

Bakalářská práce

Vznik organických molekul iniciovaný procesy o vysoké hustotě energie v methanových atmosférách

Michal Kamas

Školitel: Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.



Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

Akademie věd České republiky, v.v.i.

Praha 2007

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pod vedením Doc. RNDr. S. Civiše, CSc. pracoval samostatně a veškerou použitou literaturu jsem řádně citoval.

V Praze 13.8. 2007

Michal Kamas

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Michal Kamas', written in a cursive style.

Poděkování

Rád bych poděkoval Doc. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. za pomoc, rady a za skvělé odborné vedení při vypracování této bakalářské práce. Současně bych chtěl poděkovat kolegům z laboratoře FTIR spektroskopie Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i. za pomoc a čas, který mi věnovali. Pracovníkům Badatelského centra PALS děkuji za poskytnutí laserového svazku a dalších nezbytností pro experimenty s velkými laserovými jiskrami. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za podporu, pochopení a trpělivost.

OBSAH

1	Úvod	5
2	Instrumentace	7
2.1	PALS	7
2.2	Vakuová linka	8
2.3	Velká skleněná kyveta	9
2.3.1	Čistění kyvety	9
2.3.2	Plnění kyvety	10
2.4	Spektrometr s ICCD detektorem	11
3	Vlastní experiment	13
3.1	Vymražení vzorku	14
4	Výsledky a diskuze	15
4.1	Optická emisní spektroskopie LIDB plazmatu	15
4.1.1	Methan	15
4.1.2	Směs N ₂ -D ₂ O	18
4.1.3	Směs CH ₄ -N ₂ -D ₂ O	20
4.2	Infračervená absorpční spektroskopie s Fourierovou transformací	25
4.2.1	Acetylen	28
4.2.2	Kyanovodík	30
4.3	Plynová chromatografie	31
4.4	SIFT-MS	34
5	Závěr	36
	Seznam symbolů a zkratk	39
6	Použitá literatura	40

1 Úvod

Prvním krokem v chemické evoluci vedoucí ke vzniku života musela být syntéza bioorganických sloučenin z malých anorganických molekul v rané planetární atmosféře. Procesy vedoucí ke vzniku organických látek z malých anorganických molekul jsou v laboratoři studovány tak, že se příslušné směsi plynů vystaví působení ionizujícího záření, fotonům ultrafialového záření, plazmatu elektrických či optických výbojů, nebo jiným vysoce energetickým dějům. V těchto experimentech představuje směs plynů prebiotickou planetární atmosféru a výše zmíněné energetické procesy mají navodit podmínky charakteristické pro působení kosmického záření, fotonové emise mladých hvězd, atmosférických elektrických výbojů (blesků), dopadu velmi rychlého mimozemského tělesa a jiných přírodních dějů o vysoké hustotě energie. Hlavním cílem těchto experimentů je prokázat za daných podmínek vznik základních stavebních látek živých organismů, jako jsou aminokyseliny, sacharidy, lipidy a báze nukleových kyselin [1].

Prvním pokusem simulujícím procesy vzniku bioorganických sloučenin z malých anorganických molekul byl Millerův experiment. V roce 1952 Stanley L. Miller vystavil směs methanu, amoniaku, vodíku a vodní páry jiskrovému elektrickému výboji. Po několika dnech našel v reakční směsi některé proteinogenní aminokyseliny [2] a řadu dalších organických sloučenin. Později se ukázalo, že množství a složení reakčních produktů závisí hlavně na složení reakční směsi.

Změna geochemického modelu rané zemské atmosféry se odrazila i ve složení později zkoumaných směsí. V současnosti se intenzivně zkoumají hlavně tři typy směsí, které svým složením napodobují různá prostředí: rané neutrální či mírně redukční zemské atmosféry ($\text{CO}/\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$), atmosféra Saturnova měsíce Titanu ($\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$) a přechodné atmosféry vytvářené při dopadu komet ($\text{CO-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$) [1].

Tyto směsi jsou předmětem laboratorních simulací průběhu a následků různých energetických dějů v atmosféře - například experimenty s elektrickým výbojem pro simulaci blesku, pokusy s tepelnou energií simulující sopečnou činnost, pokusy simulující kosmické záření, experimenty využívající UV záření nahrazující sluneční záření dopadající na prebiotickou Zemi [3] nebo experimenty s laserovými jiskrami, které mají napodobit dopady mimozemských těles a účinky blesků.

Modely atmosfér obsahujících methan jako hlavní redukční složku jsou studovány nejen v souvislosti s Titanem, ale také jako možná alternativa vývoje prebiotické atmosféry Země [4]. Methan se také vyskytuje v kometách, zde je ovšem jeho zastoupení velmi malé a nehraje zde proto významnější roli [5].

V námi provedeném experimentu byla směs $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ ozařována na zařízení PALS (Prague Asterix Laser System), tento jódový fotodisociační laserový systém poskytuje jednotlivé subnanosekundové impulzy o energii až 1 kJ. Využití výkonového laseru nám umožňuje simulovat dopad mimozemského tělesa věrněji, než je tomu při použití repetičních laserů, se kterými se tyto experimenty prováděli dříve.

Při fokusování laserového záření v plynném prostředí dochází v určitém místě k dielektrickému průrazu plynu (laser-induced dielectric breakdown – LIDB), čímž se vytváří oblak relativně horkého plazmatu [6]. Tyto laserové jiskry jsou dobře prostorově a časově ohraničeny (obr. 1).



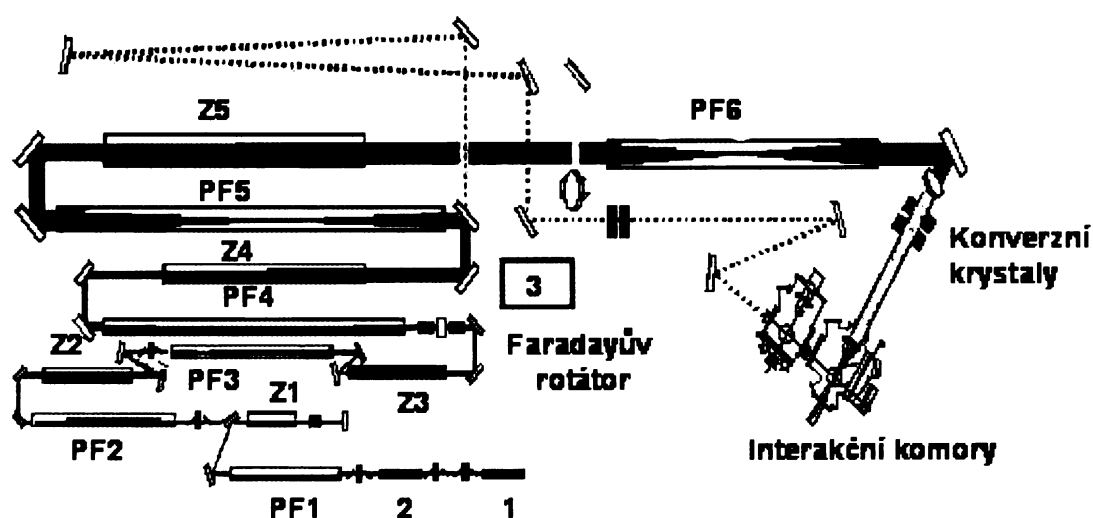
Obr. 1: Laserová jiskra vytvořená fokusací svazku PALS ve skleněné kyvetě [7].

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo zjistit, zda lze v redukční směsi anorganických plynů (CH_4 , N_2 , D_2O) generovat pomocí velkých laserových jisker jednoduché organické molekuly.

2 Instrumentace

2.1 PALS

Cílem této práce je využít vysoce energetické pulzy PALS (Prague Asterix Laser System) - obr. 2. PALS je výkonový jódový laser, jeho základní vlnová délka je 1315 nm. Toto blízké infračervené (NIR – near infrared) záření je však pomocí nelineárních krystalů možno konvertovat na druhou (658 nm, červenou), třetí (438 nm, modrou) resp. čtvrtou (329 nm, ultrafialovou) harmonickou frekvenci. Ve stávající konfiguraci a na základní vlnové délce 1315 nm laser poskytuje pulzy o energii až 1 kJ. Vzhledem k velmi krátké délce laserového pulzu (cca 450 ps) dosahuje špičkový pulzní výkon laseru až 3 TW. Laser je schopen dodat jeden takovýto impulz jednou za půl hodiny. Výstupní svazek je prostorově homogenní a stabilní ve všech základních parametrech.



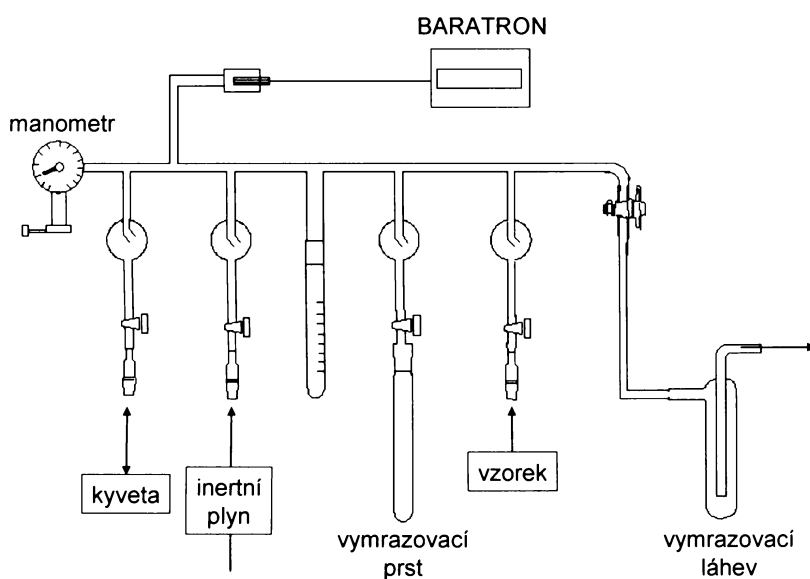
Obr. 2: Schéma PALS, 1-řídící oscilátor, 2- předzesilovač, 3- Faradayova klec a skleněná kyveta, PF1-6- prostorové filtry, Z1-5- zesilovače[6].

Optická dráha laseru je dlouhá přibližně 160 m. Po její délce se průměr laserového svazku zvětší desetkrát a jeho energie se zvýší stotisíckrát. Fotodisociací se z mateřské molekuly *isopropyljodidu* C_3F_7I uvolní jódový atom. Fotodisociaci alkyljodidu indukuje pulzní UV záření generované výbojkami. Elektronový obal jódového atomu, poskytovaného fotodisociační reakcí je excitován, čímž je automaticky

zformována inverze populace vzhledem k níže ležícímu základnímu stavu. Tím jsou vytvořeny podmínky pro laserovou akci. K ní pak dochází mezi hladinami jemné struktury $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ základní konfigurace $5s^25p^5$ neutrálního atomu jódu [6].

2.3 Vakuová linka

K plnění kyvety na požadovaný tlak byla používána vakuová linka, jejíž schéma je na obr. 3. Tato linka je vyrobena ze skla, k jejímu uzavírání slouží vakuové kohouty. Tlak uvnitř linky je měřen pomocí mechanického manometru PREMA s rozsahem od 100 do 0 kPa a elektrického manometru typu Baratron s rozsahem od 1,8 kPa do 1,3 Pa [8]. Linka je evakuována pomocí rotační olejové pumpy EDWARDS 5 až do tlaku 10^{-1} Pa, ke které je připojena přes vymrazovací láhev, naplněnou kapalným dusíkem.

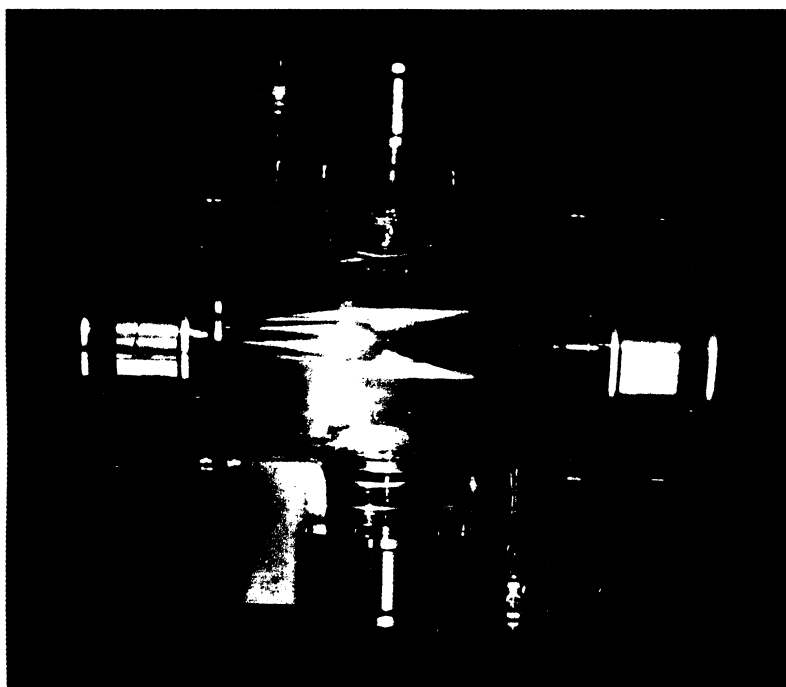


Obr. 3: Schéma vakuové linky[8].

