O$  molekuly  $C^{16,16}O_2$  do vakance v krystalové mřížce  $Ti^{18}O_2$ . Tento atom ve vakanci zůstává a místo něj je na molekulu navázán sousední atom  $^{18}O$  patřící do struktury  $Ti^{18}O_2$ . Vzniká tak molekula  $C^{16,18}O_2$  odchází a podstupuje stejný proces za vzniku finálního produktu  $C^{18,18}O_2$ .

Při ozařování nevyžíhaného vzorku (A200) v přítomnosti  $CO_2$  byl kromě izotopové výměny zjištěn také vznik methanu a acetyleny. Studium fotokatalytického vzniku methanu na povrchu oxidů kovů ( $TiO_2$  a dalších) je pro nás zajímavé z hlediska do dnes uspokojivě nevysvětleného původu methanu na Saturnově měsíci Titanu<sup>39</sup> a zejména na Marsu<sup>40</sup>. Methan v případě Titanu mohl být během formování měsíce částečně generován fotochemicky a v případě Marsu se tak může dít do dnes působením fotoaktivních minerálů<sup>41,42</sup> na  $H_2O$  a  $CO_2$ . V případě Marsu tento argument podporuje zejména sezónní fluktuace obsahu methanu v atmosféře, jehož koncentrace rostou během Marsovského léta<sup>43</sup>.

Mechanismus izotopové výměny a fotokatalytické vlastnosti  $TiO_2$  byly následně studovány za použití kyseliny mravenčí. Měření izotopového složení plynné fáze pomocí vysoce rozlišené spektrometrie prokázalo, že nedochází k výměně kyslíku  $^{18}O$  mezi kyselinou mravenčí a oxidem titaničitým a navíc dochází k zablokování aktivních míst povrchu, takže nedochází ani k výměně mezi  $C^{16}O_2$  a  $Ti^{18}O_2$ . Pokud je však povrch  $Ti^{18}O_2$  ozařován UV zářením (UV lampa a XeCl laser), dochází k rozkladu  $HC^{16}O^{16}OH$  za vzniku  $C^{16}O$  a  $C^{16}O_2$ .

Uvolněná aktivní místa pak následně umožní vznik  $C^{16,18}O_2$  a  $C^{18}O_2$ , které jsou rozkládány za vzniku stopových množství  $C^{18}O$ .

## 5. Závěr

Předkládaná dizertační práce je tvořena souborem studií zaměřených na výzkum procesů, při kterých jsou generovány částice mající omezenou dobu života. Studium těchto specií se týká dynamiky jednoduchých molekulárních fragmentů (radikálů, iontů) a nestabilních molekul v mračnech v mezihvězdném prostoru, ve hvězdách a jejich atmosférách či kometách a reakcí těchto jednoduchých látek za vzniku organických molekul, biomolekul a jejich prekurzorů. Diskutován je také vliv látek s katalytickým účinkem ( $TiO_2$ ).

Byla studována dynamika nestabilních látek v doutnavém výboji v methanu a vybraných prekurzorech HNC/HCN a radikálů CN, které jsou významnými speciemi v kosmickém chemismu a jsou považovány za prekurzory biomolekul. V laserové jiskře pak byl studován rozklad formamidu, který je předpokládaným prekurzorem nukleových bází a aminokyselin. V souvislosti s použitím izotopově značených sloučenin a  $TiO_2$  jako katalyzátoru byly studovány fotochemické vlastnosti tohoto materiálu a izotopová výměna s plynnou fází.

## B. English part

### 1. Introduction

Spectroscopy is nowadays the only one technique, which allows to study a chemical composition and physical properties of distant objects. Spectroscopic techniques play an important role in astronomy if the detection is not directly possible in situ. Laboratory experiments under controlled conditions bring informations for evaluation of remote sensing data.

A wide range of molecules has been identified in the universe and the list is still expanding<sup>1</sup>. Current research is focused mainly on upgradeing of spectroscopical databases<sup>2</sup> (list of molecules, molecular parameters, their range and quality). The spectra are measured at extreme temperatures (very high or very low<sup>3</sup>) and these data are used for very sophisticated simulations of the spectra of solar system planets, exoplanets<sup>4,5</sup> or diffuse interstellar bands<sup>6</sup>. The scientific interest is focused on the evolution of planetary atmospheres, origin of organic or biological compounds<sup>7,8</sup> and their homochirality<sup>9</sup>, formation of macromolecules which have the behavior of living matter (ability of reproduction, e.g. RNA<sup>10</sup>).

## 2. Aims of the study

The aim of the work is a research on chemistry of simple molecular fragments mainly using the high resolution Fourier transform spectroscopy in absorption and emission configuration. Using these techniques and the chemical model it has been described a discharge in methane, in compounds producing HNC/HCN and in formamide, which is a major precursor of biomolecules. Chemistry of formamide has also been studied in the laser spark, which has been a model system of simulation of an impact of extraterrestrial body to early planetary atmosphere. Due to the use of compound with catalytic effect and isotope-labeled compounds the study has been focused on the catalytic and isotopic properties  $\text{TiO}_2$ .

