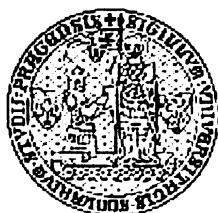


Disertační práce

**Využití velkých laserových jisker pro
laboratorní simulaci chemických účinků
dějů o vysoké hustotě energie
v planetárních atmosférách**

Mgr. Dagmar Babáneková

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

Praha 2005

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli Doc. RNDr. Svatoplukovi Cvišovi, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky k mé práci a všeestrannou pomoc během celého mého působení na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského. Současně bych ráda poděkovala Ing. Liboru Juhovi, CSc. za odbornou pomoc a konzultace a RNDr. Josefу Cvačkovi, PhD. za umožnění instrumentálních analýz v jeho laboratoři a za cenné rady při jejich zpracování. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu a pochopení během mého studia.

Tato práce byla finančně podpořena grantovou agenturou Akademie věd České republiky č. 4040104

Obsah

1. Úvod a cíle práce.....	6
2. Teoretická část.....	9
2.1 Chemická evoluce	9
2.1.1 Vývoj složení rané zemské atmosféry	9
2.1.2 Reakce chemické evoluce	12
2.1.2.1 Syntéza aminokyselin.....	14
2.1.2.2 Syntéza jiných biologicky důležitých látek.....	18
2.1.2.2.1 Syntéza purinů a chemie HCN.....	19
2.1.2.2.2 Syntéza pyrimidinů.....	20
2.1.2.2.3 Syntéza cukrů.....	22
2.1.3 Zdroje energie pro chemickou evoluci	23
2.1.4 Simulace procesů chemické evoluce v laboratoři.....	26
2.1.4.1 Experimenty s elektrickým výbojem.....	26
2.1.4.2 Experimenty s ultrafialovým zářením.....	27
2.1.4.3 Experimenty využívající jiné druhy energie.....	28
2.2 Laserové jiskry	29
2.2.1 Fyzikální charakteristiky laserových jisker	29
2.2.2 Způsoby iniciace chemických reakcí laserovýplazmatem.....	30
2.2.3 Chemické projevy laserových jisker.....	34
2.3 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce	37
2.4 Optická emisní spektroskopie.....	40
2.4.1 Emise optického záření plazmatem.....	41
2.4.2 Lokální termodynamická rovnováha.....	42
2.4.3 Vibrační a rotační teplota molekul.....	42
2.4.3.1 Simulace molekulových spekter	42
2.4.3.2 Metoda pyrometrické přímky.....	43

3. Experimentální část.....	46
3.1 Použité chemikálie.....	46
3.2 Přístrojové vybavení.....	47
3.2.1 Výkonový laserový systém PALS.....	47
3.2.2 Analytická měření.....	48
3.2.2.1 HPLC/MS.....	48
3.2.2.2 Separace reakčních směsí.....	49
3.2.3 Emisní spektroskopie.....	50
3.2.3.1 Spektrofotometr s ICCD detektorem.....	50
3.2.3.2 Kalibrační lampy.....	51
3.2.3.3 Pulzní tryska.....	52
3.2.4 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací	54
3.3 Pracovní postupy	55
3.3.1 Velká skleněná kyveta.....	55
3.3.1.1 Čištění kyvety.....	56
3.3.1.2 Plnění kyvety.....	56
3.3.2 Příprava vzorků pro analýzu.....	57
3.3.3 Chemická analýza vzorků	57
3.3.3.1 Derivatizační postup.....	58
3.3.4 Vlastní experiment.....	59
4. Výsledky a diskuse.....	61
4.1 Generace velkých laserových jisker.....	61
4.2 Chemická analýza stálých produktů.....	62
4.2.1 Detekce aminokyselin.....	63
4.3 Emisní spektroskopie LiDB plazmatu.....	67
4.3.1 Statická velkoobjemová skleněná kyveta.....	67
4.3.1.1 Čisté složky studovaných plynných směsí.....	67
4.3.1.1.1 Oxid uhelnatý.....	67
4.3.1.1.1.1 Stanovení vibrační a rotační teploty.....	70
4.3.1.1.2 Dusík.....	71
4.3.1.1.3 Vodní páry.....	72
4.3.1.1.3.1 Stanovení excitační teploty.....	73

4.3.1.2 Plynné směsi.....	74
4.3.1.2.1 Směs CO-N ₂ -H ₂ O.....	74
4.3.1.2.1.1 Časově rozlišené emisní spektrum.....	78
4.3.1.2.1.2 Stanovení vibrační teploty.....	79
4.3.1.2.1.3 Vysoce rozlišená infračervená spektroskopie	81
4.3.1.2.2 Směs CO ₂ -N ₂ -H ₂ O.....	84
4.3.1.2.2.1 Stanovení vibrační teploty.....	86
4.3.1.2.3 Směs NH ₃ -CH ₄ -H ₂ -H ₂ O.....	87
4.3.1.2.3.1 Stanovení vibrační, rotační a excitační teploty.....	89
4.3.2 Dynamický experiment s pulzní tryskou.....	91
4.3.2.1 Optická spektra.....	91
4.3.2.2 Krátkovlnná spektra.....	94
5. Závěr	98
6. Literatura.....	103
Seznam použitých symbolů a zkratek.....	114
Seznam publikací.....	116

Úvod a cíle práce

Vznik života byl nepochybně jedinečnou událostí v historii naší planety. Snažit se reprodukovat tento proces je jako skládat mozaiku tvořenou z tisíců malých střípek. Tyto střípky představují informace získané z mnoha často značně vzdálených vědních oborů.

Je těžké definovat pojem „života“. Evoluce na Zemi stále probíhá a primitivní život se ve svých počátcích se jistě výrazně lišil od toho dnešního. Z těchto důvodů lze v současnosti navrhovat a provádět pouze hypotetické popisy primitivního života. Země ve svém historickém vývoji pravděpodobně několikrát přetvořila svůj povrch i atmosféru a následná etapa vždy téměř dokonale zahladila stopy té předešlé. Život na Zemi vzniknul v období před 4.5 až 3.8 miliardami let. Tak obrovské časové období nedovoluje opakování prebiotické chemie v laboratoři. Simulace mohou tedy svým způsobem pouze podpořit, či vyloučit jisté hypotézy z pohledu historické platnosti.

Minimální požadavky na vznik primitivního života lze pracovně vyvodit z následující definice: **primitivní život je na vodě závislým chemickým systémem schopným vývoje a mezigeneračního přenosu své molekulární informace**.

Lidé se od pradávna zabývali otázkou svého původu i vzniku života jako takového. Začátek vědeckého oboru zabývající se vznikem života se datuje do roku 1920 kdy vědci Oparin a Haldane vyslovili hypotézu, že vznik života by se měl chápát v souladu s možnými chemickými a fyzikálními procesy, probíhající na mladé Zemi.

O renesanci tohoto vědního oboru se postaral Stanley Miller, který v roce 1953 provedl svůj známý experiment s elektrickým výbojem v silně redukční atmosféře, na jehož konci identifikoval několik jednoduchých organických sloučenin. Tehdy se alespoň na chvíli zdálo, že je pouze věcí času, kdy bude otázka vzniku života na Zemi zodpovězena.

Na konci sedmdesátých let, po dvou desetiletích soustavné vědecké činnosti, začalo být zřejmé, že objasnění vzniku života na Zemi nebude tak snadný úkol jak se z počátku jevil. Vedl k tomu především posun v představách o složení rané zemské atmosféry. Geochemici předložili model neutrální (či jen mírně redukční) atmosféry, v nichž Millerův experiment poskytuje jen nevýrazné výsledky.