Ostatní součásti jsou k vakuové lince připojovány hadicemi *Tygon* přes zábrusové nebo kovové spojky *Cajon*. Vakuová linka byla napojena na zdroj inertního plynu, v tomto případě dusíku, který byl odebírán z tlakové lahve.

2.2 Velká skleněná kyveta

Velkoobjemová kyveta (obr. 4), používaná při PALS experimentu je vyrobena ze skla a má tvar kříže, délka i šířka je 40 cm. Objem kyvety je 15 l. Kyveta byla opatřena dvěma okny o průměru 20 cm a síle 40 mm pro průchod laserového svazku. Druhá dvě menší o průměrech 10 cm a síle 15 mm slouží k diagnostice vznikajícího plazmatu. Tato okna jsou z křemenného skla, propouštějící $\lambda > 190$ nm. Okna jsou ke kyvetě připevněna nerezovými přírubami, přes tyto dvě větší příruby je kyveta připevněna k duralové desce. Kyveta je opatřena dvojicí vakuových kohoutů (ACE glass, USA), které umožňují její evakuaci a plnění.



Obr. 4: Velká skleněná kyveta.

2.2.1 Čištění kyvety

Před každým experimentem byla kyveta pečlivě vyčištěna. Podmínkou prováděných experimentů byla maximální snaha vyloučit znečištění vnitřního prostoru kyvety organickými látkami. Z těchto důvodů byl zvolen následující postup jejího čištění: vnitřní stěny byly nejprve důkladně opláchnuty proudem deionizované vody a poté bylo skleněné tělo kyvety vyhříváno ve sklářské peci při teplotě 460°C po dobu 3

až 4 hodin. Před experimentem byla kyveta přes noc evakuována rotační olejovou pumpou Edwards 5 připojenou k ní hadicí *Tygon*. Evakuace kyvety se prováděla přes dusíkem naplněnou vymrazovačku (zabránění vniknutí olejových par do kyvety). Kyveta byla takto vyčerpána na tlak 1,3 Pa.

Všechny ostatní skleněné používané díly k vyčerpání kyvety a jejímu plnění byly omyty deionizovanou vodou a poté byly zahřáty na 480°C ve sklářské peci. Nerezové součásti byly vyčištěny deionizovanou vodou a osušeny. Teflonové hadičky a plastové injekční stříkačky použité k nalévání vody byly pokaždé použity nové.

2.2.2 Plnění kyvety

Evakuovaná kyveta byla plněna pomocí čtyřsměrného skleněného kříže, na který byly připojeny kovovými redukci *Cajon* hadice *Tygon* od tlakových lahví s dusíkem a methanem, dále vakuová linka a vakuovým kohoutem samotná kyveta. Kyveta byla nejprve naplněna dusíkem na tlak 110 kPa, následně byl rychle vyšroubován volný kohout a za proudu plynu bylo na dno kyvety nalito 10 ml deuterované vody. Po uzavření kohoutu byl tlak v kyvetě snížen na 50 kPa a následně doplněn methan na atmosférický tlak.

Další vzorky byly připraveny buď prostým napuštěním kyvety methanem přes vakuovou linku na atmosférický tlak, nebo napuštěním kyvety dusíkem přes vakuovou linku na tlak 110 kPa. Pak byl rychle vyšroubován volný kohout a na dno kyvety bylo vpraveno 10 ml deuterované vody. Po uzavření kohoutu byl tlak v kyvetě upraven na atmosférický tlak.

2.4. Spektrometr s ICCD detektorem

Pro diagnostiku vznikajícího plazmatu ze směsi uvnitř kyvety byl použit UV-Vis spektrometr MS257 (Oriel, USA) s ICCD detektorem (iStar 720, Andor, USA) - obr.5.



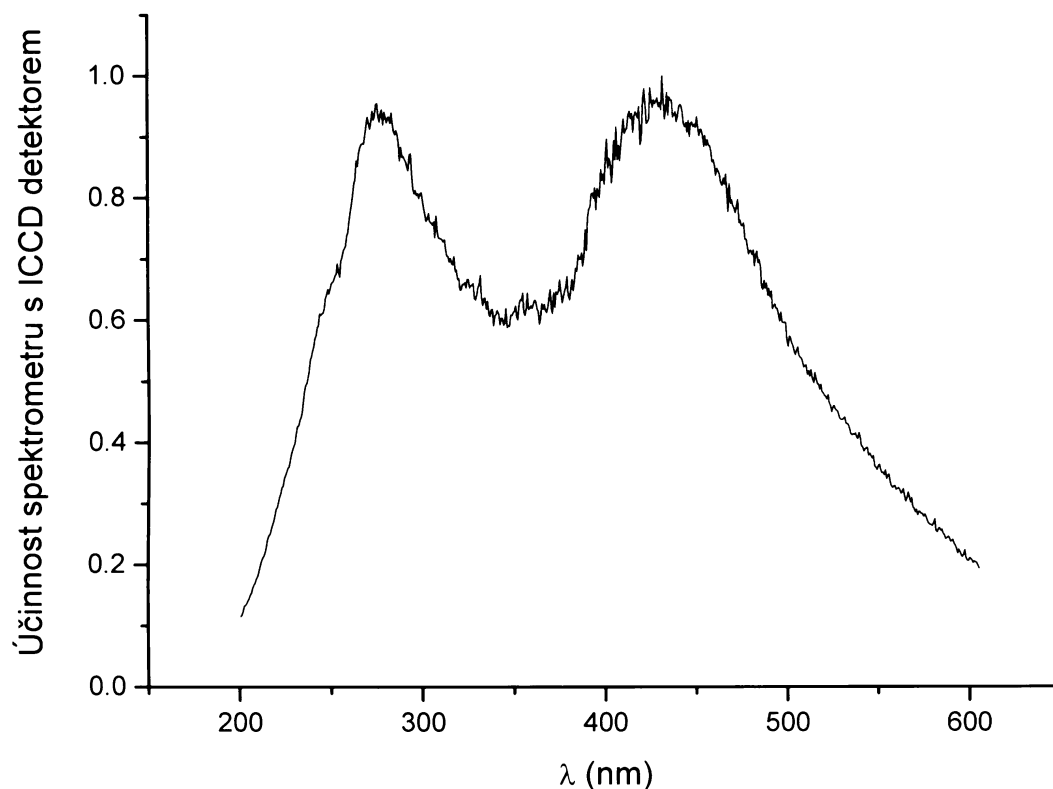
Obr. 5: Spektrometr s ICCD detektorem [6].

Tento přístroj umožňuje měření spekter v oblasti 190-1000 nm. Spektrometr byl vybaven dvěma různými difrakčními mřížkami, které bylo možno zaměňovat. První mřížka měla hustotu vrypů 150/mm a dala se s ní měřit emisní spektra v intervalu 400 nm. Druhá mřížka měla hustotu vrypů 1200/nm. Byla užívána k vysoce rozlišeným měřením ve spektrálním rozsahu 60 nm.

ICCD detektor je zařízení umožňující záznam emisního spektra v širokém spektrálním intervalu během jednoho laserového pulzu. Světlo vstupuje do spektrometru vstupní štěrbinou. Zde je disperzní mřížkou rozloženo na jednotlivé spektrální linie. Rozložené světlo je kolimováno do ICCD detektoru, kde dopadá na fotokatodu. Tam generuje fotoelektrony, které jsou následně vedeny na mikrokanálovou destičku (MCP – microchannel plate). Na mikrokanálové desce jsou kaskádově produkovány sekundární elektrony, čímž může být dosaženo celkového

zesílení až 10^4 . Elektrony jsou následně urychleny na fosforovou vrstvu, kde se jejich energie přemění na světlo, které je detekováno optickým CCD detektorem [6].

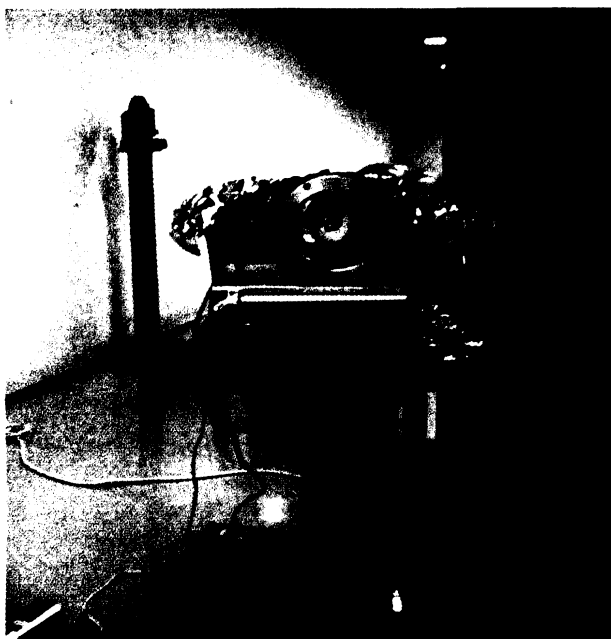
Spektrální účinnost spektrometru s ICCD detektorem byla stanovena pomocí dvou kalibračních spektrálních lamp, to umožnilo naměřená emisní spektra korigovat na účinnost spektrometru při dané centrální vlnové délce (obr. 6). Pro kalibraci oblasti 380-1000 nm byla použita křemeno-wolframová lampka 63358 (Oriel, USA), pro oblast 200-400 nm byla použita deuteriová lampka CJ 2238 (Oriel, USA). Spektrometr s ICCD detektorem byl frekvenčně nastaven spektrální kalibrační lampou Hg 6025 (Oriel, USA). Kalibrace se prováděla vždy, když byl otočením nebo výměnou disperzní mřížky zvolen nový měřící spektrální interval.



Obr. 6: Účinnost spektrometru s ICCD detektorem (mřížka 150/nm, centrální vlnová délka 400 nm) stanovená pomocí spektrálních kalibračních lamp.

3 Vlastní experiment

K experimentu byly použity pulzy o energii okolo 100 J, tyto pulzy byly odebírány již za čtvrtým zesilovačem PALS a proto musela být kyveta umístěna přímo v laserové hale, jak vidíme na obr. 7.



Obr. 7: Skleněná kyveta a Faradayova klec v laserové hale [6].

Laserový svazek byl fokusován přibližně do středu kyvety. Pro fokusaci byla použita plankonvexní čočka o průměru 16 cm a ohniskové vzdálenosti 25 cm. Energetické ztráty na čočce a na skleněném okně kyvety nepřekročily 15% [6]. Nastavení těchto prvků bylo provedeno pomocí trasovacího He-Ne laseru sledujícího optickou dráhu jodového laseru PALS.

Během experimentů byla kyveta zahřívána pomocí elektrického vyhřívacího pásu na teplotu 60°C, aby se zvýšila koncentrace par těžké vody. Při tom docházelo k zamlžení oken kyvety, proto bylo vstupní a diagnostické okno zahříváno horkovzdušnou pistolí.

Emisní záření bylo analyzováno v kolmém směru na paprsek laseru. Spektrometr s ICCD detektorem byl umístěn ve Faradayově kleci, kterou vidíme na obr. 2. Vstupní štěrbinu spektrometru byla nastavena přes otvor ve Faradayově kleci na diagnostické okno kyvety.

3.1 Vymražení vzorku

Po ukončení ozařování laserem byla velká skelněná kyveta připojena k vakuové lince a její obsah byl vymražen. Vymražení bylo provedeno ponořením vymrazovacího prstu vakuové linky do nádoby naplněné kapalným dusíkem. Ve vymrazovacím prstu se vzorek nechal zkapalnit. Poté byl vymrazovací prst uzavřen a vakuová linka byla vyčerpána. Po otevření vakuového kohoutu vymrazovacího prstu byl zkapalněný vzorek převeden do plynné fáze. Tam byl následně analyzován pomocí FTIR –spektroskopie s vysokým rozlišením, plynové chromatografie a hmotové spektroskopie (SIFT-MS).