## 3. Material and methods

The main method used in this work is the time-resolved Fourier transform spectroscopy. The acquisition process is fundamentally different from the classical approach, where the spectra are scanned in the time-shifted sequences. In the case of spectrometers using detector type CCD (Charge-Couple Device) this process is done by opening the shutter entrance slit, in the case of the Fourier transform spectrometer by the very rapid movement of the mirror so that the interferograms are obtained in a very short timeframe (so-called fast-scan). Our data acquisition system can be described as follows: The movable mirror positions are defined by interference peaks of the HeNe laser. In the maxima the FPGA processor switches a discharge or laser pulse and the time shifted sequence of signals from the detector is read. During the movement of the interferometer mirror, this procedure is repeated in each interference maximum and the data matrix of time shifted signals is subsequently obtained. The interferograms corresponding to different time sections are reconstructed. This method of data acquisition is similar to so called step-scan, except that the mirror does not need to stop.

Technological development has been summarized by Kawaguchi et al.<sup>11,12</sup> in one of the first papers describing the application of this system (Ar, ArH or ArH<sup>+</sup>). Another species studied by this method are species important in interstellar chemistry, as  $^{13}\text{H}_3^+$ ,  $\cdot\text{CN}$  radical<sup>14</sup> or excited atoms. The time resolved spectrometry has been applied also for the study of the dynamics of formation and dissociation of simple carbon radicals  $\cdot\text{CH}$ ,  $\cdot\text{C}_2$ ,  $\cdot\text{CN}$ , highly excited  $\text{H}_2$  molecules and hydrogen cyanide unstable isomer HNC.

The standard spectrometer Bruker IFS 125 HR has been used for the absorption measurement. The spectrometer is equipped by a White cell with an optical path of 60 m.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Time resolved spectroscopy

Chemical processes in the plasma are very complicated system of mutual reactions of atoms, radicals, ions and molecules. The detailed interpretation of the spectra it is needed to assemble a chemical model<sup>15</sup> which describes the data acquisition process, i.e. takes into account the pulse initiation of chemical reactions (discharge switching), a continuous supply of precursor associated with continuous exhausting of products and discharge parameters (electron temperature, electron density).

Our study has been focused on simple molecules such as methane, which is an important component of the atmosphere of Saturn's moon Titan and gas giants<sup>16</sup>, and interstellar clouds<sup>17</sup>, reducing atmospheres potentially suitable for the synthesis of biomolecules<sup>18</sup>, as well as isomers of HCN/HNC and radical  $\cdot\text{CN}$ , which are species playing an important role in the chemistry of comets, carbonaceous envelopes of stars, interstellar clouds, planetary atmospheres<sup>19-21</sup> and are also important precursors of biomolecules, in the case of halogenated species it has been studied the molecular dynamics and decomposition of  $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{CHBr}$ , because these compounds are important extinguishing agents.

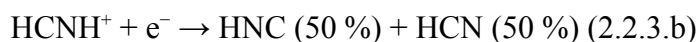
As a model environment we have used a glow discharge in which the precursor is dissociated by a collision with helium atom or electron forming simple radicals (methane to  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}$  and atomic carbon  $\cdot\text{C}$ ). Radical  $\cdot\text{CH}_3$  has been detected in absorption spectra using White's cell with an optical path of 60 m, but in the emission spectra it has been identified only bands of  $\text{CH}$ ,  $\cdot\text{C}$  and  $\cdot\text{C}_2$ . In the discharge intended to study of HNC/HCN it has been used as a precursor the following molecules: formamide ( $\text{HCONH}_2$ ), which is an important precursor of biomolecules, acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), which represents an organic compound containing the group  $-\text{CN}$  and cyanobromide ( $\text{BrCN}$ ) representing the inorganic precursor. Emission intensity of HCN and HNC bands have been corrected, as in the case of other species using the known emission coefficients and the ratio between the isomers  $\text{HNC} / \text{HCN} \approx 2.2 - 3\%$  has been subsequently determined. The emission spectra of discharges in  $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{CHBr}$  extinguishing agents has been characteristic by strong bands of the reactive radical  $\cdot\text{CF}$  and some weak lines of  $\cdot\text{CF}_2$  radical. Radical  $\text{CF}_3$  has not been found, as

in the case of methane and  $\cdot\text{CH}_3$  radical. In the presented study is reported the FT spectrum of  $\cdot\text{CF}$  radical for the first time. So far, the detection in the infrared region has been performed using a diode spectrometry (most recent work e.g.<sup>22</sup>).