Druhý výrazný impuls dostal tento obor v roce 1982, kdy Thomas Cech objevil katalytickou schopnost RNA. Znovu zavládlo ve vědecké obci nadšení a očekávalo se brzké rozřešení tohoto problému.

Dnes, na počátku 21. století teprve obtížně a složitě hledáme odpověď na otázku jak

vznikl na naší Zemi život. Jak se moderní věda vyvíjí postupuje i výzkum týkající se vzniku života na Zemi. Moderní technologie poskytuji nové, stále dokonalejší metody pro výzkum vzniku života. Máme k dispozici stále silnější a sofistikovanější pulzní zdroje energie, které umožňují dobře simulovat přírodní děje o vysoké hustotě energie (atmosférické výboje - blesky; dopady mimozemských těles do atmosféry) v plně kontrolovaných laboratorních podmínkách. S rozvojem moderní vědy se lidstvo dostává dál a dál do vesmíru a zkoumá životní podmínky na povrchu ostatních planet naší sluneční soustavy. Všechny tyto skutečnosti přinášejí nové cenné informace a doplňují střípky naší mozaiky.

Přes všechn pokrok v této věci však stále zůstávají nezodpovězeny některé otázky týkající se základních atributů života na Zemi. Jednou z nich je, zda život opravdu vznikl zde na Zemi, nebo se formoval někde ve vesmíru (v mezihvězdných oblacích galaktické hmoty) a následně byl na Zemi dopraven některým z vesmírných těles (kometou, asteroidem). Záhadou stále zůstává proč všechny živé organismy žijící na planetě Země obsahují L-aminokyseliny a D-cukry, zatímco stejné látky uměle připravené obsahují oba enantiomery. Zkušeností ověřený optimismus nám velí předpokládat, že v budoucnu se podaří hodnověrně vysvětlit i tyto nejasnosti. Pak bude možno předložit realistické scénáře vzniku prvního živého organismu. Lze očekávat, že tyto znalosti, které se nám dnes často jeví jako poněkud vyjímečné, budou mít v budoucnu vysokou cenu. Půjde jich totiž využít například k šíření života a životu příznivých podmínek mimo naši Zemi.

Předmětem této práce samozřejmě není objasnit vznik života na Zemi. Chtěla bych touto disertační prací nalézt odpověď na následující otázku: „**Lze z jednoduchých anorganických plynů (CO, CO₂, H₂O, CH₄, NH₃, H₂ a N₂) syntetizovat pomocí velkých laserových jisker jednoduché organické molekuly, které se mohly účastnit vzniku života v prvních stádiích formování naší planety?**“ Předpokládám, že velké laserové jiskry by měly být dobrým modelem, simulujícím chemické projevy atmosférických dějů o vysoké hustotě energie, bleskové výboje nebo vysokorychlostní dopady mimozemských těles.

Nástrojem, který mi umožnil simulovat tyto extrémní a drastické podmínky v rané zemské atmosféře byl jódový disociační laserový systém PALS, poskytující kJ energie blízkého infračerveného záření ($\lambda = 13152\text{nm}$) v krátkých, půl nanosekundy trvajících pulzech.

Tato disertační práce byla vypracována na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR jako součást mého doktorandského studia na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2002-2005. Experimenty s výkonovým laserovým systémem byly realizovány ve společné laboratoři Fyzikálního ústavu AV ČR a Ústavu fyziky plazmatu AV ČR- badatelské centrum PALS.

Prohlašuji, že jsem pod vedením školitele Doc. RNDr. Svatopluka Civiše, CSc. pracovala samostatně a veškerou literaturu jsem řádně citovala.

V Praze 15. 12. 2005

Dagmar Baláková

2. Teoretická část

2.1 Chemická evoluce

2.1.1 Vývoj složení rané zemské atmosféry

Složení rané zemské atmosféry je už celou řadu let předmětem zkoumání mnoha vědních oborů a to z důvodu, že právě atmosférické složení mělo pravěpodobně velký vliv na vznik života na Zemi.

Z radiometrických měření bylo zjištěno, že naše Země i celý sluneční systém jsou staré přibližně 4,5 miliardy let. Nejstarší zachované sedimentární skály nacházející se na Isua, West Greenlandu jsou staré asi 3,8 miliardy let¹. Jejich izotopické složení uhlíku ukazuje, že poměr organického uhlíku a uhličitanů v sedimentech je podobné tomu současnemu, což ukazuje na přítomnost fotosyntetizujících organismů. Některé magmatické skály jsou ještě starší, ty ale neobsahují skoro žádné informace o složení původní atmosféry a oceánu¹. Z toho vyplývá, že podmínky počátečních 0,7 miliardy let nám nejsou známy a můžeme je pouze odhadovat z teoretických modelů. Tabulka 2.1.1 zachycuje atmosférické složení okolních planet¹.

Tab. 2.1.1: Složení atmosféry okolních planet.

Planeta	Celkový tlak [10 ⁵ Pa]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	Ne [ppm]	Ar	³⁶ Ar	Kr	Xe	H ₂ O
Venuše	92	96,5	3,5	7	70	35	0,05	<0,04	30-200
Země	1,013	0,033	78	18,2	9,340	31	1,14	0,087	≤ 3%
**	70	98	1,5	0,4	190	0,6			
Mars	0,006	95,3	2,7	2,5	16 000	5	0,3	0,08	≤ 100

** celková zásoba plynných složek na povrchu Země

Již v roce 1919 Osborne a později také Haldane vyslovili hypotézu, že raná Země byla pokryta vodní párou a oxidem uhličitým.

V průběhu první poloviny minulého století byly modely rané zemské atmosféry ovlivněny hlavně představami ruského vědce A.I. Oparina² a Američana Harolda Ureye³. Geochemik Urey zastával názor, že raná zemská atmosféra byla tvořena hlavně vodíkem, methanem a amoniakem. Stejné plyny totiž tvoří atmosféru největších planet naší sluneční soustavy Jupiteru a Saturnu. Svůj názor zdůvodňoval tím, že všechny planety měly na počátku stejně složení atmosféry, shodné se složením sluneční mlhoviny, ze které vznikly. Jupiter a Saturn jako největší planety naší Sluneční soustavy mají zákonitě také největší gravitaci, jejímž vlivem zůstalo složení jejich atmosféry stejné. Svoji teorii též opodstatňoval tím, že vysoce oxidační podmínky jsou v kosmu velmi vzácné. Ureyovi představy o složení zemské atmosféry byly v roce 1953 podpořeny experimentem, který provedl jeho student Stanley Miller⁴. Miller ukázal, že je možné syntetizovat aminokyseliny a jiné jednoduché organické látky pomocí elektrického výboje ve směsi $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ^{4,5}.

Odlišnou teorii vyslovil jiný americký geochemik Williamem Rubem^{6,7}. Rubey poukázal na to, že současné sopečné plyny jsou relativně oxidační. Většina vodíku pocházejícího ze sopečných plynů je uvolňována spíše ve formě vodní páry než jako samotný vodík a většina uhlíku je uvolňována častěji ve formě oxidu uhličitého než jako oxid uhelnatý nebo methan. Sopečné emise také neobsahují žádný amoniak. Proto předpokládal, že raná zemská atmosféra byla podobná té současné pouze s tím rozdílem, že v ní nebyl přítomen kyslík.