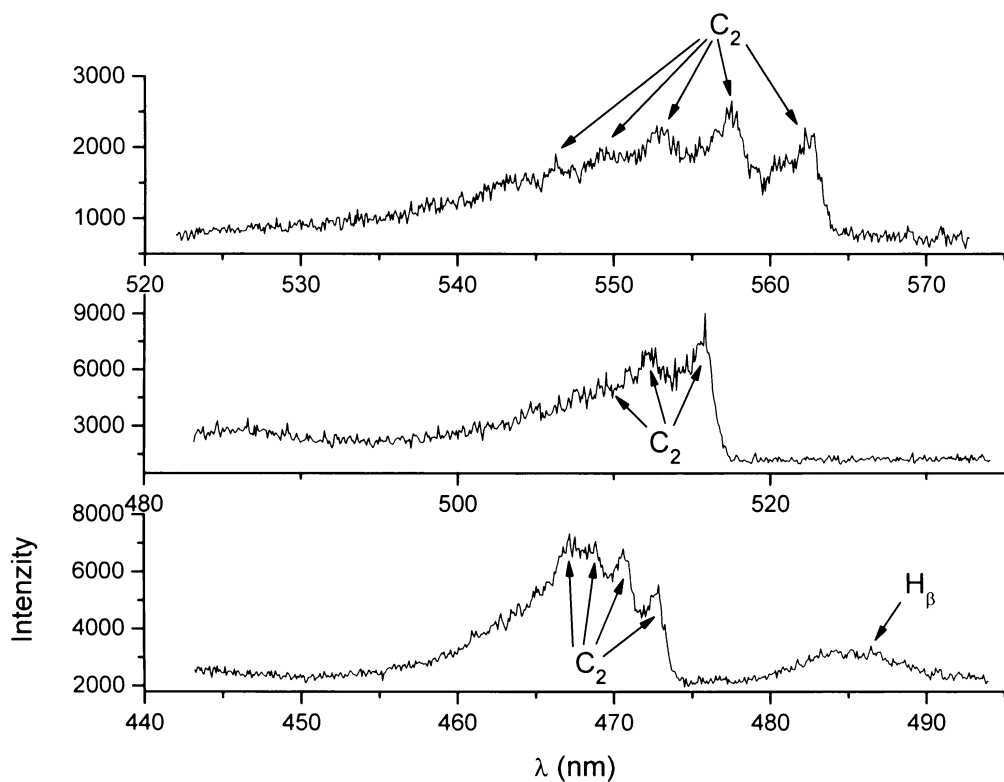
4 Výsledky a diskuze

4.1 Optická emisní spektroskopie LIDB plazmatu

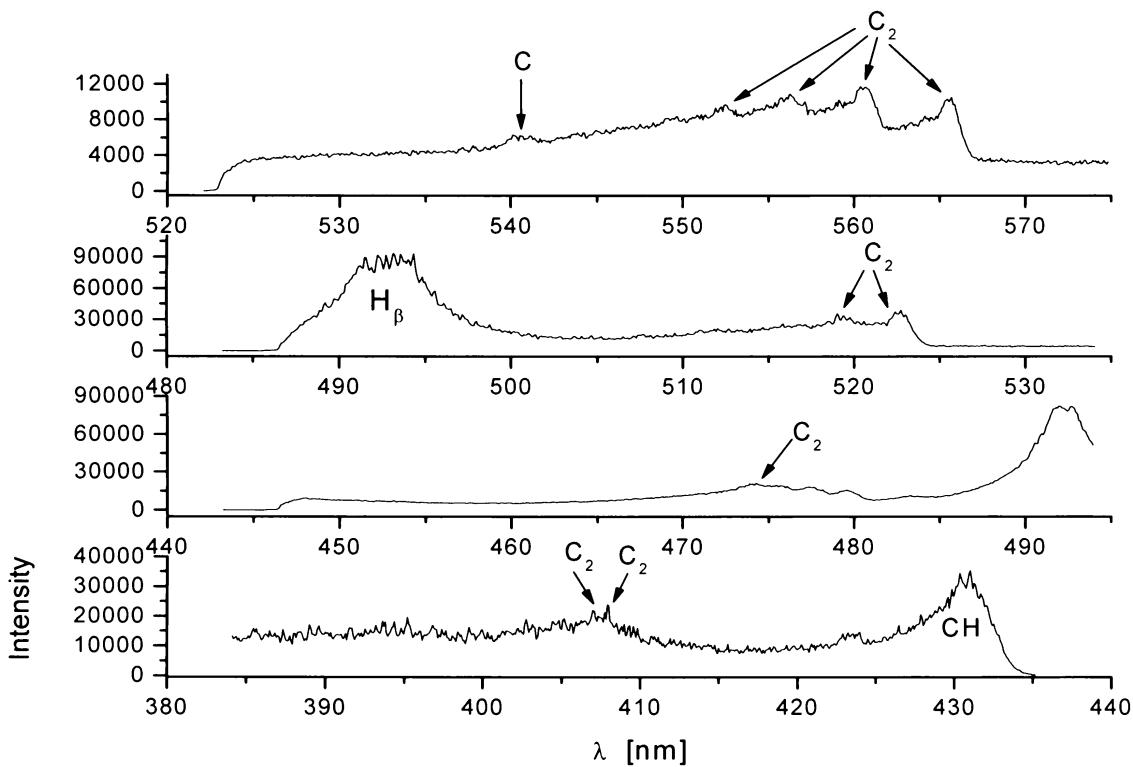
Emisní spektra LIDB byla měřena od 200 do 630 nm. Díky propojení časového spínače laseru s ICCD detektorem bylo možno získat informaci o časové vývoji optického emisního signálu pomocí časově rozlišených spekter. Při použití vysoce rozlišující disperzní mřížky jsme z jednoho měření obdrželi spektrum široké 60 nm. Přehledová spektra tedy musela být složena z několika kratších, vzájemně spojených, spektrálních intervalů. Spektra v těchto intervalech byla získána následnými laserovými impulzy, jejichž energie se po odečtení ztrát pohybovala kolem 90 J. Pro srovnání a lepší identifikaci jednotlivých spektrálních linií ve směsi methanu, dusíku a těžké vody byla také změřena LIDB emisní spektra čistého methanu a směsi dusíku s parami těžké vody.

4.1.1 Methan

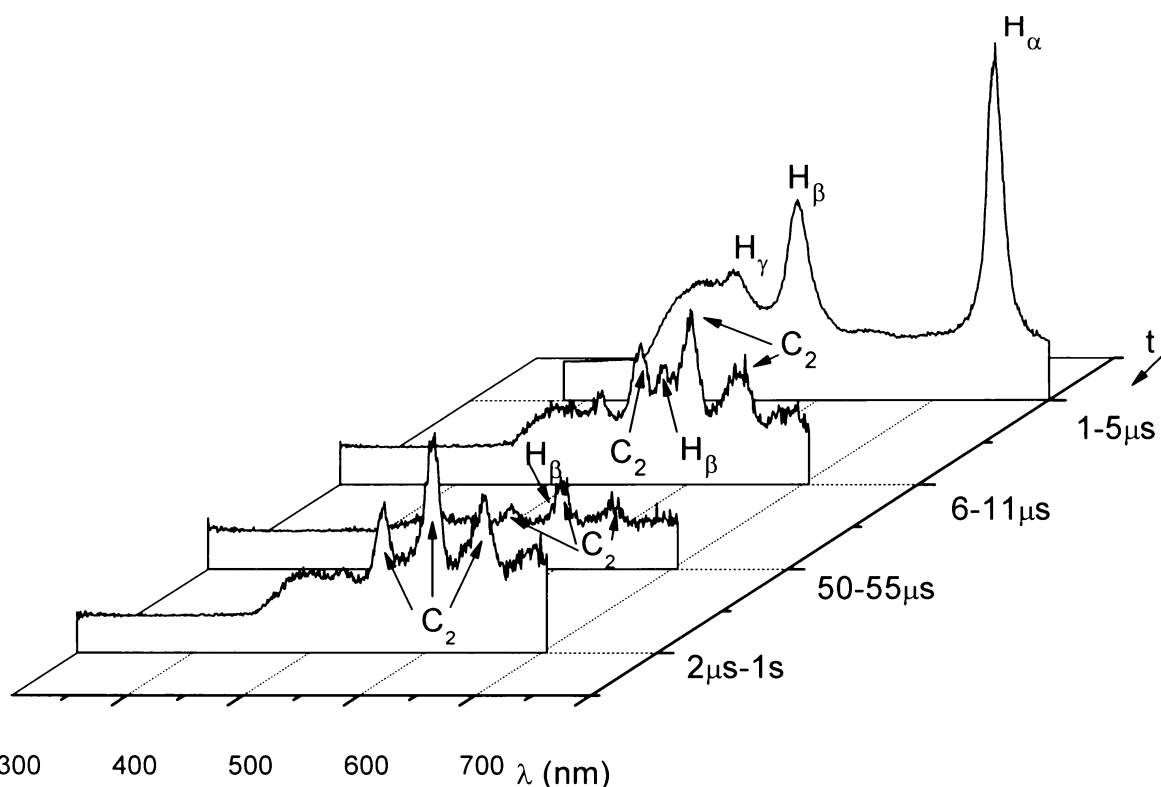
Kyveta byla v laboratoři naplněna methanem na atmosférický tlak. Při tomto tlaku bylo naměřeno vysoce rozlišené přehledové LIDB spektrum v rozsahu od 440 do 575 nm (obr. 8). Časově rozlišená spektra byla proměřena od 200 do 600 nm. Spektrum v čase 1 až 5 μ s bylo měřeno v rozsahu od 300 do 700 nm, kvůli emisnímu pásu H_{α} , který má střed při 655 nm (obr. 10). Po těchto měřeních byl tlak v kyvetě snížen na 13,3 kPa a bylo změřeno vysoce rozlišené přehledové spektrum v rozsahu od 385 do 575 nm (obr. 9). Identifikované linie jsou popsány v tab. 1; k přiřazení byly využity údaje prezentované v [6, 9, 10, 11].



Obr. 8: Vysoce rozlišené přehledové LIDB spektrum methanu při atmosférickém tlaku.



Obr. 9: Vysoce rozlišené přehledové LIDB spektrum methanu při tlaku 13,3 kPa.



Obr. 10: Časově rozlišené LIDB spektrum methanu při atmosférickém tlaku.

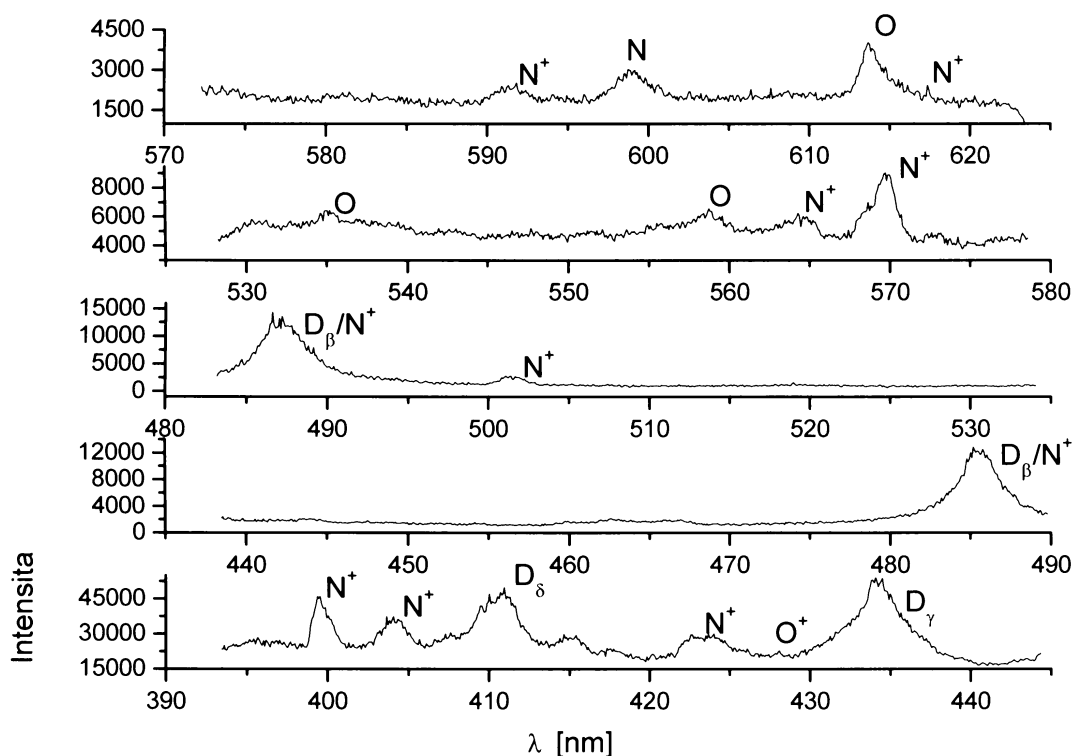
Tab. 1: Identifikace jednotlivých linií v LIDB spektru methanu.