Study of the fragmentation of any specie in pulse discharge requires a comprehensive model including entire series of simultaneous collision, radiation and chemical processes. Then we can get the complete picture of the individual steps of processes in plasma with the microsecond time resolution. The main result of all studies is more exact description of the conditions under which a given molecular fragment is measurable using time resolved spectrometry. Although the models predict a high concentration of radicals  $\cdot\text{CH}_3$  or  $\cdot\text{CF}_3$ , these radicals can not be easily detected due to the intensity of their spectra. In the case of  $\cdot\text{CF}_3$  radicals the conclusions of the model confirmed the study of Kim et al<sup>23</sup>. Another important result has been in the case of the study of HNC/HCN isomerization. This process is caused by a reaction with hydrogen cyanide



and the other processes have a negligible contribution. It was expected that HNC is formed mainly by an electron attachment dissociation of  $\text{HCNH}^+$ :



Our results can be used e.g. for the modeling of the cometary chemistry, in which the reaction (2.2.3.a) is supposed to play an important role<sup>24</sup>.

## **4.2. Simulation of the extraterrestrial body impact**

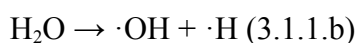
Effects of an impact of extraterrestrial body into planetary atmosphere has been studied using simulation of a decomposition of carbon monoxide and formamide in the laser induced dielectric breakdown generated by a high power laser system PALS. The transformation of CO to  $\text{CO}_2$  under condition of early planetary atmosphere is particularly interesting because in comets can be concentration of CO compared to  $\text{CO}_2$  much higher<sup>25</sup> and CO is also a component of volcanic gases (on Jupiter's moon<sup>26</sup> Io  $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 1:1$ ). Formamide is again an interesting precursor of biomolecules, because their formation from this parent molecule is initiated under conditions which could be expected on early Earth, i.e. higher temperature and strong UV radiation. According to the theory of Saladino, Constanzo et al.<sup>28-30</sup> formamide is

important for the formation of biomolecules, because it is a product of hydrolysis of hydrocyanic acid solution, which probably occurred in early ocean<sup>31</sup> and because it is a stable liquid with a low vapor tense<sup>32</sup>.

Oxygen has been becoming an important constituent of the Earth's early atmosphere 2.4 billions years ago, i.e. 300 millions years before the origin of microorganisms able to perform a photosynthesis. The formation of CO<sub>2</sub> from CO is under such conditions possible due to plasma induced disproportionation reaction:



or due to oxidation by ·OH radical originating from the dissociation of water vapor:



We assume that the spontaneous isotope exchange between H<sub>2</sub><sup>18</sup>O and C<sup>16</sup>O is negligible due to inert N<sub>2</sub> and C<sup>16</sup>O gases in the sample (CO<sub>2</sub> concentration has reached only 300 ppm at the end of the experiment). Based on the slope of the C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> concentration increment (disproportionation product, equation (3.1.1.a)) and the same slope in case if C<sup>16,18</sup>O<sub>2</sub> (oxidation product, equation (3.1.1.c)) can be stated that in the plasma disproportionation reaction is 1.56 x faster than oxidation. In addition, it has been demonstrated also abiotic synthesis of glycine<sup>33</sup> in such a mixture of CO<sub>2</sub>/CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in the previous work. This experimental result has been later confirmed by chemical simulations of Goldman et al.<sup>34</sup> As formamide decomposition products it has been identified HCN, CH<sub>3</sub>OH, CO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>OH, NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and the plasma molecular dynamics has been simulated by a kinetic model as a shock wave thermolysis at 4500 K in a time duration 1.86 microseconds. Composition of the mixture predicted by the model has been in agreement with the experimental results. This fact indicates that the chemistry of laser plasma can be approximated by the high-temperature thermolysis model. In this and subsequent unpublished study we confirm that the ratios between the theoretically predicted dissociation constants and our results are in agreement with the work Nguyen et al.<sup>35</sup> as well as the predicted activation energies.

### **4.3. The research of isotopic and catalytic properties of titania**

In terms of organic or even biomolecules formation it can play an important role the catalytic effect of some substances (clays, metallic minerals, metal oxides). Especially in the case of TiO<sub>2</sub>, the research is focused on industrial applications such as water purification<sup>36</sup>, production and self-cleaning or antibacterial surfaces<sup>37</sup> or air cleaners<sup>38</sup>. An important property of TiO<sub>2</sub> is not only photoinduced decomposition of molecules, but also the ability to catalyze the formation of organic compounds from simple gases. Crystal lattice of TiO<sub>2</sub> has an interesting property, because it is able to bind a wide range molecules, which can be photochemically transformed, moreover the oxygen atoms in the lattice exhibit spontaneous mobility enabling isotope exchange between gaseous and solid Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>.