O renesanci Rubeyho představ se v šedesátých letech zasloužil Holland⁸, který vyslovil ideu, že zemská atmosféra prošla dvěma různými stadiji: 1) silně redukčním stadium poznamenaným emitovanými plyny, které byly v rovnováze s kovovým železem, obsaženým v zemské kůře 2) oxidačním obdobím, ve kterém v atmosféře dominovaly plyny podobné současným sopečným plynům. Holland také na základě termodynamických výpočtů ukázal, že oxid uhličitý mohl být dominantní složkou sopečných emisí pouze tehdy, pokud zemská kúra neobsahovala kovové železo. Předpokládal, že se methan a amoniak mohly uvolňovat z nitra planety pouze před tím, než se kovové železo přesunulo ze zemské kúry do zemského jádra.

V současnosti je všeobecně akceptována teorie, že terrestriální (Zemi podobné) planety vznikly ze zbytků pevného materiálu zkondenzovaného ze sluneční mlhoviny (takzvaný protoplanetární disk)⁹. Proto pravděpodobně existovala také původní atmosféra dnes nazývaná jako primární atmosféra, která byla tvořena pouze plyny pocházejícími ze sluneční mlhoviny. Zatímco primární atmosféra byla redukční, sekundární atmosféra, která vznikla následně uvolněním plynů původně zachycených v nitru naší Země byla pravděpodobně oxidační.

Postupně se měnily i představy o vzniku naší Země. Nejdříve se věřilo^{6,8}, že se Země utvářela poměrně pomalu se studeným nitrem, v němž se zachytávaly plyny, které byly později, jak se Země oteplovala vlivem radioaktivního rozpadu, postupně uvolňovány formou sopečných plynů a vytvářely tak atmosféru Země. Tyto plyny pak obsahovaly převážně vodík, methan a amoniak a to až do té doby než se utvořilo železné zemské jádro, od této chvíle pak byly podobné těm současným, obsahovaly tedy převážně vodní páru, oxid uhličitý a dusík se stopami vodíku a oxidu uhelnatého. Novější modely¹⁰ předpokládají, že se Země formovala až několik desítek milionů let a že její nitro bylo na počátku horké následkem dopadu velkých mimozemských těles, při jednom z nichž vznikl i náš Měsíc. Zemské jádro se pak formovalo současně s formováním Země^{11,12}, těžké prvky klesly až do středu Země a lehké pak vyplavaly na povrch a tedy kovové železo mohlo být dostatečně vzdáleno od zemské kůry. Sopečné plyny pak tedy mohly být již od počátku (4.5 miliardy let) relativně oxidační¹³.

V současnosti se ukazuje, že dokonce ani po ukončení hlavní růstové fáze Země nebyly podmínky na jejím povrchu neměnné. Podle stáří měsíčních kráterů se dá určit, že na systém Země-Měsíc dopadaly velké objekty (pozůstatky protoplanetárního disku)¹⁴ o průměru až 100 km asi až do doby před 3.8 miliardami let. Také tyto dopadající objekty mohly ovlivnit složení zemské atmosféry. Pokud obsahovaly uhlík, mohly být oxidovány za vzniku oxidu uhelnatého. Naopak, oxid uhličitý přítomný zemské atmosféře mohl být redukován kovovým železem obsaženým v těchto objektech. Tlakové vlny, vzniklé při dopadech těchto velkých těles, mohly indukovat reakci oxidu uhličitého a dusíku za vzniku oxidu dusného¹⁵.

Ze všech těchto nastíněných teorií stále není zcela jasné jaké tedy bylo složení atmosféry v době vzniku života na Zemi. Období nejsilnějšího bombardování Země mimozemskými tělesy skončilo přibližně před 3.8 miliardami let. Dopady velkých těles odpařovaly vrchní vrstvu oceánů, pokud dopadající těleso mělo průměr větší než 440 km byl dokonce odpařen celý povrch oceánu, čímž se povrch Země sterilizoval¹. Z toho vyplývá, že ačkoliv první živé organismy mohly vzniknout kdykoliv v průběhu historie Země, patrně by toto období nepřežily. Nejstarší dobře zachované mikrofosílie, které mají strukturu podobnou dnešním zeleným řasám jsou staré asi 3.5 miliardy let¹⁶. Tímto odhadem nám vzniká poměrně úzký časový interval, v kterém mohl vzniknout život na Zemi.

Jak už bylo zmíněno dnešní sopečné plyny jsou relativně oxidační, obsahující převážně oxid uhličitý a dusík. Zda byla atmosféra v době vzniku života oxidační nebo redukční patrně záviselo převážně na tom, jaký byl momentální oxidační stav vrchní části

zemské kůry¹⁷. Pokud byl její stav redukční převažovaly by plyny jako vodík, vodní pára, oxid uhelnatý a dusík.

V posledních letech je stále více prosazován názor, že v době vzniku života na Zemi byla atmosféra tvořena převážně oxidem uhličitým, dusíkem a vodní párou v kombinaci s menším množstvím oxidu uhelnatého, methanu a vodíku^{14,18,19}. Walker¹⁸ dokonce předpokládal, že parciální tlak oxidu uhličitého v rané zemské atmosféře mohl být větší než 10 barů. Koncept CO₂ bohaté atmosféry byl také podpořen fotochemickými studiemi²⁰⁻²⁶, které ukázaly, že methan a oxid uhelnatý by byly okamžitě oxidovány hydroxylovými radikály, produkovanými fotolýzou vodní páry²⁷. Amoniak je značně rozpustný ve vodě, z tohoto důvodu by se ztrácel z atmosféry vymýváním dešti. Dále dokázali, že bez přítomnosti kontinuálního zdroje amoniaku a methanu, by byla životnost silně redukční atmosféry, pokud někdy existovala, extrémně krátkodobá. Tato teorie byla podpořena také geochemiky²⁸⁻²⁹.

Významným faktorem však je, že silně redukční atmosféra je daleko příznivější pro syntézu bioorganických látek než atmosféra tvořená směsí CO₂-N₂-H₂O. Schelsinger a Miller³⁰ publikovali, že výtěžek aminokyselin ze směsi CH₄-N₂-H₂O je 1% zatímco ze směsi CO₂-N₂-H₂O je pouze 0.0006%. Autoři³¹ tvrdí, že zemská kůra a oceány se utvářeli před 4.3 milardami let. To by znamenalo, že precipitace CO₂ ve formě CaCO₃ nebo MgCO₃ mohla začít už před vznikem života, tím mohl být parciální tlak CO₂ v době vzniku života na Zemi mnohem nižší než se předpokládalo¹⁸ a mohla existovat N₂ dominantní atmosféra³². Autoři^{32,14} předpokládají, že dopady vesmírných objektů mohly na Zemi indukovat CO dominantní atmosféru, která je pro syntézu bioorganických látek příznivější než CO₂ dominantní atmosféra. Atmosféra Země mohla být obohacována oxidem uhelnatým vlivem dopadů vesmírných objektů. Organický uhlík, obsažený v těchto objektech mohl být oxidován v jiskrách při dopadu na Zemi, nebo horké kovové železo obsažené v těchto objektech mohlo redukovat přímo atmosférický oxid uhličitý¹⁴. CO dominantní atmosféra mohla zřejmě existovat někdy v období vzniku primitivních organismů, mohla přispívat k jejich vzniku, ale patrně rychle zanikla z výše uvedených důvodů.