Částice	λ (nm)	Intenzita	Popis linie
C ₂	406,9	21663	Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=2, v''=3
C ₂	407,8	24194	Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=2
CH	430,2	35331	A ² Δ-X ² Π
H _γ	432,5	10865	Balmerva série, E _{ex} =13,05eV, (² p ⁰ - ² D)
C ₂	467,6	7129	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=4, v''=3
C ₂	469,2	7064	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=3, v''=2
C ₂	470,9	6688	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=2, v''=1
C ₂	473,0	5543	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=1, v''=0
H _β	486,4	3207	Balmerva série, E _{ex} =12,7eV, (² p ⁰ - ² D)
C ₂	509,4	5706	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=2, v''=2
C ₂	512,6	6967	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=1, v''=1
C ₂	516,1	9104	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=0, v''=0
C	540,4	6325	2s2.2p.(2P*).3s-2s2.2p.(2P*).4p
C ₂	546,4	1908	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=4, v''=5
C ₂	549,6	1986	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=3, v''=4
C ₂	553,4	2317	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=3, v''=2
C ₂	558,1	2649	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=2, v''=1
C ₂	563,2	2243	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'=1, v''=0
H _α	654,7	5012	Balmerva série, E _{ex} =12,1eV, (² p ⁰ - ² D)

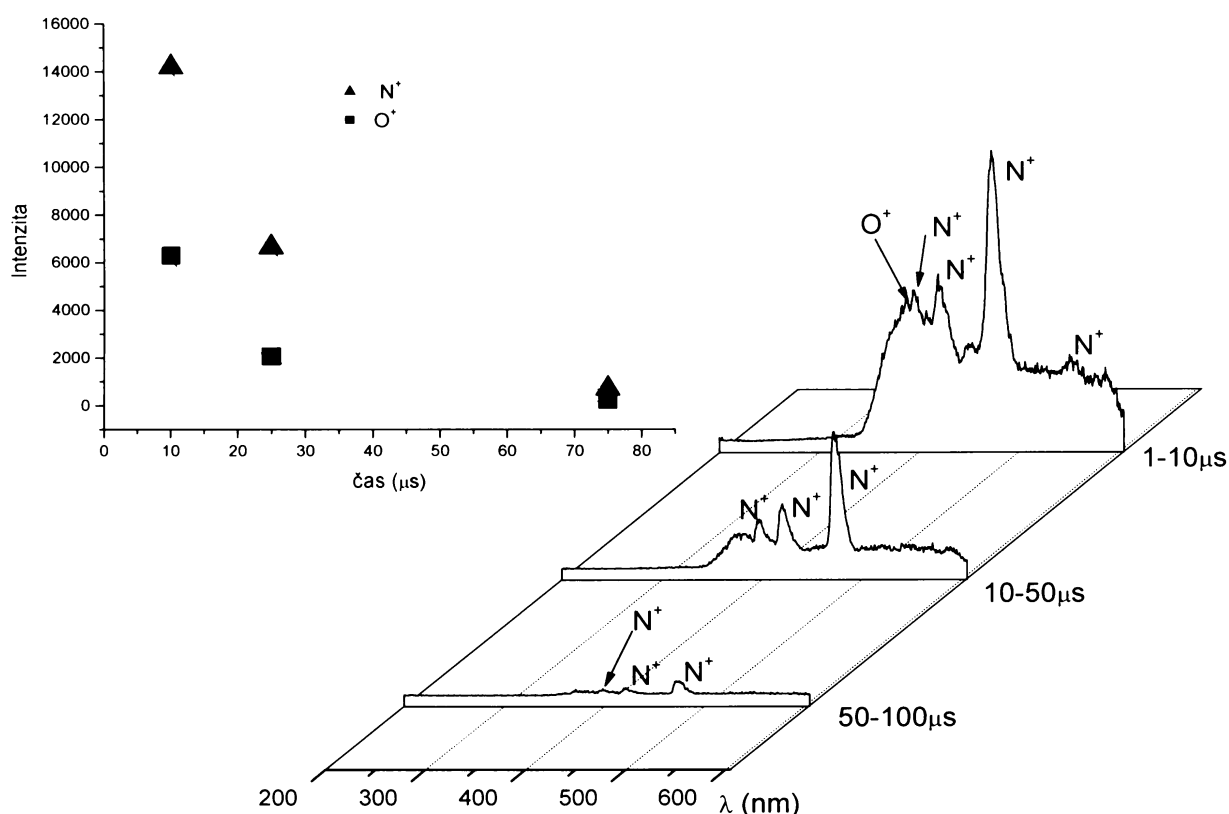
V prvních mikrosekundách po laserovém pulzu dominovaly ve spektrech linie atomárního vodíku, které náleží k Balmerově sérii. Od páté μs se v LIDB spektrech objevují C_2 pásy Swan systému $\text{D}^3\Pi_g\text{-A}^3\Pi_u$. Ve spektrech lze dále pozorovat pásy C_2 systému Deslandes-d'Azambuja, elektronový přechod $\text{C}^1\Pi_g\text{-A}^1\Pi_u$. Při měření za sníženého tlaku se ve spektru objevil také pás CH, elektronový přechod $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$.

4.1.2 Směs $\text{N}_2\text{-D}_2\text{O}$

Do kyvety bylo nalito 10 ml těžké vody a byla naplněna dusíkem na atmosférický tlak, těsně před experimentem byl dusík z kyvety vyčerpán na tlak 13,3 kPa. V takto připravené kyvetě bylo měřeno vysoce rozlišené přehledové LIDB spektrum v rozsahu od 395 do 625 nm (obr. 11). Časově rozlišené spektrum bylo měřeno od 200 do 600 nm (obr. 12). Identifikované linie jsou shrnuty v tab. 2 a určeny pomocí údajů z [6, 10, 11].



Obr. 11: Vysoce rozlišené přehledové LIDB spektrum směsi dusík-těžká voda při tlaku 13,3 kPa.



Obr. 12: Časově rozlišené spektrum směsi dusíku a těžké vody a časový vývoje intenzit linií iontů O^+ (doba života 12,6 μs) a N^+ (doba života 19,3 μs).

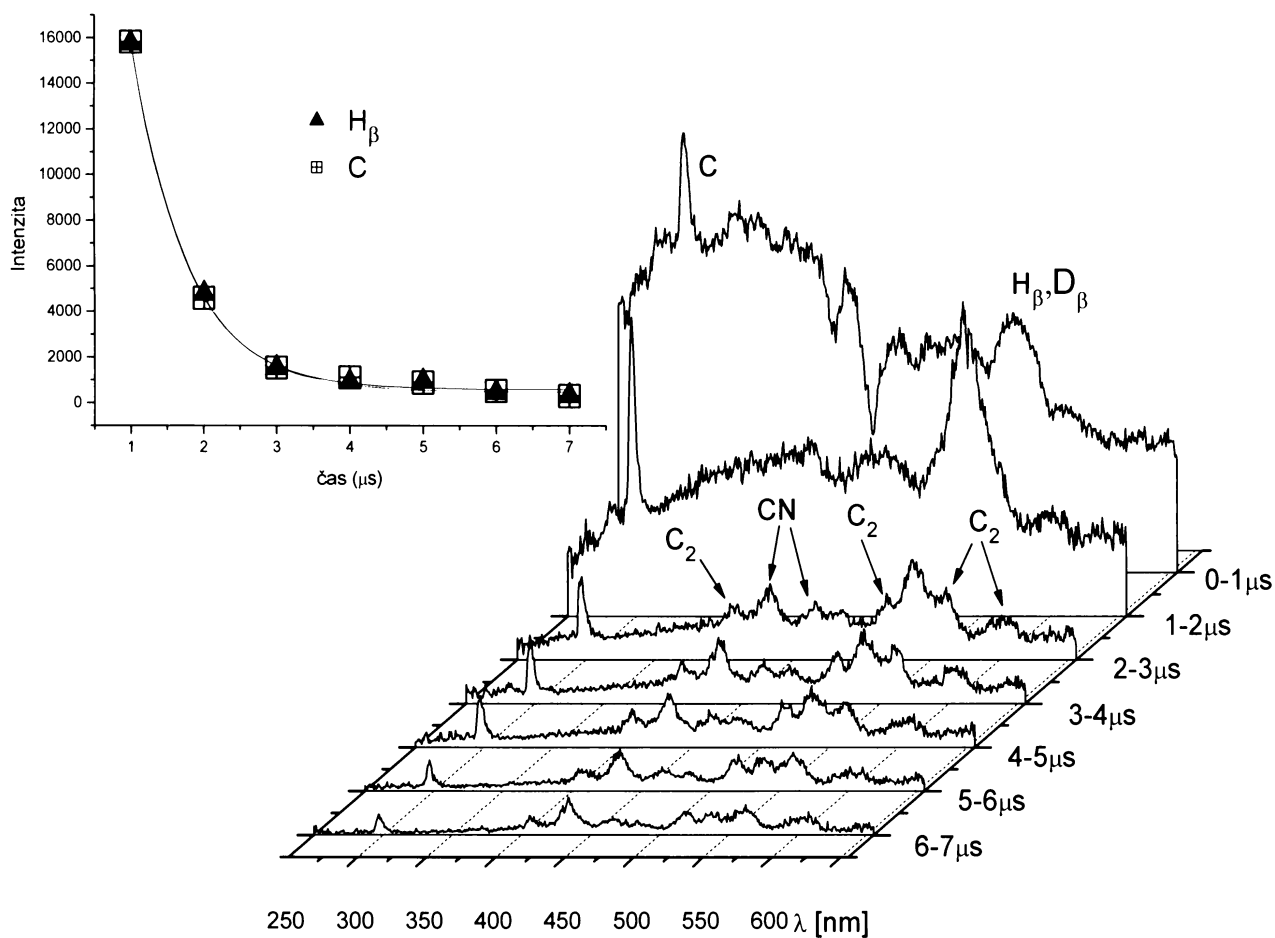
Tab. 2: Identifikace jednotlivých linií LIDB spektra směsi dusík těžká voda

Částice	λ (nm)	Intenzita	Popis linie
N^+	404,4	36031	Není popsána v NIST
D_δ	410,3	48060	Balmerva série, $E_{ex}=13,2eV$, (${}^2p^0 - {}^2D$)
N^+	423,4	28012	$2s2.2p.(2P^*).3p - 2s2.2p.(2P^*).4s$
O^+	427,9	24002	$2s2.2p2.(1D).3p - 2s2.2p2.(3P).4d$
D_γ	434,1	51313	Balmerva série, $E_{ex}=13,05eV$, (${}^2p^0 - {}^2D$)
N^+	479,0	35219	Není popsána v NIST
D_β	486,1	14261	Balmerva série, $E_{ex}=12,7eV$, (${}^2p^0 - {}^2D$)
N^+	501,6	2960	$2s2.2p.(2P^*).3p - 2s2.2p.(2P^*).3d$
O	535,2	6299	$2s2.2p3.(4S^*).3p - 2s2.2p3.(4S^*).5d$
O	558,8	6570	$2s2.2p4 - 2s2.2p4$
N^+	564,4	6176	$2s2.2p.(2P^*).3s - 2s2.2p.(2P^*).3p$
N^+	569,7	8921	$2s2.2p.(2P^*).3s - 2s2.2p.(2P^*).3p$
N^+	591,8	2544	$2s2.2p.(2P^*).3p - 2s2.2p.(2P^*).3d$
N^+	599,0	2969	$2s2.2p2.(3P).3p - 2s2.2p2.(3P).4d$
N^+	599,5	44050	$2s2.2p.(2P^*).3s - 2s2.2p.(2P^*).3p$
O	614,1	3950	$2s2.2p3.(4S^*).3p - 2s2.2p3.(4S^*).4d$
N^+	617,5	2332	$2s2.2p.(2P^*).3d - 2s2.2p.(2P^*).4p$

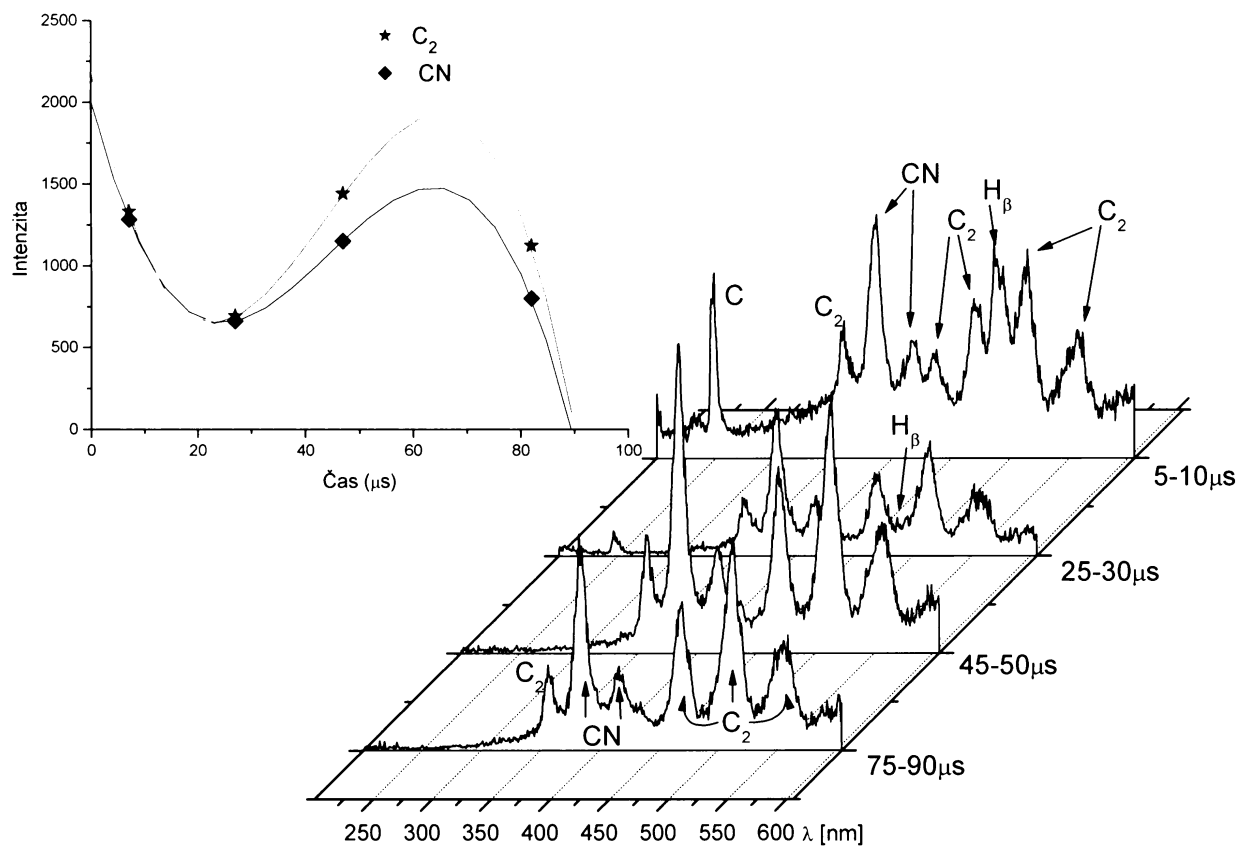
V LIDB spektru směsi dusík-deuterovaná (těžká) voda byly pozorovány linie D_γ a D_β , které jsou však v časově rozlišeném spektru překryty déle žijícími liniemi iontů dusíku a kyslíku. Ve vysoce rozlišeném spektru byly nalezeny také linie atomárního kyslíku.