Research of Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> properties is primarily focused on the isotope exchange between molecules of this solid material and gaseous C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, C<sup>16</sup>O and HC<sup>16</sup>O<sup>16</sup>OH. Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> has been synthesized by a hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> by water H<sub>2</sub><sup>18</sup>O and then using Raman spectroscopy it has been proofed that the calcination at different temperatures leads to three types of crystalline forms of Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>: Anatase at temperatures of 200 °C (sample A200) and 450 °C (sample A450), rutile at 1000 °C (sample R1000). Interaction of these crystal forms with the gas phase was subsequently studied using high resolution Fourier transform spectroscopy.

Mobility of oxygen atoms in the crystal lattice of TiO<sub>2</sub> has been demonstrated by a spontaneous isotope exchange with CO<sub>2</sub>. It turned out that CO<sub>2</sub> with natural isotopic composition is very quickly enriched by C<sup>18,18</sup>O<sub>2</sub> (up to 10<sup>4</sup> x) within a few tens of minutes of contact with a solid Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and the equilibrium is reached within hours (2.9% C<sup>16,18</sup>O<sub>2</sub>, and 37.7% C<sup>18,18</sup>O<sub>2</sub>). Exchange mechanism can be described by entering one of the <sup>16</sup>O oxygen atoms of the C<sup>16,16</sup>O<sub>2</sub> molecule to vacancy in the crystal lattice of Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. The atom in the vacancy remains and CO<sub>2</sub> fragment is instead linked to a neighboring <sup>18</sup>O atom in the structure of Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. The result is a molecule C<sup>16,18</sup>O<sub>2</sub> which undergoes the same process again to form the final product C<sup>18,18</sup>O<sub>2</sub>.

During irradiation of uncalcinated sample (A200) in the presence of CO<sub>2</sub>, in addition to isotope exchange it has been also observed the formation of methane and acetylene. Study of photocatalytic production of methane on the surface of metal oxides (TiO<sub>2</sub>, etc.) is interesting for us today in terms of explanation of origin of methane on Saturn's moon Titan<sup>39</sup> and in atmosphere of Mars.<sup>40</sup> In case of Titan methane could has been produced photochemically



during the formation of the moon in the case of Mars this could happen up now due to photoactive minerals reaction with CO<sub>2</sub> and water.<sup>41,42</sup> In the case of Mars, this argument supports seasonal fluctuations in the concentration of methane in the atmosphere, the concentration increases during the Mars summer.<sup>43</sup>

The mechanism of isotope exchange and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> have been then studied using formic acid. Measurement of the isotopic composition of the vapor phase using high resolution spectrometry showed that there is no exchange of <sup>18</sup>O oxygen between formic acid and titanium dioxide, moreover the formic acid also blocks active sites on the surface and the exchange between C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> and Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> is prevented. However, if the surface of Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> is irradiated by UV radiation (UV lamp and XeCl laser), a decomposition of HC<sup>16</sup>O<sup>16</sup>OH takes place, C<sup>16</sup>O and C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> are formed and active sites are restored. C<sup>16,18</sup>O<sub>2</sub> and C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, are decomposed to trace amounts of C<sup>18</sup>O.

## 5. Conclusions

The presented thesis consists of a set of research studies focused on the processes in which species having a limited lifetime are generated. The study concerns the dynamics of simple molecular fragments (radicals, ions) and the unstable molecules in the interstellar clouds, the stars and their atmospheres, comets and reactions of these compounds to simple organic molecules, biomolecules and their precursors. The influence of substances with a catalytic effect (TiO<sub>2</sub>) is also discussed.

It has been studied the dynamics of unstable species in the glow discharge of methane and selected precursors of HNC/HCN and CN radicals, which are important species in space and interstellar chemistry and they are considered to be precursors of biomolecules. In laser spark it has been studied formamide decomposition. This molecule is expected to be a precursor of nucleic bases and amino acids. In connection with the use of isotopically labeled compounds and TiO<sub>2</sub> as a catalyst the photochemical properties of this material and isotopic exchange with the gas phase have been studied.