2.1.2 Reakce chemické evoluce

Vzhledem k tomu, že životní procesy jsou založené na chemických principech, jsou zdroje a složení organických sloučenin na primitivní Zemi stále hlavním problémem výzkumu biogeneze. V dnešní době je obecně přijímán názor, že život se na Zemi objevil někdy krátce

po jejím vzniku³³. Sekvence jednotlivých procesů vzniku života pravděpodobně začala syntézou jednoduchých organických molekul. Tyto jednoduché molekuly pak spolu reagovaly za tvorby polymerů a dále na stále více a více komplikované struktury až vznikl první systém, který mohl být nazýván živým viz tabulka 2.1.2³⁴.

Tab. 2.1.2: Shrnutí obecné linie vývoje atomů a molekul přes polymery na buňku.

Atom	Molekula	Polymer	Buňka
Vodík	Kyselina	Lipid	Molekulová agregace
Uhlík	Cukr	Celulóza	+
Kyslík	Báze	Nukleová kyselina	→ Autokatalýza
Dusík	Aminokyselina	Protein	+
			Kompletace membrán

Ze zákonů termodynamiky a kinetiky vyplývá, že komplexní chemické sloučeniny mají konečné doby života. Každá chemická sloučenina, která není v rovnováze potřebuje zdroj, z kterého je doplnována. Bez takového zdroje je sloučenina degradována jedním nebo více směry na jednodušší molekuly. Z toho plyne, že pro úvahy o přítomnosti organického materiálu v prebiotickém prostředí je nutné vzít v úvahu jak jeho zdroje, tak i jeho spotřebu. Příklady spotřebovávání jsou fotochemická degradace organických sloučenin vystavených účinkům UV záření, hydrolytická degradace organických sloučenin rozpuštěných ve vodních roztocích a termální degradace účinkem sopečné činosti³⁵. Tyto procesy se změnily až se vznikem prvního metabolického systému – buňky. Živé systémy jsou schopny zachytávat energii a živiny z prostředí a opět je pozměněné vracet do okolí. Vznik života tedy zásadně změnil globální zdroje a spotřeby organických látek³⁵. Vznikl první biologický zdroj organického materiálu a tedy i první biologický spotřebitel organických látek.

V současnosti jsou prostudovány reakce vedoucí ke vzniku aminokyselin, purinových bází a jednoduchých uhlovodíků, existují stále ještě mezery týkající se zejména syntézy nukleových kyselin. Jako příklad, stále není známo proč byla ze směsi cukrů vznikajících formosovou reakcí vybrána právě pentóza ribóza jako základní složka nukleových kyselin. Není těžké syntetizovat dusíkaté báze jako je pyridin nebo purin, ale zatím není známá přímá syntéza nukleotidů. Také je relativně obtížné, při simulaci možných prebiotických podmínek syntetizovat tuky, především jejich uhlíkaté řetězce.

Jednou z největších záhad stále zůstává proč živé organismy obsahují L-aminokyseliny a D-cukry, zatímco téměř všechny simulace prebiotických procesů vedou ke vzniku racemických směsí.

Předpokládáme-li, že máme vhodný zdroj syntézy monomerních jednotek, dalším krokem je polymerizace těchto jednotek a vznik polymeru. To znamená, že reakce je řízena tak, aby byly jednotlivé monomery propojeny. Vznikne mezi nimi kovalentní vazba a jsou vytvořeny větší molekuly. Pouze několik druhů chemických vazeb se zúčastňuje polymerizační chemie. Jsou to především esterové, peptidové a glykosidové vazby. Všechny tyto vazby vznikají při kondenzačních reakcích nebo při dehydrolýze (syntéza spojená s dehydratací).

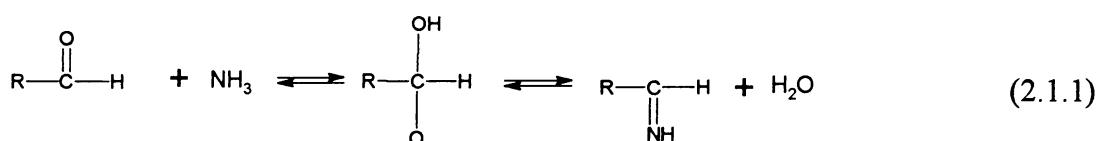
V roce 1958 Fox a Harada³⁶ zahřívali a dehydratovali směs aminokyselin a zjistili, že okolo stovky aminokyselin bylo propojeno různými typy vazeb mezi nimiž nechyběly ani peptidové vazby. Usher³⁷ v roce 1977 ukázal, že relativně nízké teploty mohou řídit vznik fosfodiesterových vazeb mezi dvěma již existujícími oligonukleotidy. Hargreaves a kol.³⁸ a Oró se spolupracovníky³⁹ ukázali, že jednoduché fosfolipidy mohou být syntetizovány pokud jsou zahřívány mastné kyseliny a poté jsou vysušeny v přítomnosti glycerolu a fosfátu. Od polymerů je ale stále ještě dlouhá cesta k vytvoření prvního samoreprodukčního systému.

2.1.2.1 Syntéza aminokyselin

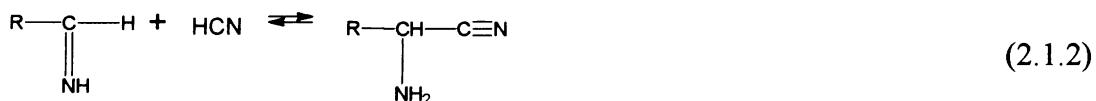
Jako první biologicky zajímavé sloučeniny vzniklé při simulaci podmínek na primitivní Zemi byly studovány aminokyseliny⁴. V současnosti existuje několik známých syntéz, které vedou ke vzniku aminokyselin.

Nejstarší známou organickou syntézou aminokyselin je Streckerova syntéza

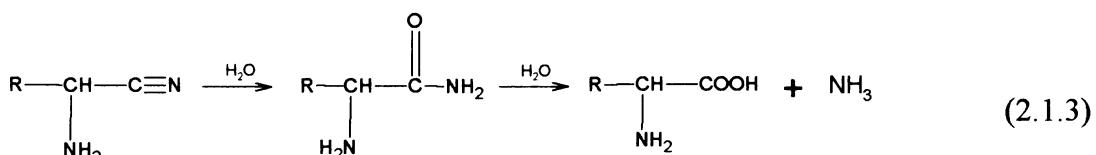
V první fázi této syntézy dochází k adici amoniaku na aldehyd za vzniku iminu:



V druhé fázi dochází k adici kyanidu na iminovou skupinu za vzniká aminonitrilu:



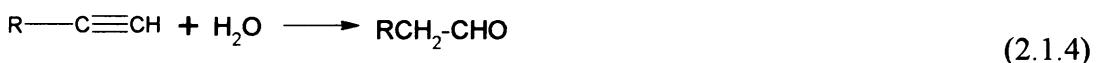
Tyto kroky jsou reversibilní. Reakce je dokončena irreversibilní hydrolyzou nitrilu:



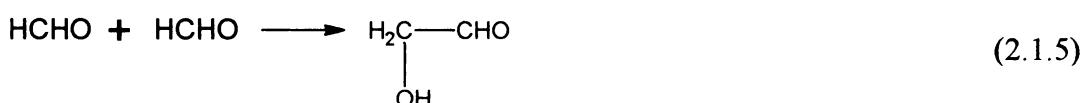
V syntetické organické chemii je Steckerova syntéza obvykle dokončena hydrolyzou aminonitrilu silnou kyselinou (občas se používá i zásada). V primitivním oceánu o pH = 8 by však hydrolyza probíhala velmi pomalu. Toto není vážný problém protože tato reakce by rozhodně proběhla do 10 000 let, což je krátký časový interval vzhledem k času, který je k dispozici pro prebiotickou syntézu. Pro Streckerovu syntézu aminokyselin jako jsou glycín, alanin a serin je nezbytný nejen kyanovodík, který se získává velmi snadno, ale také odpovídající aldehydy: formaldehyd, acetaldehyd a glykolaldehyd.