4.1.3 Směs $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$

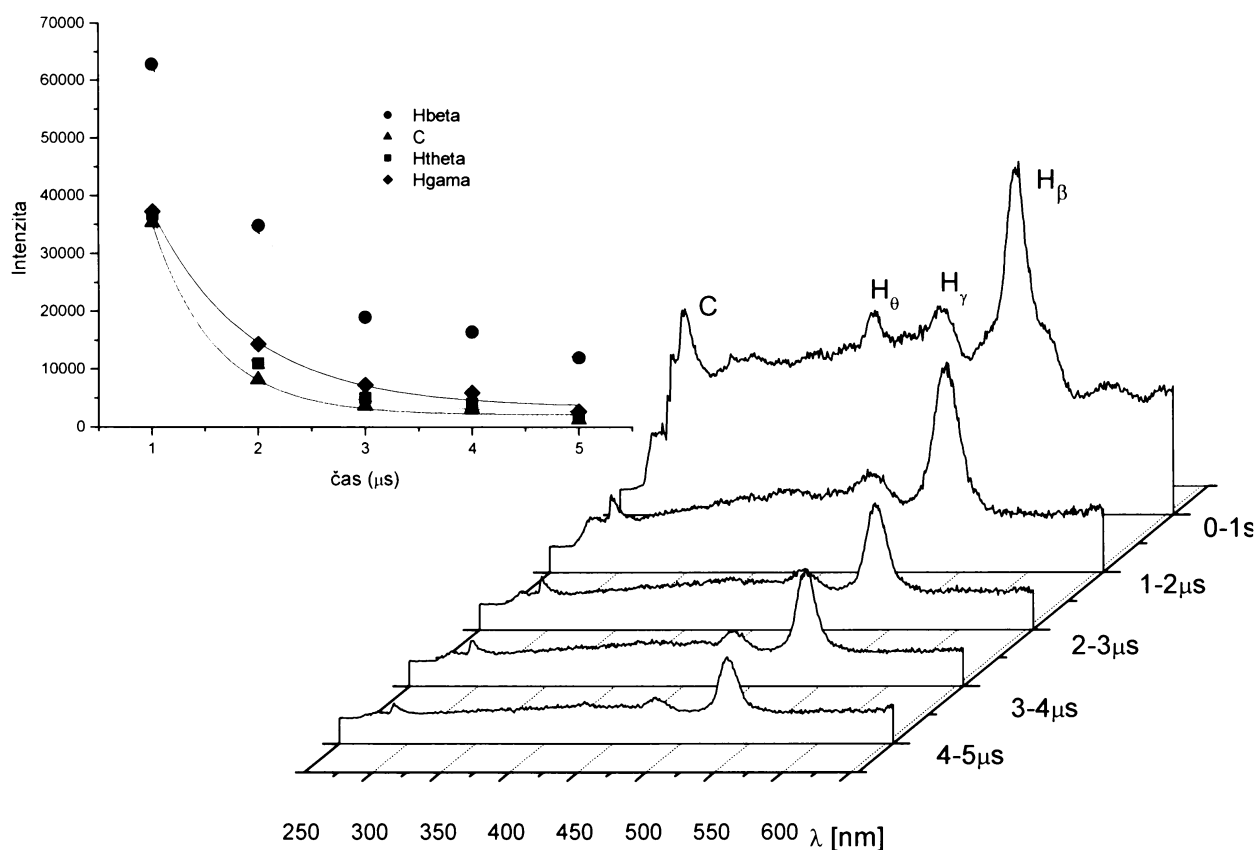
Kyveta byla naplněna dusíkem a methanem v poměru 1:1 na atmosférický tlak a na dno kyvety bylo nalito 10 ml těžké vody. Byla měřena časově rozlišená LIDB spektra v rozsahu od 200 do 600 nm a časového rozmezí 0 až 7 μs s krokem 1 μs (obr. 13) a časové rozmezí 5 až 45 μs s krokem 5 μs a poté v rozmezí 45 až 90 μs s krokem 15 μs (obr. 14). Poté byl tlak v kyvetě snížen na 13,3 kPa a bylo změřeno časově rozlišené LIDB spektrum ve škále 0 až 5 μs s krokem 1 μs (obr. 15). Identifikované linie jsou popsány v tab. 3; k jejich přiřazení byly využity údaje publikované v [6, 9, 10, 11].



Obr. 13: Časově rozlišené spektrum směsi methan-dusík-těžká voda a časový vývoj intenzit atomárních linií C (doba života $0,7497 \pm 0,035 \mu s$) a H_{β} (doba života $0,7792 \pm 0,034 \mu s$).



Obr. 14: Časově rozlišené spektrum směsi methan-dusík-těžká voda a časový vývoj intenzit linií CN a C_2 .



Obr. 15: Časově rozlišené spektrum směsi methan-dusík-těžká voda při tlaku 13,3 kPa a časový vývoj intenzit pásů C (doba života $0,591 \pm 0,061 \mu\text{s}$, H_θ (doba života $0,715 \pm 0,057 \mu\text{s}$), H_γ (doba života $0,991 \pm 0,115 \mu\text{s}$) a H_β (doba života $1,250 \pm 0,061 \mu\text{s}$).

Tab. 3: Identifikace jednotlivých linií LIDB spektru směsi methan-dusík-těžká voda.

Částice	λ (nm)	Intenzita	Popis linie
C	249,3	2052	$2s2.2p2 - 2s2.2p.(2P^*).3s$
C_2	357,6	1417	Deslandes-d'Azambuja $C^1\Pi_g - A^1\Pi_{uu}, v'=3, v''=2$
C_2	358,0	1429	Deslandes-d'Azambuja $C^1\Pi_g - A^1\Pi_{uu}, v'=2, v''=1$
C_2	359,2	1555	Deslandes-d'Azambuja $C^1\Pi_g - A^1\Pi_{uu}, v'=1, v''=0$
CN	386,2	2589	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=2, v''=2$
CN	387,2	2665	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=1, v''=1$
CN	388,3	2611	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=0, v''=0$
H_θ	388,5	1127	Balmerova série
CN	416,7	1278	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=3, v''=4$
CN	418,1	1257	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=2, v''=3$
CN	419,8	1299	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=1, v''=2$
CN	421,7	1290	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=0, v''=1$
H_γ	433,7	1204	Balmerova série
C_2	436,5	1149	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=4, v''=2$

C ₂	438,2	1192	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 2, v''= 0
C ₂	468,1	1719	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 4, v''= 3
C ₂	470,0	1708	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 3, v''= 2
C ₂	471,7	1675	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 2, v''= 1
C ₂	473,9	1709	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 1, v''= 0
H _β	486,1	2396	Balmerova série, E _{ex} =12,7eV, (2p ^o - 2D)
C ₂	509,7	1826	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 2, v''= 2
C ₂	512,8	2063	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 1, v''= 1
C ₂	516,4	2300	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 0, v''= 0
C ₂	546,8	1052	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 4, v''= 5
C ₂	550,1	1235	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 3, v''= 4
C ₂	553,9	1407	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 3, v''= 2
C ₂	558,3	1352	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 2, v''= 1
C ₂	563,3	1384	Swan, D ³ Π _g -A ³ Π _u , v'= 1, v''= 0

V prvních třech mikrosekundách po laserovém pulzu se ve spektru objevují atomární linie C, D a H z Balmerovy série . Od třetí μs jsou ve spektrech dominantní linie radikálů C₂ Swan systém, elektronový přechod D³Π_g-A³Π_u a Deslandes-d'Azambuja systém, elektronový přechod C¹Π_g-A¹Π_u a CN elektronový přechod B²Σ⁺_u-X²Σ⁺_g.

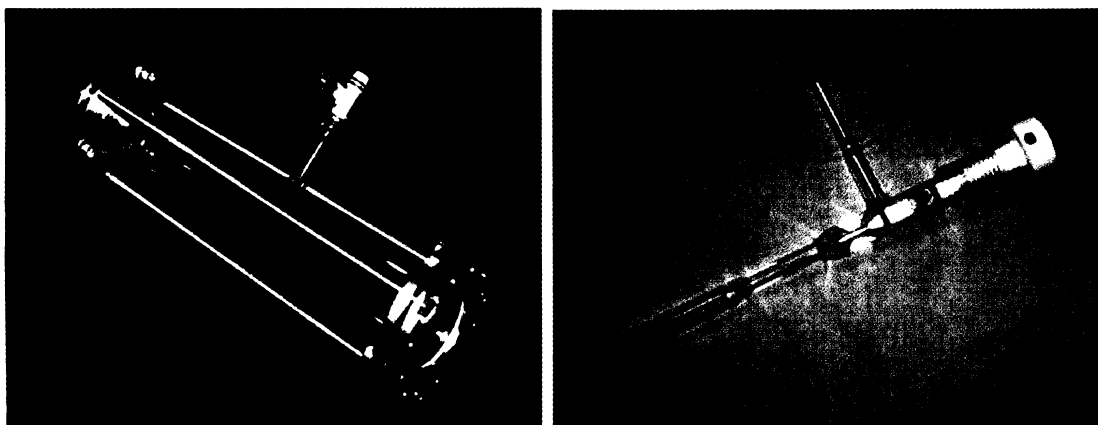
4.2 Infračervená absorpční spektroskopie s Fourierovou transformací

Absorpční spektra byla měřena pomocí infračerveného spektrofotometru s Fourierovou transformací Bruker IFS 120 (Bruker, Německo); zde na obr. 16. Tento přístroj pokrývá v kombinaci s InSb polovodičovým detektorem oblast od 1800 do 6000 cm^{-1} s rozlišením 0,02 cm^{-1} .