## 6. Použitá literatura/References

- 1 Databáze dostupná on-line z URL: <[http://www.astrochymist.org/astrochymist\\_mole.html](http://www.astrochymist.org/astrochymist_mole.html)>, staženo 28.2.2012.
- 2 Databáze NIST dostupná on-line z URL: <<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>>, staženo 23.3.2012.
- 3 Moudens, A.; Georges, R.; Benidar, A.; Amyay, B.; Herman, M.; Fayt, A.; Plez, B. *J. Quant. Rad. Transf.* **112**, 540 – 549 (2011).
- 4 Vinatier, S.; Bézard, B.; Coustenis, A. a kol. *Icarus* **188**, 120 – 138 (2007).
- 5 Seager, S.; Deming, D.; Blandford, R.; Faber, S. M.; Van Dishoeck, E.; Kormendy, J. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **45**, 631 – 672 (2010).
- 6 Pendeleton, Y. J.; Allamandola, L. J. *Astrophys. J. Suppl.* **138**, 75 – 98 (2002).
- 7 Kwok, S. *Astrophys. Space Sci.* **319**, 5 – 21 (2009).
- 8 Balucani, N. *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 2304 – 2335 (2009).
- 9 Podlech, J. *Cell. Mol. Life. Sci.* **58**, 44 – 60 (2001).
- 10 Orgel, L. E. *Critical Rev. in Biochemistry and Molec. Biol.* **39**, 99 – 123 (2004).
- 11 Kawaguchi, K.; Baskakov, O.; Hosaki, Y.; Hama, Y.; Kugimiya, C. *Chem. Phys. Lett.* **3–4**, 293–298 (2003).
- 12 Kawaguchi, K.; Hama, Y.; Nishida, S. *J. Mol. Spec.* **232**, 1–13 (2005).
- 13 Civiš, S.; Kubát, P.; Nishida, S.; Kawaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **418**, 448–453 (2006).
- 14 Civiš, S.; Uhlíková–Šedivcová, T.; Kubelík, P.; Kawaguchi, K. *J. Mol. Spec.* **250**, 20–26 (2008).
- 15 Kubelík, P. dizertační práce, PřF UK, Praha 2012.
- 16 Perry, J. J.; Kim, Y. H.; Fox, J. L.; Porter, H. S. *J. Geophys. Res.* **104**, 16541–16565 (1999).
- 17 Wu, Y. J.; Wu, C.Y.R.; Chou, S. L.; Lin, M.Y.; Lu, H.C.; Lo, J.I.; Cheng, B.M. *Astrophys. J.* **746**, art. no. 175 (2012).
- 18 Zahnle, K.; Schaefer, L.; Fegley, B. *Cold. Spring. Harb. Perspect. Biol.* **2**:a004895 (2010).
- 19 Fray, N.; Bénilan, Y.; Cottin, H.; Gazeau, M.-C.; Crovisier, J. *Planet. Space Sci.* **53**, 1243–1262 (2005).
- 20 Nyman, L., A.; Olofsson, H.; Johansson, L. E. B.; Carstrom, U.; Wolstencroft, R. *Astron. Astrophys.* **1**, 377 (1993).
- 21 Lellouch, E.; Romani, P. N.; Rosenqvist, J. *Icarus* **108**, 112 (1994).
- 22 Nagai, M.; Hori, M.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **3A**, 1176–1180 (2007)
- 23 Kim, J. H.; Chung, K. H.; Yoo, Y. S. *J. Korean. Pyhs. Soc.* **47**, 249 (2005).
- 24 Rodgers, S. D.; Charnley, S. B. *Astrophys. J.* **501**, L227 (1998).
- 25 Cottin, H.; Gazeau, M. C.; Raulin, F. *Planet. Space Sci.* **47**, 1141–1162 (1999).
- 26 Schaeffer, L.; Fegley, B. *Astrophys. J.* **618**, 1079–1085 (2005).
- 27 Barks, H. L.; Buckley, R.; Grieves, G. A.; Di Mauro, E.; Hud, N.; Orlando, T. M. *ChemBioChem* **2010**, **11**, 1240.
- 28 Saladino, R.; Crestini, C.; Ciciriello, F.; Di Mauro, E.; Costanzo, G. *J. Biol. Chem.* **281**, 5790 (2006).
- 29 Saladino, R.; Crestini, C.; Costanzo, G.; DiMauro, E. *Top. Curr. Chem.* **259**, 29, (2005).
- 30 Saladino, R.; Ciambecchini, U.; Crestini, C.; Costanzo, G.; Negri, R.; Di Mauro, E. *ChemBioChem* **4**, 514 (2003).
- 31 Bada, J. L. *Earth and Planetary Science Letters* **2004**, 226, 1.
- 32 Miyakawa, S.; Cleaves, H. J.; Miller, S. L. *Origin of Life Evolut. Biosphere* **2002**, **32**, 195.
- 33 Civis, S.; Juha, L.; Babankova, D; Cvacka, J.; Frank, O.; Jehlicka, J.; Kralikova, B.; Krasa, J.; Kubat, P.; Muck, A.; Pfeifer, M.; Skala, J.; Ullschmied, J. *Chem. Phys. Lett.* **386**, 169 (2004).
- 34 Goldman, N.; Reed, E. J.; Fried, L. E.; Kuo, I. F. W.; Maiti, A. *Nature Chem.* **2**, 949–954 (2010).
- 35 Nguyen, V. S.; Abbott, H. L.; Dawley, M. M.; Orlando, T. M.; Leszczynski, J.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **115**, 841 (2011).
- 36 Frank, S.N.; Bard, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303 (1977).
- 37 Batzill, M. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3275–3286 (2011).
- 38 Fujishima, A.; Zhang, X. C. *R. Chimie* **9**, 750–760 (2006).
- 39 Tobie, G.; Choukroun, M.; Grasset, O.; Le Mouélic, S.; Lunine, J. I.; Sotin, C.; Bourgeois, O.; Gautier, D.; Hirtzig, M.; Lebonnois, S.; Le Corre, L. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **1889**, 617–631 (2009).
- 40 ten Kate, I. L. *Astrobiology* **10**, 589–603 (2010).
- 41 Quinn, R. C.; Zent, A. P. *Orig. Life Evol. Biosph.* **29**, 59–72 (1999).
- 42 Pang, K.; Ajello, J. M. *Icarus* **30**, 63–74 (1977).
- 43 Mumma, M.J.; Villanueva, G.L.; Novak, R.E.; Hewagama, T.; Bonev, B.P.; DiSanti, M.A.; Mandell, A.M.; Smith, M.D. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science* **323**, 1041–1045 (2009).