Jednoduché alifatické aldehydy lze získávat poměrně snadno účinkem elektrického výboje nebo UV záření ve směsi methan-voda. UV záření je účinější pro syntézu jednoduchých alifatických aldehydů, zatímco při elektrickém výboji vzniká více kyanovodíku⁴⁰.

Aldehydový prekursor složitějších aminokyselin může být v roztoku syntetizován aldolovou kondenzací, reakcí v plynné fázi nebo hydratací aktivovaného acetylenu

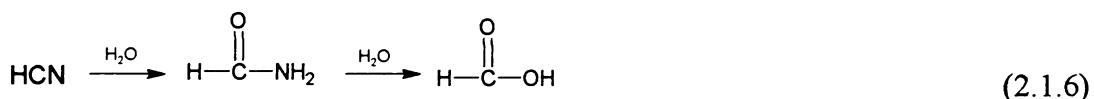


Například glykolaldehyd může být syntetizován kondenzací dvou molekul formaldehydu

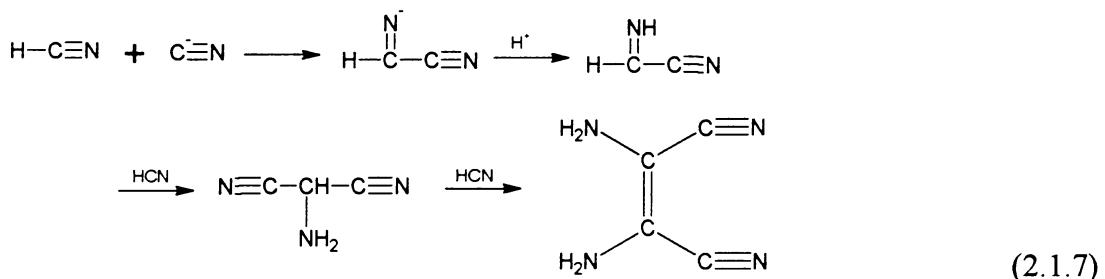


Alternativa Streckerovy syntézy byla publikována Ponnamperumou⁴¹, kdy v obloukovém elektrickém výboji ve směsi methanu a amoniaku přímo vznikaly nitrily glycinu, alaninu a sarcosinu ($\text{CH}_3\text{-HN-CH}_2\text{-CN}$).

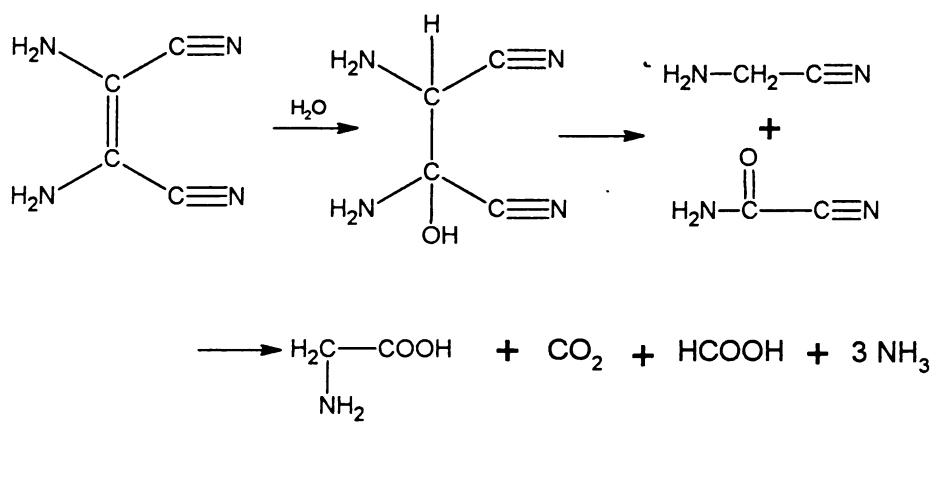
Další známou syntézou aminokyselin je jejich syntéza z kyanovodíku. Ve zředěných roztocích se může HCN hydrolyzovat za vzniku formamidu a kyseliny mravenčí:



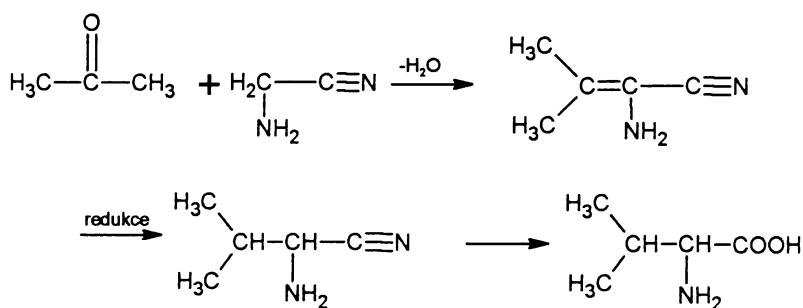
Ve více koncentrovaných roztocích při pH blížících se 9 dochází k polymerizačním reakcím. Rychlosť určujícím krokem je patrně nukleofilní atak CN^- na HCN. Vzniklý dimer (iminoacetonitril) se aduje na další molekulu HCN a vzniká tak trimer (aminomalononitril) a dále až tetramer (diaminomaleonitril-DAMN), což je jediný izolovatelný oligomer vzniklý ireverzibilně ve vodném roztoku 0.1-1M HCN⁴².



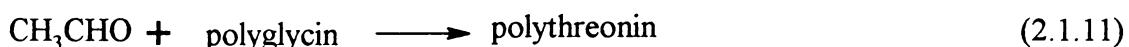
Hydrolyzou jak trimeru tak tetrameru vzniká glycín, ale v koncentrovanějších roztocích je důležitějším meziproduktem tetramer HCN. Vznik glycinu z tetrameru HCN reakcí s vodou vyjadřuje reakce :



Valin nebo isoleucin mohou být syntetizovány z kyanidu polymerizační reakcí pokud je do reakční směsi přidán aceton nebo methyl-ethyl keton.