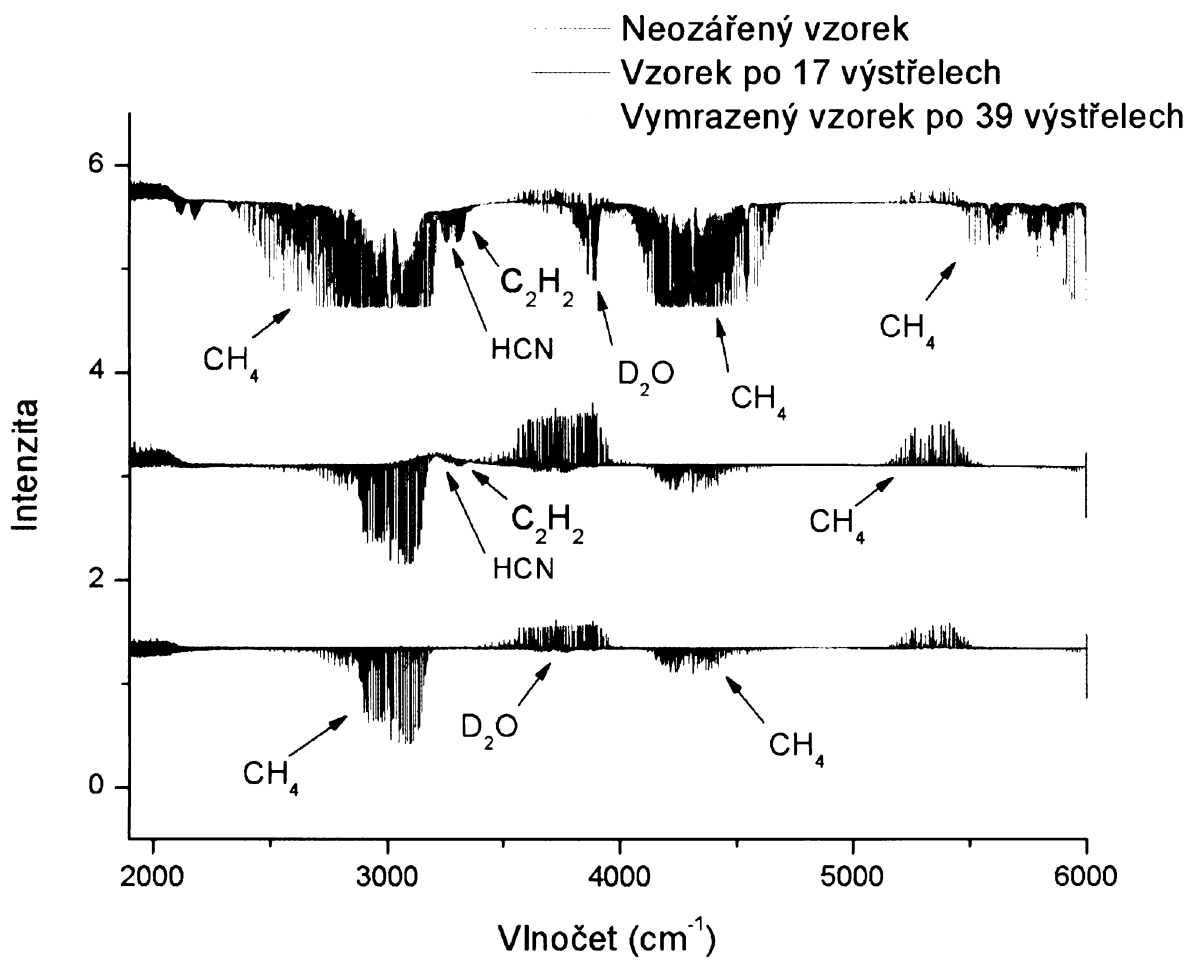
Obr. 16: Spektrofotometr Bruker IFS 120[10].

Z velké skleněné kyvety se směsí $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$, byly kontinuálně po jednotlivých laserových impulzech odebírány vzorky pro analýzu pomocí vysoce rozlišené infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, přičemž před prvním impulzem byl odebrán slepý vzorek. Vzorky byly plněny do malých vzorkovacích nádob (5 ml) uzavřených vakuovými kohouty (obr. 17-B) na atmosférický tlak. Tyto vzorky byly přeneseny z PALSu do laboratoře. Zde byla vzorkovnice připojena pomocí kovové spojky *Cajon* hadicí *Tygon* k vakuové lince. Přes tu byla naplněna absorpční kyveta (obr. 17-A) určená k měření ve spektrofotometru Bruker. Tlak v kyvetě byl upraven na 400 Pa. Takto připravená kyveta byla vložena do spektrofotometru Bruker a byly nastaveny parametry měření: spektrální rozsah 1800 – 6000 cm^{-1} , rozlišení 0,02 cm^{-1} a počet akumulací 50.



Obr. 17: A) Kyveta pro FTIR spektrometr [12]. B) Vzorkovací nádoba pro přenášení vzorků.

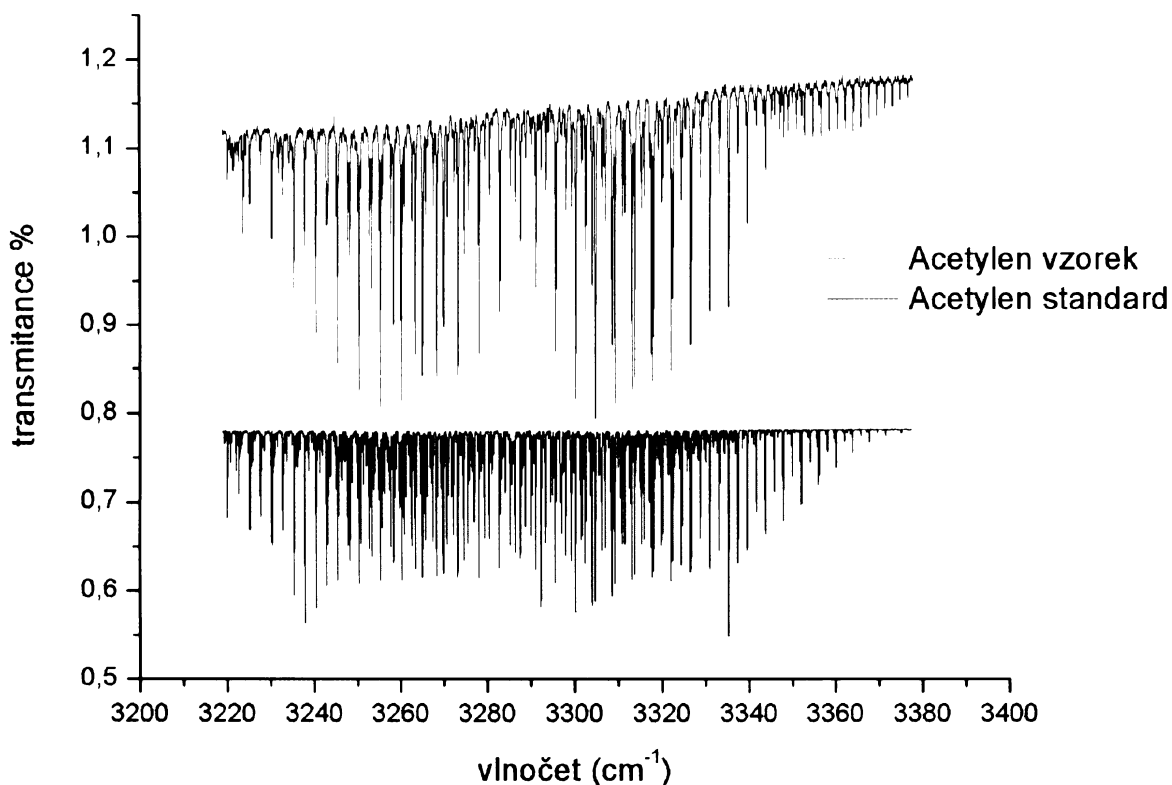
Spektra získaná pomocí FTIR spektroskopie byla vyhodnocena porovnáním s databází HITRAN [13] a se spektry čistých látek změřených v laboratoři. Takto byl ve vzorcích určen methan, kyanovodík, acetylen a voda (obr. 18).



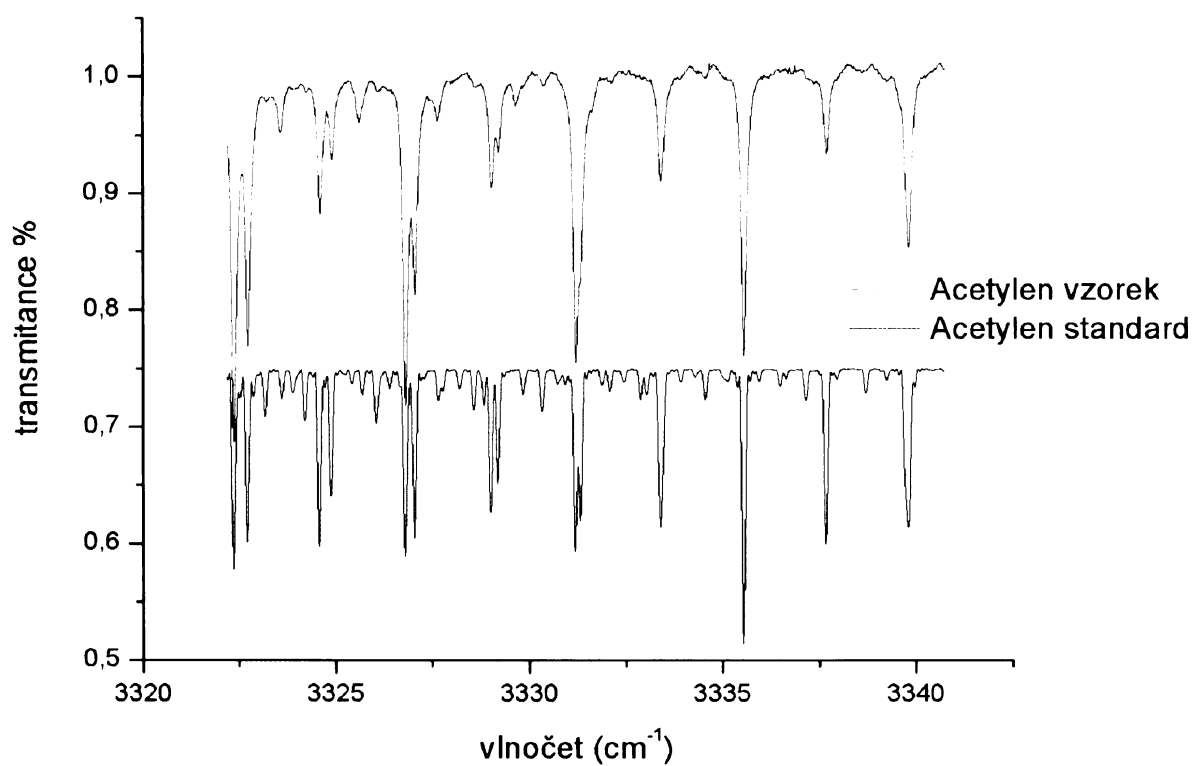
Obr. 18: Porovnání neozářeného vzorku směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ se vzorkem po 17. pulzu s vymraženým vzorkem po 39. pulzu.

4.2.1 Acetylen

V důsledku ozařování laserem vznikl ve směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ acetylen, obr. 19 a 20 ukazují jeho zvětšené spektrum ve vzorku v porovnání s čistým acetylenem. Bylo prokázáno, že při ozařování směsi nevzniká C_2D_2 , jehož spektra jsou známa a jsme schopni je detegovat pomocí vysoce rozlišené absorpční FTIR spektroskopie.



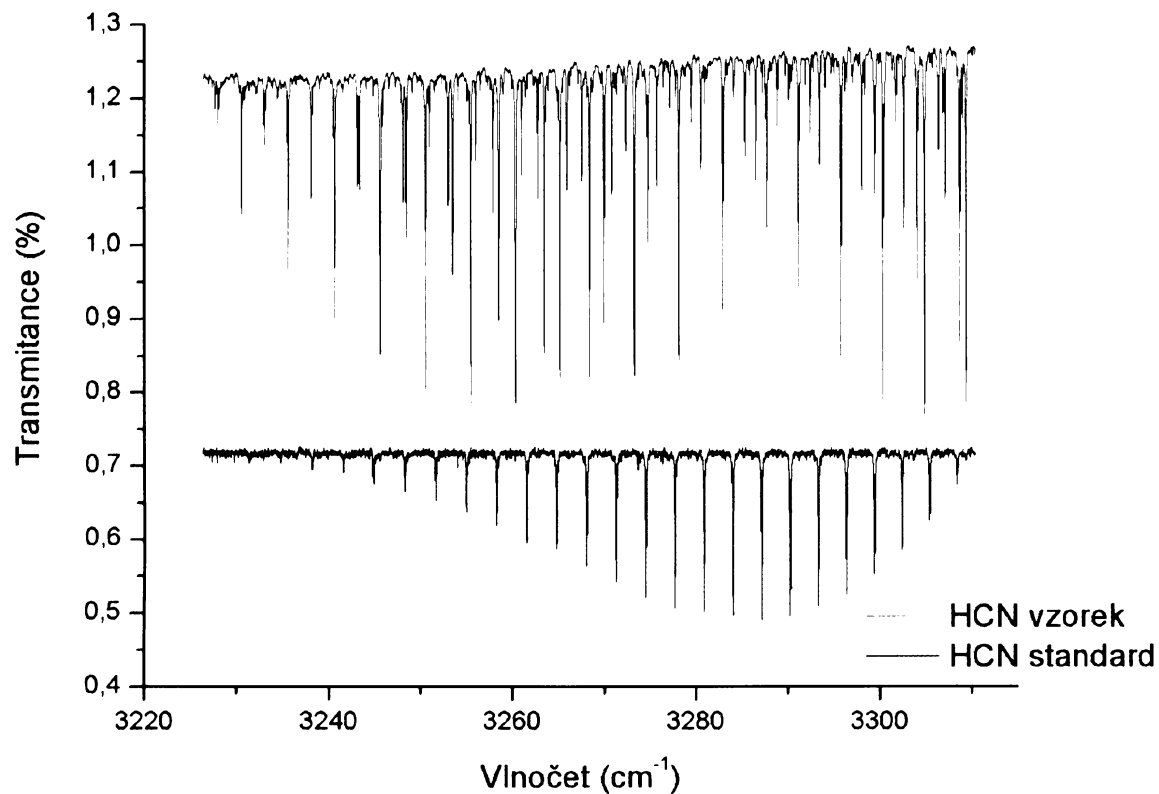
Obr. 19: Porovnání spekter acetyleny vzorku a standardu v oblasti 3220 až 3360 cm^{-1} .