# Životopis

## RNDr. Martin Ferus

Narozen: 11. července 1983

### Vzdělání a kvalifikace:

**Základní vzdělání:** Základní škola (1990-1999)  
ZŠ Sokolovská, Liberec

**Střední škola:** Gymnázium (1999-2003)  
Gymnázium Frýdlant, Frýdlant v Čechách

**Vysoká škola:** Univerzita (2003-2012)  
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Bakalářský studijní program Chemie životního prostředí (2003-2006)  
akademický titul Bc.  
Magisterský studijní program Chemie životního prostředí (2006-2008)  
akademický titul Mgr.  
Rigorózní práce v oboru Chemie životního prostředí (2009)  
akademický titul RNDr.  
Jazyková zkouška z anglického jazyka (2012)  
certifikát PET

### Praxe:

2005-dosud Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AVČR, v. v. i.  
částečný úvazek, Oddělení chemické fyziky.

2006-dosud Fyzikální ústav AVČR, v. v. i.  
částečný úvazek, Oddělení radiační a chemické fyziky

### Předmět výzkumu:

Chemie plazmatu, astrochemie, vysoce rozlišená spektrometrie.

### Zahraniční pobyty:

- 2009 Bergische Universität Wuppertal, SRN, spektroskopie nestabilních částic
- 2010 Synchrotron Soleil, Francie, spektroskopie supersonické expanze vodních klastrů
- 2008 a 2010 University Okayama, Japonsko, časově rozlišená spektrometrie
- 2011 Université de Rennes, Francie, spektroskopie uhlovodíků za vysokých teplot

### Výzkumné aktivity:

Projekty (jako výzkumný pracovník):

Může laserové plazma vytvářet chirální molekuly? (GA AS CR, No. IAAX00100903), Chemie velkých laserových jisker (GA CR, No. 203/03/1278), Fourierská spektroskopie polovodičových laserů (GA AS CR, A400400705), Teoretické a experimentální studie v prebiotické chemii nukleových kyselin (GA CR, P208/10/2302).

Přednášky (jako VŠ učitel):

Univerzita Karlova v Praze, od roku 2010, přednáška *Astrochemie* (MC240P50).

### Bibliography:

Works cited WOS: 16; Sum of the Times Cited: 25; H index: 3

# Curriculum vitae

**RNDr. Martin Ferus**

Born: 11<sup>th</sup> of July, 1983

## Education and qualification degrees:

**Undergraduate studies:** Elementary school (September 1990)

(1995, June: graduate from the elementary school)

Secondary school, 1995-1999

(1999, June: graduate from secondary school)

**High school education:** Gymnasium (High school), Frýdlant v Čechách, Czech Republic, 1999-2003

(2003, May: graduation)

**Graduate Studies:** Charles University, Prague Czech Republic 2003-2006

Diploma Thesis in Environmental Chemistry 2008, Prague, Czech Rep.

Doctorate Viva Voce Thesis in Environmental Chemistry 2009, Prague, Czech Rep.

## Positions:

2005 - : J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i. – researcher, student

## Research Interests:

Research on the plasma chemistry, astrochemistry, high resolution spectroscopy.

## Invitation abroad:

- 2009 Bergische Universität Wuppertal, Germany, spectroscopy of unstable radicals
- 2010 Synchrotron Soleil, France, spectroscopy, supersonic expansion, formation of water clusters
- 2008 and 2010 University Okayama, Japan, time resolved measurement of discharges
- 2011 University Rennes, France, spectroscopy of heated hydrocarbons.

## Research Activities:

Projects (as a researcher):

Can laser plasmas produce chiral molecules? (GA AS CR, No. IAAX00100903)

Chemistry of large laser sparks (GA CR, No. 203/03/1278), Fourier transform semiconductor laser

spectroscopy (GA AS CR, A400400705), Theoretical and Experimental Studies Related to the Prebiotic

Chemistry of Nucleic Acids (GA CR, P208/10/2302).