Více komplexní aminokyseliny lze získat z jednodušších aminokyselin jejich modifikací ve vodném roztoku. Příklady těchto reakcí jsou:

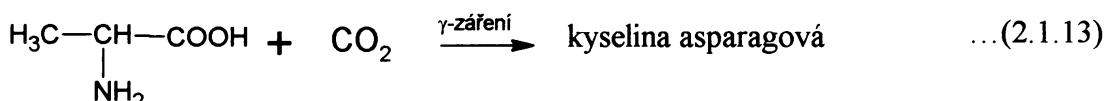


Ultrafialové záření katalyzuje reakci kdy je k polyglycinu, naadsorbovaném na bentonitu (zvláštní druh jílu), přidán alken⁴⁰:



Leucin a isoleucin vznikají podobnou reakcí pouze s tím rozdílem, že se do reakční směsi přidá $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ nebo $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

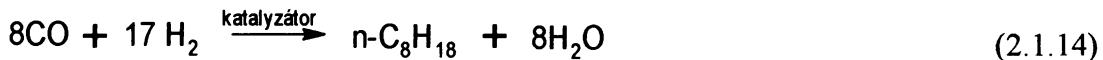
Účinkem ultrafialového záření nebo jiného vysoce energetického záření může ve vodných roztocích docházet ke konverzím mezi aminokyselinami například:



Miyakawa a Tamura³² popsali syntézu aminokyselin i jiným mechanismem bez přispění HCN, H_2CO nebo NH_3 a to, přidáním vody k amorfnímu filmu, vzniklému působením velmi teplého, hustého, silně ionizovaného plazmatu, ve směsi CO a N_2 . Každý výboj působil energií 180 J na 1 cm^3 plynné směsi po dobu 1 ms, přičemž při každém pokusu bylo použito 5000 výbojů. Amorfni CNO film měl velmi komplikovanou třídimenzionální strukturu obsahující nenasycené vazby a zachycené radikály⁴³. Tyto druhy filmů velmi ochotně adsorbuji vodu z atmosféry⁴³, takže některé reakce nastávají ihned jakmile je film vystaven atmosférické vlhkosti³². Filmy získané polymerizací $\text{CO-N}_2\text{-H}_2$ nebo CO-N_2 směsi byly nerozpustné ve vodě ani v ethanolu, což dokazuje že se jedná o amorfni látky s vysoce rozvětvenou strukturou. Nepatrný rozdíl v množství aminokyselin vzniklých ze směsi CO-N_2 a $\text{CO-N}_2\text{-H}_2$ ukazuje, že vodíkové atomy významně nepřispívají ke vzniku aminokyselin.

2.1.2.2 Syntéza jiných biologicky důležitých látek

Fisherovo-Tropschovou syntézou vznikají uhlovodíky z oxidu uhelnatého a vodíku například⁴⁰:

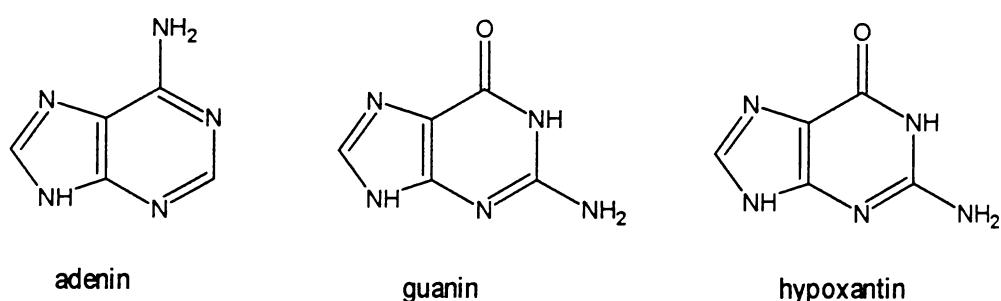


Jako katalyzátor se používají nejčastěji železo nebo nikl. Anders a jeho kolegové⁴⁴ ukázali, že touto reakcí ze připravit řadu látek zejména množství alifatických a aromatických uhlovodíků a alkoholů. Pokud je výchozí směs tvořena oxidem uhličitým, vodíkem a amoniakem, vznikají touto reakcí aminokyseliny, puriny, pyrimidiny a velké množství jiných látek.

Reakční mechanismus není příliš jasný ale jelikož je hlavním produktem reakce $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ kyanovodík, je pravděpodobné, že je reakční mechanismus podobný syntézám aminokyselin, purinu a pyrimidinu. Předpokládá se, že stejný typ reakcí probíhá v mezihvězdných oblacích a je zodpovědný za přítomnost organických látek nalezených v uhlíkatých meteoritech. Proto se také předpokládá, že podobný typ reakcí mohl probíhat na primitivní Zemi.

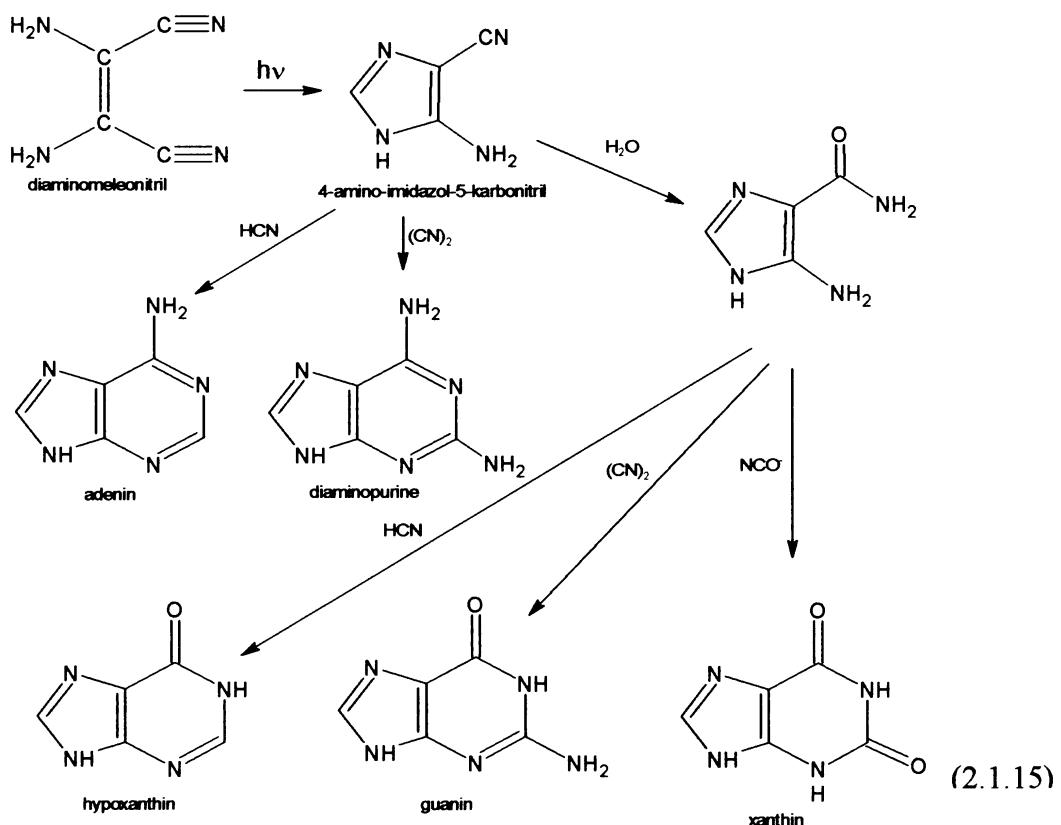
2.1.2.2.1 Syntéza purinů a chemie HCN

Nejdůležitější puriny jsou adenin a guanin, což jsou hlavní složky jak DNA tak i RNA. Hypoxantin je v malém množství přítomen v t-RNA

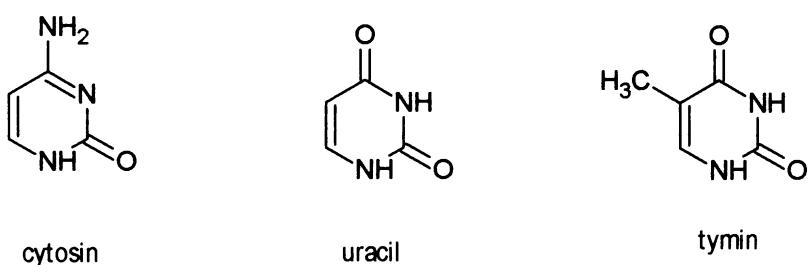


Oró⁴⁵ v 60 letech syntetizoval adenin zahříváním roztoku kyanidu amonného (>1.0M) při 70°C po dobu několika dnů a poté hydrolyzoval 6 M HCl.