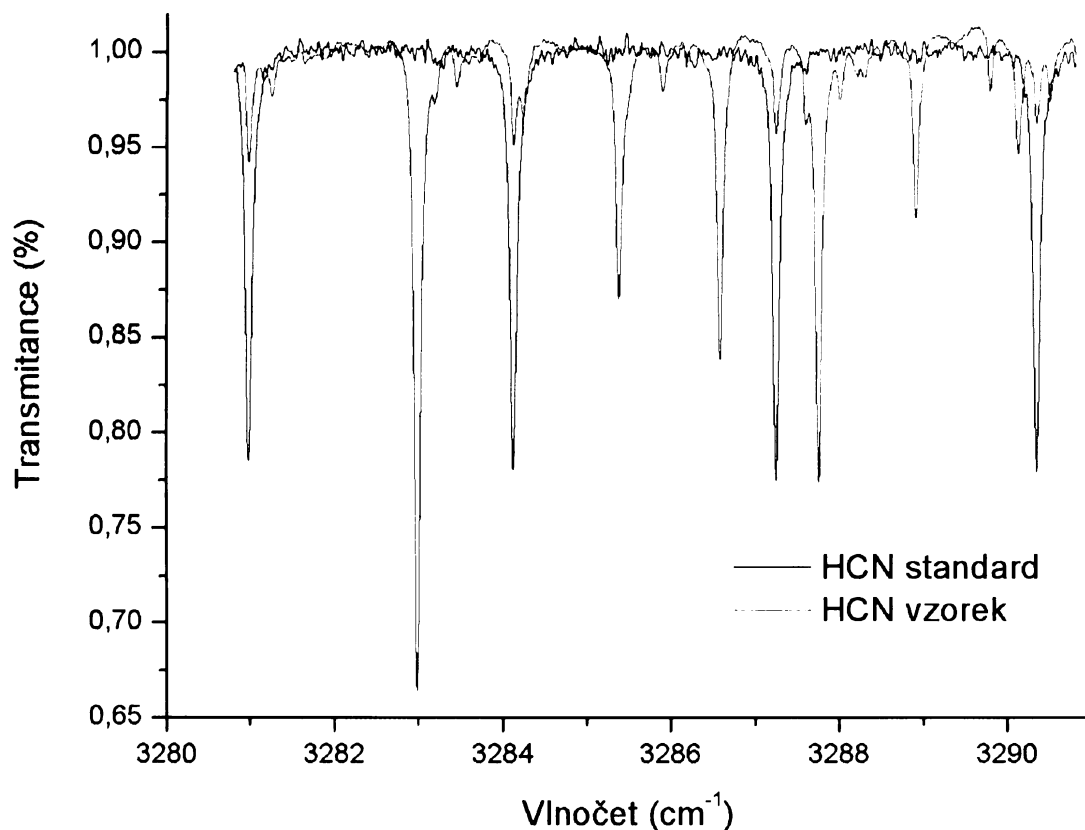
Obr. 20: Porovnání spekter acetylenu vzorku a standardu v oblasti 3222 až 3342 cm⁻¹.

4.2.2 Kyanovodík

V důsledku LIDB vznikl ve směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ kyanovodík. Obr. 21 a 22 ukazují jeho zvětšené spektrum v porovnání s čistým kyanovodíkem. Spektrum kyanovodíku je ve vzorku částečně překryto acetylenem.



Obr. 21: Porovnání spekter kyanovodíku ve vzorku a standardu v oblasti 3225 až 3320 cm^{-1} .

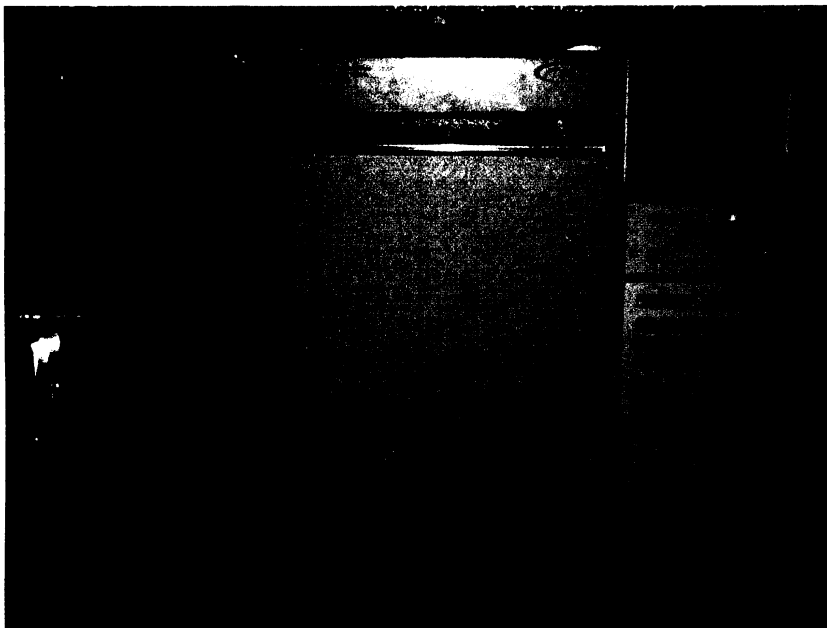


Obr. 22: Porovnání spekter kyanovodíku ve vzorku a standardu v oblasti 3281 až 3292 cm^{-1} .

4.3 Plynová chromatografie

Plynový chromatograf GC System 6890 (Agilent, USA) s plamenově ionizačním detektorem (obr. 23) pracující s kolonou PC PoraPLOT Q (Agilent, USA). Jako mobilní fáze bylo použito helium. K analýze byl použit vymražený vzorek. V Tab. 4 jsou uvedeny retenční časy, plochy píků a identifikace sloučenin, která byla provedena metodou porovnání retenčních časů čistých sloučenin a vzorku.

Pro lepší identifikaci jednotlivých píků byl chromatografický záznam rozdělen do dvou grafů uvedených na obr. 24 a 25. Látky s retenčními časy do čtyř minut (obr. 24) poskytovaly velmi silný signál, což by znemožnilo zobrazit látky s retenčními časy nad čtyři minuty (obr. 25).

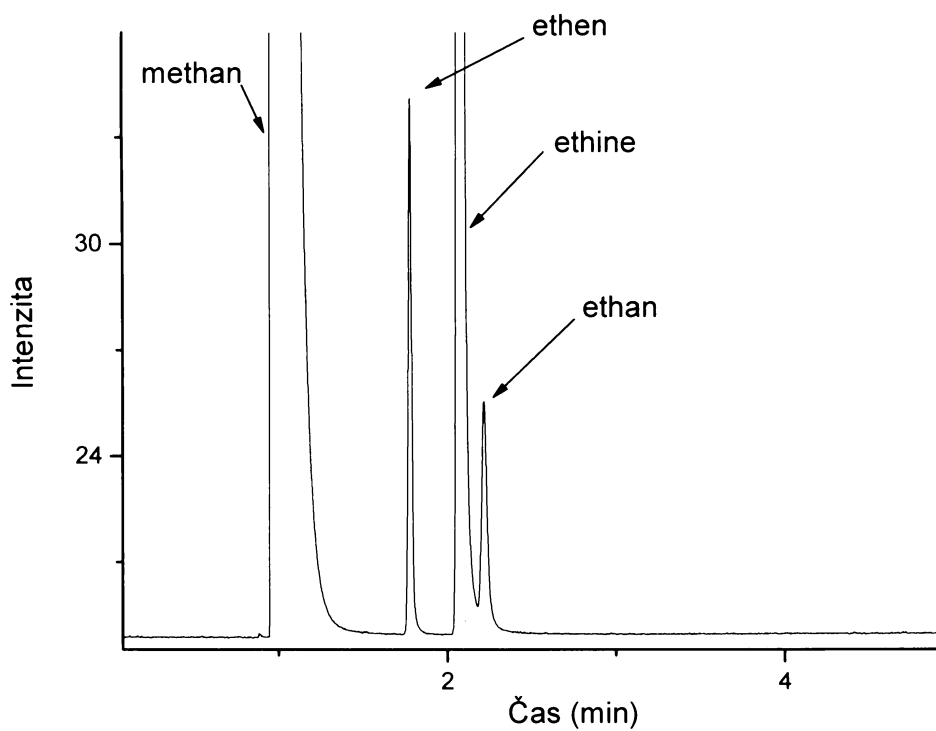


Obr. 23: Plynový chromatograf Agilent 6890.

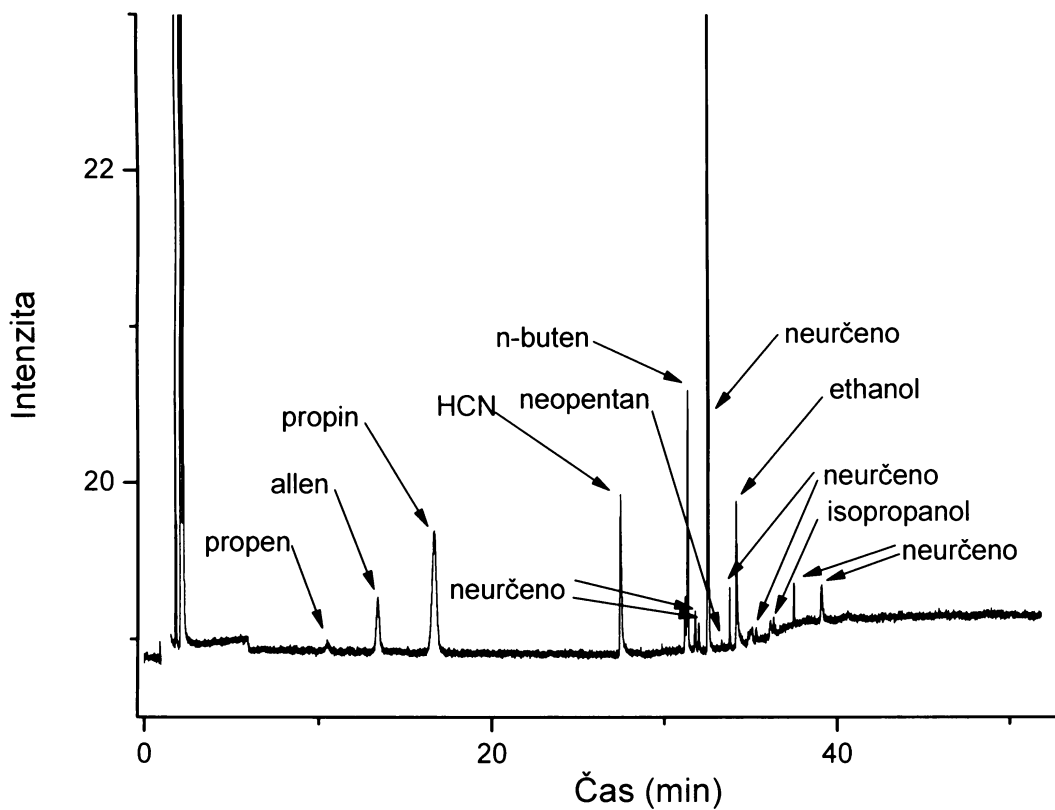
Tab. 4: Výsledky plynové chromatografie

Označení píku	Retenční čas (min)	Plocha píku	Identifikace
1	0,953601	78573,36	methan*
2	1,776837	22,35563	ethen
3	2,078204	348,448	ethin
4	2,215758	17,17023	ethan*
5	10,48721	0,74176	propen
6	13,41098	4,43153	propadien
7	16,66472	14,49621	propin
8	27,4513	6,93206	kyanovodík
9	31,20731	1,429699	metanol
10	31,34297	6,919751	n-buten
11	31,78689	1,024733	neurčeno
12	31,99492	0,600214	neurčeno
13	32,51876	57,46931	neurčeno
14	33,04022	0,068157	neopentan
15	33,78193	1,103471	neurčeno
16	34,16186	5,211607	ethanol
17	34,84367	0,355431	aceton
18	35,08738	1,047288	neurčeno
19	36,14465	0,697407	isopropanol
20	37,49886	0,902477	neurčeno
21	39,10903	1,64157	neurčeno

* látka byla přítomna v původní směsi



Obr. 24: Píky látek s retenčními časy od 0 do 4 minut.

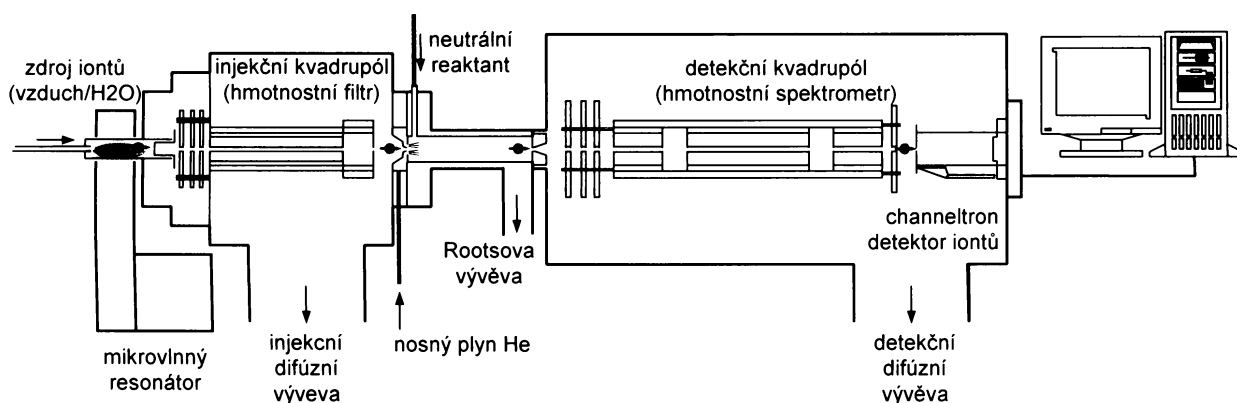


Obr. 25: Píky látek s retenčními časy od 4 do 40 minut.