Lectures (as a teacher):

Charles University Prague, since 2010: teacher, regular lectures of *Astrochemistry* (MC240P50).

## Bibliography:

Works cited WOS: 16; Sum of the Times Cited: 25; H index: 3

## Seznam publikací / Selected publications

### A. Články v recenzovaných časopisech/Scientific papers

**Celkem/in total: 15**

1. A study of PET degradation products using high resolution FTIR spectroscopy and gas chromatography

Sovová K, Ferus M, Matulková I, Španěl P, Dryahina K, Dvořák O, Civiš S  
*Molecular Physics* 106, 1205 (2008).

2. Formaldehyd v životním prostředí – stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce

Ferus M, Cihelka J, Civiš S  
*Chemické listy* 102, 417 (2008).

3. Vysoce rozlišená spektrometrie s Fourierovou transformací a její laboratorní aplikace

Ferus M, Civiš S  
*Československý časopis pro fyziku* 57, 127 (2008).

4. Dispersion of light and heavy pollutants in urban scale models: CO<sub>2</sub> laser photoacoustic studies

Střížík M, Kubát P, Civiš S, Grigorová E, Janečková R, Zavila O, Nevrlý V, Herecová L, Bailleux S, Horká V, Ferus M, Skřínský J, Kozubková M, Drábková S, Jaňour Z  
*Applied Spectroscopy* 63, 430 (2009).

5. Investigation of laser-plasma chemistry in CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture using <sup>18</sup>O labeled water

Ferus M, Matulková I, Juha L, Civiš S  
*Chemical Physics Letters* 472 (1-3), 14 (2009).

6. HNC/HCN ratio in Acetonitrile, Formamide and BrCN discharge

Ferus M, Kubelík P, Kawaguchi K, Dryahina K, Španěl P, Civiš S  
*Journal of Physical Chemistry A* 115 (10), 1885 (2011).

7. Time-resolved Fourier transform emission spectroscopy of CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>3</sub> in a pulsed electrical discharge

Ferus M, Civiš S, Kubelík P, Nevrlý V, Bítala P, Grigorová E, Střížík M, Kubát P, Zelinger Z  
*Plasma Chemistry and Plasma Processes* 3 (31), 417 (2011).

8. Spektroskopie cigaretového kouře

Pazdera V, Fousek M, Ferus M, Dryahina K, Španěl P, Shestivska V, Civiš S  
*Československý časopis pro fyziku* 2, 67 (2011).

9. Oxygen-isotope labeled titania: Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>

Kavan L, Zúkalová M, Ferus M, Kürti J, Koltai J, Civiš S  
*Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 11583 (2011).

10. Oxygen-isotope exchange between CO<sub>2</sub> and solid Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>

Civiš S, Ferus M, Kubát P, Zúkalová M, Kavan L  
*Journal of Physical Chemistry C* 115, 11156 (2011).

11. Laser Spark Formamide Decomposition Studied by FT-IR Spectroscopy  
Ferus M, Kubelík P, Civiš S  
*Journal of Physical Chemistry A* 115, 12132 (2011).

12. Time-Resolved Fourier Transform Emission Spectroscopy of He/CH<sub>4</sub> in a Positive Column Discharge  
Civiš S, Kubelík P, Ferus M  
*Journal of Physical Chemistry A* 116, 3137 (2012).

13. Laser ablation of CsI: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of atomic cesium in the 800–8000 cm<sup>-1</sup> range  
Civiš S, Ferus M, Kubelík P, Jelínek P, Chernov V E, Knyazev M Yu.  
*Journal of Optical Society of America B* 5 (29), 1–8 (2012) .

14. Potassium spectra in the 700–7000 cm<sup>-1</sup> domain: transitions involving f-, g-, and h-states  
Civiš S, Ferus M, Kubelík P, Jelínek P, Chernov V. E.  
*Astronomy & Astrophysics*, v tisku., č. 18867–12 (2012).

15. Photochemistry and gas phase FTIR spectroscopy of formic acid interaction with anatase Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub> nanoparticles.  
Civiš S, Ferus M, Zúkalová M, Kubát P, Kavan L  
*Journal of Physical Chemistry C*, v tisku (DOI: 10.1021/jp303011a), (2012).

## **B. Publikace ve sbornících vědeckých konferencí/Posters and abstracts**

### **Celkem/in total: 23**

Civiš S, Ferus M, Kubelík P  
High resolution FTIR spectroscopy of car exhaust gases  
The 19<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague 2006.  
H27, str. 157

Civiš S, Ferus M, Kubelík P  
High resolution FTIR spectroscopy of cigarette smoke  
The 19<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague 2006.  
H28, str. 158

Sovová K, Ferus M, Civiš S  
Characterization of PET degradation products using high resolved Fourier transform spectroscopy and gas chromatography  
20<sup>th</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon 2007.  
D16, str. 111.