Ferris a Orgel⁴⁶ objasnili mechanismus Oróva experimentu objevili jeho fotochemickou alternativu. Jako výchozí látka slouží tetramer HCN, což je produkt jeho samokondenzační reakce viz reakce 2.15.

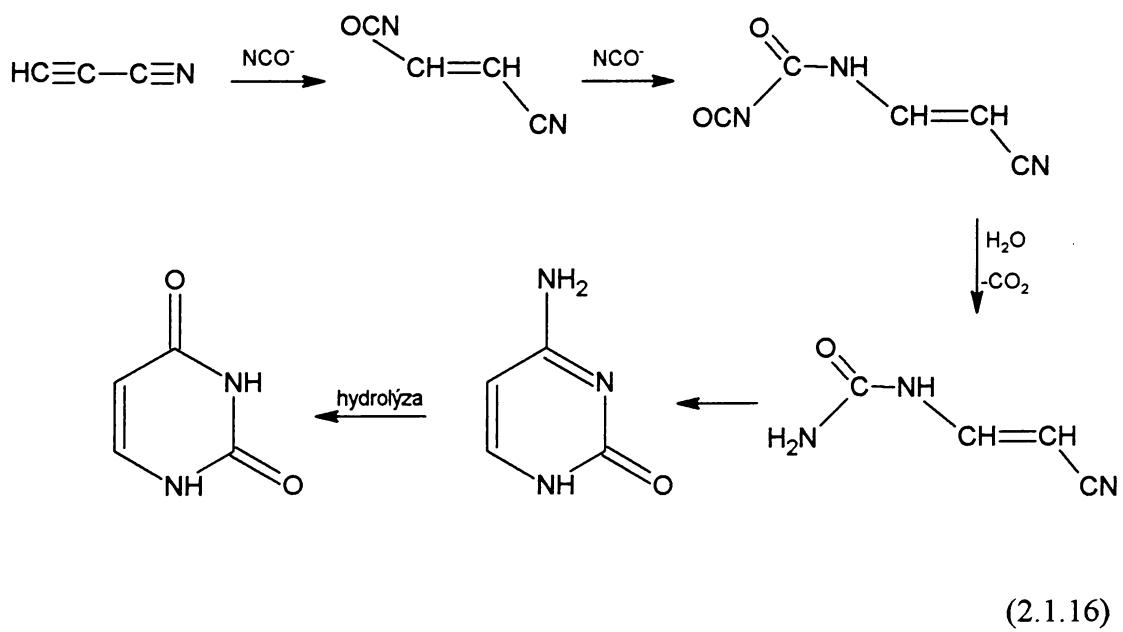


2.1.2.2.2 Syntéza pyrimidinů

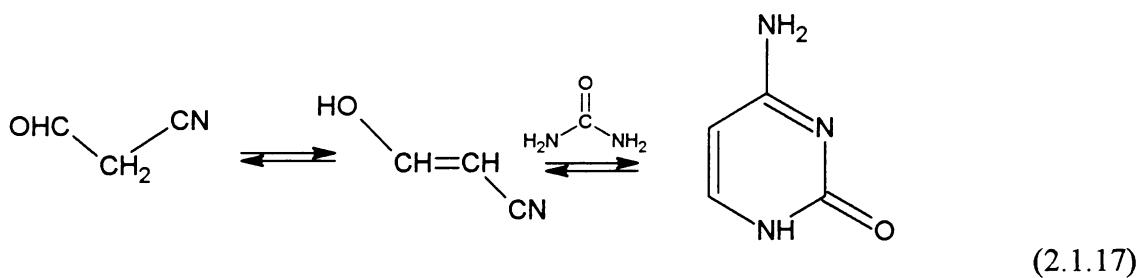


Jako výchozí látka pro syntézu pyrimidinů je považován kyanoacetylén⁴⁰. Jelikož bylo v Murchison meteoritu objeveno množství pyrimidinů, které odpovídalo asi jedné pětině množství purinů, předpokládá se, že syntéza jak purinů tak pyrimidinů byla za určitých

prebiotických podmínek možná. Bylo zjištěno, že cytosin se snadno hydrolyzuje na uracil⁴⁷. Proto se také většina pokusů zaměřuje na syntézu cytosinu.

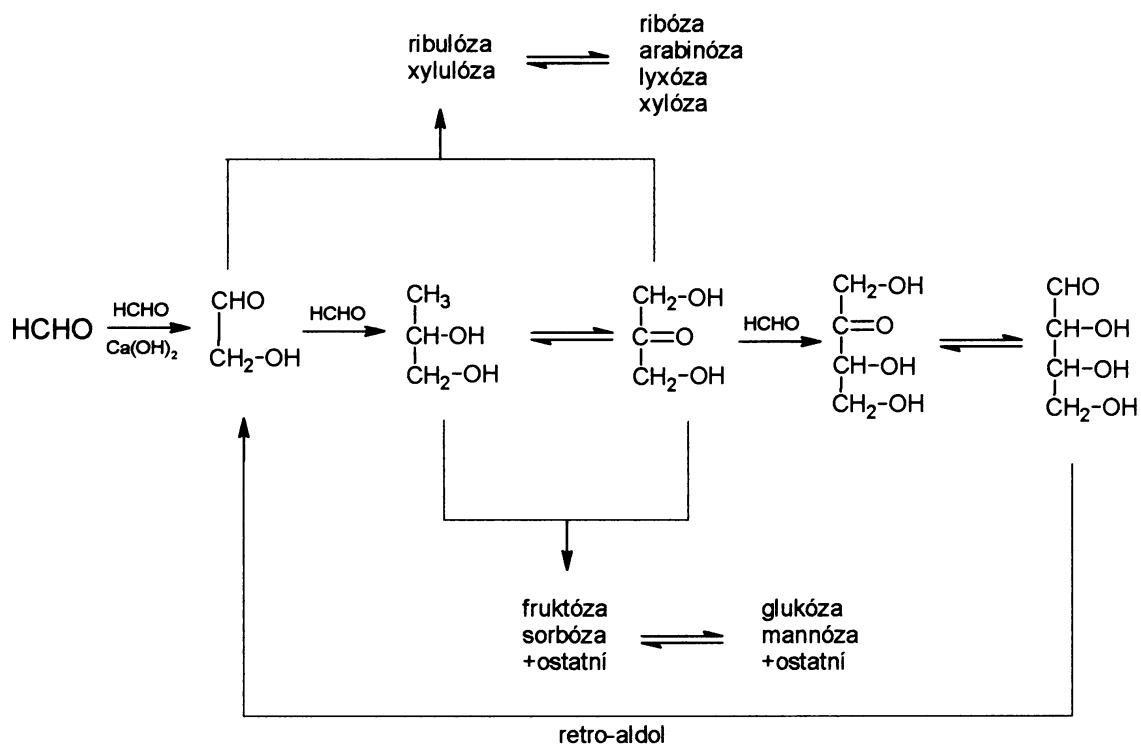


Jiný způsob syntézy pyrimidinů byl publikován Robertsonem a Millerem⁴⁸. Reakcí kyanoacetaldehydu (vzniká hydratací kyanoacetylu) s močovinou (což je velmi pravděpodobná prebiotická sloučenina vzniklá z kyanatanu⁴⁹) vzniká cytosin.