Plynovou chromatografií byl ve vzorku určen methan jako dominantní složka, což je pochopitelné. Analýzou čistého methanu před ozářením bylo zjištěno, že je nepatrně znečištěn ethanem.

4.4 SIFT-MS:

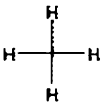
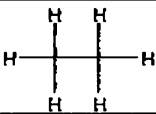
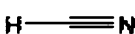
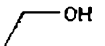

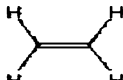
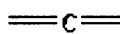

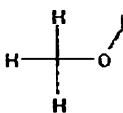
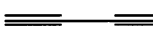

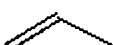


Analýza vymraženého vzorku metodou proudové trubice s vybranými ionty SIFT (selected-ion flow tube) byla prováděna na přístroji Profile 3 SIFT-MS (Instrument science, UK) - obr. 26. Tato metoda spočívá v reakci určitých iontů (H_3O^+ , NO^+ a O_2^+) se vzorkem. Vybrané ionty jsou unášeny proudem helia trubicí, kde reagují se vzorkem za vzniku molekulárních iontů. Na konci trubice je umístěn detekční kvadrupól s iontovým detektorem, jimž jsou produkty srážek analyzovány podle hmotnosti [14].

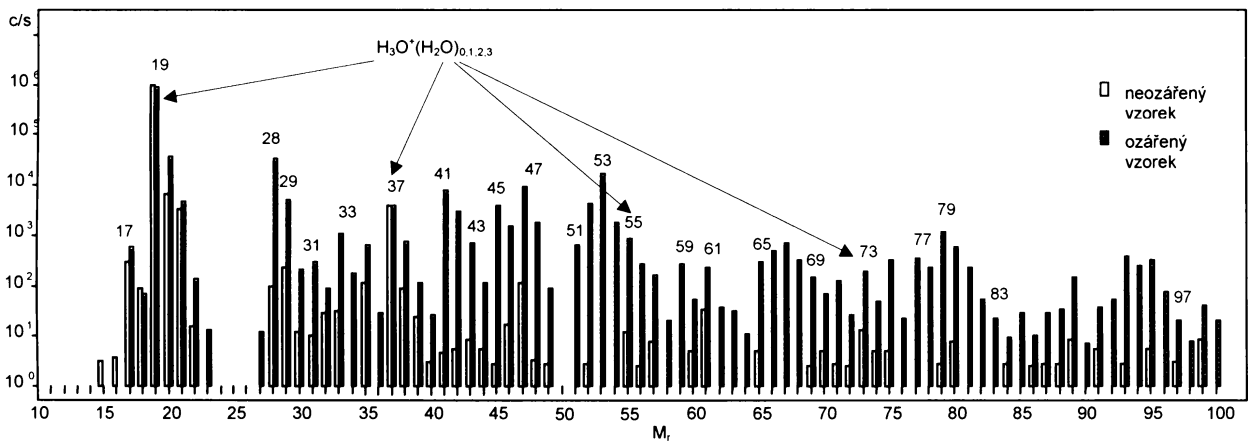


Obr. 26: Schéma přístroje SIFT-MS Profile 3.

Metodou SIFT-MS byly ve vymraženém vzorku stanoveny látky, jejichž výčet je uveden v Tab. 5. Stanovení bylo provedeno porovnáním hodnot ozářeného a neozářeného vzorku (obr. 27). V grafu jsou vyneseny hodnoty intenzity u molekulové hmotnosti, která odpovídá molekulové hmotnosti dané látky o jednu zvětšené (látko byla detekována jako iontový produkt vzniklý reakcí s H_3O^+). Jestliže byla hmotnost dvou iontových produktů stejná, byla tato látka stanovena ještě reakcí s NO^+ a O_2^+ [15].

Tab. 5: Látky určené metodou SIFT-MS

Název	Vzorec	Molekulová hmotnost	Struktura	Detekční iont	Hmotnost iontového produktu	Odhadované množství (ppm)	
						Neozářený vzorek	Ozářený vzorek
Methan	CH ₄	16		O ₂ ⁺	47	46%	46%
Ethan	C ₂ H ₆	30		O ₂ ⁺	30	8	289
Kyanovodík	HCN	27		H ₃ O ⁺	28	0	98
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46		H ₃ O ⁺	47 – 65 – 83	1	71
Butan	C ₄ H ₁₀	58		O ₂ ⁺	28 – 42 – 43 – 58	74	60
Ethen	C ₂ H ₄	28		O ₂ ⁺	28	6	310
Propadien	C ₃ H ₄	40		H ₃ O ⁺	41	2	41
Propan	C ₃ H ₈	44		O ₂ ⁺	44	1	20
Methanol	CH ₃ OH	32		H ₃ O ⁺	33 – 51 – 69	0	11
Kyanoacetylen	HC ₃ N	51		H ₃ O ⁺	52	0	10
Butadien	C ₄ H ₆	54		H ₃ O ⁺	55	0	8
Propen	C ₃ H ₆	42		H ₃ O ⁺	43	0	5
Aceton	C ₃ H ₆ O	58		H ₃ O ⁺	59 – 77	0	2
Propanol	C ₃ H ₇ OH	60		NO ⁺	59	0	1



Obr. 27: Porovnání ozářeného a neozářeného vzorku metodou SIFT-MS

Pomocí metody SIFT-MS byly ve vzorku potvrzeny látky stanovené pomocí plynové chromatografie, jako kyanovodík, aceton, methanol, ethanol, methan, ethan, acetylen a propen. Nově byl nalezen propan, butan, butadien, pentadien a kyanoacetylen.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, zda lze ve směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ syntetizovat pomocí velkých laserových jisker jednoduché organické molekuly, které se mohly účastnit vzniku života v raných planetárních atmosférách.

Laserovými impulzy o energiích kolem 100 J byly provedeny laserem indukované dielektrické průrazy ve směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$. Jako zdroj impulzů byl využíván jódový fotodisociační laser PALS, pracující na základní vlnové délce 1315 nm, poskytující krátké, 0,5 ns trvajících laserové pulzy o energiích až 1 kJ.

Dosud byly k těmto experimentům využívány malé lasery s vysokou opakovací frekvencí (vysokorepetiční), poskytující pulzy o nízkých energiích, nebo elektrické výboje. Velké laserové jiskry by ale mohly být lepším laboratorním prostředkem simulujícím děje o vysoké hustotě energie, jako jsou bleskové výboje nebo dopady mimozemského tělesa do planetární atmosféry. Pomocí několika vysokoenergetických laserových impulzů lze v plynné směsi deponovat stejné množství energie jako několika tisíci pulzy s nízkou energií. Můžeme se tak vyhnout nežádoucímu působení plazmatu, generovaného následujícími laserovými pulzy, na již vzniklé produkty, což v případě nízkenergetických laserových pulzů nelze.

Procesy vedoucí ke vzniku organických molekul byly sledovány čtyřmi různými metodami. Nejdříve byly studovány nestabilní částice optickou emisní spektroskopií LIDB plazmatu. Pak byly zkoumány změny ve složení plynné fáze vysoce rozlišenou absorpční IČ spektroskopií s Fourierovou transformací, plynovou chromatografií a speciální metodou hmotové spektrometrie (SIFT-MS).

Shrnutí dosažených výsledků:

- Optickou emisní spektroskopií byl sledován vznik a další osud nestabilních částic, vznikajících působením velkých laserových jisker ve směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$. Pro snazší identifikaci spektrálních linií byla proměřena LIDB spektra čistého CH_4 a směsi $\text{N}_2\text{-D}_2\text{O}$. Ve spektrech směsi $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$ byly dominantní emisní

pásy radikálu C_2 (Swan systému, elektronový přechod $D^3\Pi_g-A^3\Pi_u$ a Deslandes-d'Azambuja systém, elektronový přechod $C^1\Pi_g-A^1\Pi_u$). Ve spektrech lze dále pozorovat pásy CN (elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$) a pásy H_β , H_α , H_γ a H_θ z Balmerovy serie. Ve spektrech čistého CH_4 se za nižšího tlaku navíc objevuje pás CH (elektronový přechod $A^2\Delta-X^2\Pi$). V LIDB spektrech směsi N_2-D_2O byly identifikovány atomární linie deuteria, kyslíku a dusíku.

- Chemické změny složení plynné směsi byly zkoumány pomocí vysoce rozlišující infračervené absorpční spektroskopie. Touto metodou byly ve směsi identifikovány složky původní směsi CH_4 a D_2O . Jako produkty účinků laserových jisker byly určeny acetylén a kyanovodík.
- Plynovou chromatografií byl potvrzen vznik acetylenu a kyanovodíku působením velkých laserových jisker na směs $CH_4-N_2-D_2O$. Byla zjištěna přítomnost ethanu v původním neozářeném vzorku. V exponovaném vzorku byl dále nalezen ethen, propen, propandien, propin, kyanovodík, methanol, *n*-buten, *neopentan*, ethanol, aceton a *isopropanol*.
- Metodou SIFT-MS byla potvrzena přítomnost kyanovodíku, acetylénu, acetonu, methanolu, ethanolu, methanu, ethanu a propenu. Dále byl ve vzorku stanoven propan, butan, batadien, pentadien a kyanoacetylen.

Analýzou směsi $CH_4-N_2-D_2O$, která byla vystavena účinkům velkých laserových jisker, byla zjištěna přítomnost nově vzniklých organických látek vyjmenovaných výše. Lze tedy předpokládat, že v atmosférách tohoto typu může docházet k tvorbě složitějších organických látek iniciované ději o vysoké hustotě energie.

Seznam použitých zkratk

FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
PALS	Prague Asterix Laser System
UV	ultrafialová část spektra
λ	vlnová délka
Vis	viditelná část spektra
LIDB	laserem indukovaný dielektrický průraz
ICCD	detektor se zesilovacími a nábojově vázanými prvky
SIFT-MS	metoda proudové trubice s vybranými ionty a hmotnostním spektrometrem

6 Použitá literatura

1. Takahashi, J.; Masuda, H.; Kaneko, T.; Kobayashi, K.; Saito, T.; Hosokawa, T.: *Photochemical abiotic synthesis of amino-acid precursors from simulated planetary atmospheres by vacuum ultraviolet light*. J. Appl. Phys. 98, 024907 (2005)
2. Miller, S. L.: *Production of amino acids under possible primitive Earth condition*, Science 117, 528 (1953).
3. Thaxton, Ch. B.; Bradley, W. L.; Olsen, R. L.: *The Mystery of Life's Origin*, dostupné z <http://memento.junweb.cz/tajemstvi/tajemstvi.htm>
4. Hart, M. H.: *Was the pre-biotic atmosphere of the Earth heavily reducing?* Orig. Life 9, 261 (1974).
5. Cottin, H., Gazeau, M. C., Raulin, F.: *Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations*, Planet. Space Sci. 47, 1141 (1999).
6. Babanková, D.: *Využití velkých laserových jisker pro laboratorní simulaci chemických účinků dějů o vysoké hustotě energie v planetárních atmosférách*, Disertační práce, PřF UK, Praha 2005
7. Babánková, D.; Civiš, S.; Juha, L.: *Chemické projevy laserových jisker*, Chem. Listy 99, 109 (2005)
8. Ferus, M.: *FT-IR spektrometrie plynných polutantů*, Bakalářská práce, PřF UK, Praha 2006
9. Zizak, G.: *Flame Emission Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Lecture given at the ICS Training Course on Laser Diagnostics of Combustion Processes, NILES, University of Cairo, Egypt, November 18-22, 2000; <http://www.tempe.mi.cnr.it/zizak/tutorial/cairol06-flame-emission.pdf>
10. Databáze NIST: <http://www.nist.gov/>
11. Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley and sons Inc., New York (1963)
12. Kubelík, P.: *Zdroje spektroskopických dat pro identifikaci molekul znečišťujících ovzduší*, Bakalářská práce, PřF UK, Praha 2006
13. Databáze HITRAN: <http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>
14. Španěl, P.; Dryahina, K.; Smith, D.: *Microwave plasma ion sources for selected ion flow tube mass spectrometry: Optimizing their performance and detection limits for trace gas analysis*, Int. J. Mass Spectr., v tisku (2007)
15. Anicich, V. G.: *An Index of Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, JPL Publication 03-19, Pasadena, 2003;