Civiš S, Ferus M, Kubelík P, Cihelka J, Kamas M, Juha L  
High-power laser-plasma chemistry in planetary atmospheres  
20<sup>th</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon 2007.  
D19, str. 114.

Civiš S, Ferus M

Time-resolved Fourier transform emission spectroscopy of He/CH<sub>4</sub> pulsed discharge

20<sup>th</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon 2007.

F7, str. 243.

Civiš S, Ferus M

Time-resolved Fourier transform emission spectroscopy of He/CH<sub>4</sub> pulsed discharge

20<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague 2008.

D6, str. 50.

Kaprálová P R, Ferus M, Matulková I, Civiš S

The <sup>18</sup>O isotope exchange rate in a gaseous mixture of water and carbon dioxide

20<sup>th</sup> International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague 2008.

F49, str. 165.

Civiš S, Civiš M, Rašín R, Kamas M, Dryahina K, Španěl P, Juha L, Ferus M

Spectroscopic investigations of high-power laser sparks in gas mixtures containing methane: a laboratory model of energetic events in strongly reduced planetary atmospheres

XV International Conference on the Origin of Life, Florence 2008.

P-1-8, str. 50.

Cihelka J, Matulková I, Sovová K, Kamas M, Kubelík P, Ferus M, Juha L, Civiš S

Optical Emission Spectroscopy of High-Power Laser-Induced Dielectric Breakdown in Molecular Gases and Their Mixtures: Investigating Early Stages of Plasma Chemical Action in Planetary Atmospheres

XV International Conference on the Origin of Life, Florence 2008.

P-2-9, str. 63.

Ferus M, Kubelík P, Juha L, Civiš S

Investigation of laser plasma chemistry in CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using <sup>18</sup>O labeled water

XV International Conference on the Origin of Life, Florence 2008.

P-2-31, str. 85.

Ferus M, Kubelík P, Civiš S, Grigorová E, Zelinger Z, Kawaguchi K

Formation and decay of HNC/HCN in a positive column discharge

21<sup>st</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Stabia 2009.

F27, str. 171

Ferus M, Matulková I, Civiš S, Kaprálová P R,

Spontaneous and laser induced <sup>18,16</sup>O isotope exchange in C<sup>16</sup>O/C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O mixtures

21<sup>st</sup> Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Stabia 2009.

F20, str. 163

Civiš S, Ferus M, Zúkalová M, Kavan L

Spontaneous oxygen isotope exchange between carbon dioxide and solid Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>

21<sup>st</sup> International conference on High resolution molecular spectroscopy, Poznań 2010.

B21, str. 49

Ferus M, Kubelík P, Civiš S, Kawaguchi K

Formation and decay of HNC/HCN in a positive column discharge

21<sup>st</sup> International conference on High resolution molecular spectroscopy, Poznań 2010.

F17, str. 97

Kočvarová P, Kozubková M, Bojko M, Nevrlý V, Zelinger Z, Ferus M, Kubát P, Civiš S, Strižík M  
CFD modelling in investigation of cleaner combustion processes

Detailed chemical models for cleaner combustion, Nancy 2010.

str. 127

Kubelík P, Civiš S, Ferus M

The formation and chemistry of Reactive species produced in a formamide pulse discharge: a study of the possible precursors of biomolecules

ISSOL and bioastronomy joint international conference, Montpellier 2011.

P6-103, str. 75.

Ferus M, Civiš S, Kubelík P

The dissociation of formamide and simple molecular fragments as the origin of life

ISSOL and bioastronomy joint international conference, Montpellier 2011.

P6-104, str. 75.

Civiš S, Ferus M, Pracna P, Votava O, Urban J

Vibration-rotation spectroscopy of the methyl group vibrations in methyl isocyanide (H<sub>3</sub>CNC)

22<sup>nd</sup> Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Dijon 2011.

N15, str. 318

Ferus M, Kubelík P, Civiš S

The FT-IR study of the formamide dissociation and simple molecular fragments as the origin of biomolecules

22<sup>nd</sup> Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Dijon 2011.

O2, str. 348

Kubelík P, Ferus M, Civiš S

Spectroscopical study of reactive plasma produced in formamide pulse discharge: Study of possible precursors of biomolecules

22<sup>nd</sup> Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Dijon 2011.

Q28, str. 434

Janečková R, Ferus M, Suchánek J, Skřínský J, Nevrlý V, Bitala P, Grigorová E, Kubát P, Civiš S, Zelinger Z

Infrared Spectroscopy of free radicals and molecular ions as intermediates of combustion with impact on the environment

5. medzinárodná vedecká konferencia Bezpečné Slovensko a Európska únia, Košice, Slovenská republika, 10. - 11. listopad 2011.