2.1.2.2.3 Syntéza cukrů

Formaldehyd byl první organickou látkou detegovanou ve vesmíru. Fakt, že formaldehyd je velmi důležitá prebiotická látka ověřil experimentálně Butlerow⁵⁰, když v roce 1861 provedl reakci později známou pod názvem formosová reakce. Je to reakce při níž z formaldehydu vzniká aldolovou kondenzací směs cukrů. Reakce je katalyzována alkalickým prostředím jako je například $\text{Ca}(\text{OH})_2$, čímž vzniká glykolaldehyd. Následuje kaskádovitá reakce, kterou vzniká směs trios, pentos, hexos a heptos jak v aldolové tak ketosové formě, s jednoduchými i rozvětvenými řetězci; viz schéma 2.1.18.



(2.1.18)

2.1.3 Zdroje energie pro chemickou evoluci

Přímé zdroje energie umožňující syntézu organických látek na primitivní Zemi byly sluneční a kosmické záření, elektrické výboje, tepelná sopečná energie, radioaktivita a rázové vlny^{40,51}. Je nutné zdůraznit, že žádný jednotlivý zdroj energie nebo jediný proces nemohl být zodpovědný za syntézu všech organických sloučenin na primitivní Zemi. Důležitost daného energetického zdroje závisí v podstatě pouze na jeho dostupnosti a na jeho účinnosti při syntéze dané látky⁵². Určení kvantitativně dominantního zdroje pro syntézu organických sloučenin je také silně závislé na složení tehdejší atmosféry Země. V tabulce 2.1.3^{33,40} je odhadovaný přehled zdrojů energie na Zemi v současnosti spolu s hodnotami energie kterou tyto zdroje poskytují.

Tab. 2.1.3: Současné zdroje energie na Zemi.

Zdroj	Energie (J/cm ² /rok)
Celkové sluneční záření	1090000
Ultrafialové záření	
<300 nm	14000
<250 nm	2360
<200 nm	170
<150 nm	7
Elektrický výboj	17
Kosmické záření	0,006
Radioaktivita (do hloubky 1km)	3,0
Sopečná činnost	0,5
Rázové vlny	4,6

Největším zdrojem energie je samozřejmě Slunce, ale pouze malá část jeho záření leží pod hranicí 200 nm, kde absorbuje primitivní atmosférické komponenty jako oxid uhelnatý, oxid uhličitý, methan, voda a amoniak. Pokud by byly vytvořeny více komplexní molekuly, hodnota jejich absorpcí se posouvá do oblasti 250 nm a vyšších vlnových délek, kde je dostupné větší množství energie. Se vznikem porfyrinů a jiných pigmentů by se stala možná i absorpcí ve viditelné oblasti. Je pravděpodobné, že ultrafialové záření hrálo významnou roli v syntéze organických látek³³. Většina fotochemických reakcí při této krátkých vlnových délkách, by se uskutečňovala ve vrchní atmosféře. Zde vzniklé látky by pak absorbovaly v oblasti delších vlnových délek ale také mohly být absorpcí ultrafialového záření opět

rozkládány ještě před dosáhnutím oceánu, kde se rozpustily a tím byly chráněny před fotochemickou destrukcí^{33,53}. Proto se naskytuje otázka zda rychlosť dekompozice látek v atmosféře byla větší nebo menší než rychlosť transportu látek do oceánu. V současné atmosféře ultrafialové záření o vlnových délkách pod 300 nm nedosáhne povrch Země⁴⁰. Záření o vlnových délkách pod 220 nm je absorbováno molekulami O₂ a molekuly O₃ absorbují záření o vlnových délkách mezi 220-320 nm. Avšak pokud byla primární atmosféra Země tvořena jinými plyny než je tvořena nyní, byla by pro tyto vlnové délky propustná. Velké množství energie je ve formě viditelného a infračerveného záření. To je sice neefektivní pro syntézu organických látek, ale může být důležité v oceánech, protože mnoho fotochemických transformací v roztocích nepotřebuje velké množství energie.

Druhou v pořadí je energie získaná z elektrických výbojů. Hodnota 17 v tabulce 2.1.3 odpovídá 3.8 J z bleskových výbojů a přibližně 13 J cm⁻² rok⁻¹ z výbojů korónových⁴⁰. Elektrické výboje se nacházejí blíže zemskému povrchu a tudíž transport vzniklých látek do oceánu by mohl být daleko účinnější. Energie bleskových a korónových výbojů je řádově srovnatelná s hodnotou ultrafialového záření pod hranicí 150 nm. Autoři⁵⁴ ukázali, že syntéza organických látek vlivem elektrického výboje by měla být srovnatelná, co se důležitosti týče, s každým jiným pozemským zdrojem energie. V tabulce 2.1.3 je pro množství energie využitelné z elektrických výbojů uvedena hodnota 17 J cm⁻² rok⁻¹. Poslední vědecké práce⁵⁴ ale ukazují, že tato hodnota je přeceněná o faktor 20 pro bleskové výboje a 120 pro výboje korónové. Všechny současné pokusy odhadnout energii využitelnou z elektrických výbojů se shodují na tom, že poměr bleskových a korónových výbojů na primitivní Zemi byl stejný s tím současným⁵⁴. V tabulce 2.1.4⁵⁴ je ukázáno jak se postupem času vyvíjel názor na množství energie využitelné z elektrických výbojů na primitivní Zemi.

Tab. 2.1.4: Odhady využitelné elektrické energie pro organickou syntézu na primitivní Zemi (J rok⁻¹).

	Bleskové výboje	Korónové výboje
Miller a Urey ⁵⁶ (1959)	2×10^{19}	6×10^{19}
Hill a spol. ⁵⁷ (1980)	2×10^{17}	-
Chameides a Walker (1981)	2×10^{18}	-
Borucki a Chameides (1984)	1×10^{18}	-
Chyba a Sagan ⁵⁵ (1991)	1×10^{18}	5×10^{17}

Na rozdíl od ultrafialového záření je elektrický výboj účinný při syntéze HCN ze směsi CH₄-NH₃-N₂. Ačkoli bylo ultrafialové záření nepochybně důležitým zdrojem energie zdá se pravděpodobné, že elektrické výboje byly hlavním zdrojem HCN a tím i hlavním zdrojem pro prebiotickou syntézu organických látek, protože HCN je důležitý intermediát právě v prebiotické syntéze viz kap. 2.1.2. Elektrické výboje mají oproti ultrafialovému záření ještě jednu velkou výhodu a to, že se vyskytují blízko zemského povrchu zatímco většina fotochemických reakcí, vznikajících účinky ultrafialového záření, probíhá ve vrchní atmosféře.

Kosmické záření obsahuje různé druhy vysokoenergetických částic jako jsou protony, ionty helia nebo elektrony. Autoři^{33,40} se domnívají, že energie kosmického záření je v současnosti, i byla v minulosti natolik nepatrná, že nemohla přispívat k syntéze organických látek. Tato domněnka byla vyvrácena Kobayashim a kol.⁵¹ Ve svých pokusech s různými druhy částic ukázali, že lze syntetizovat široké množství aminokyselin. Množství vzniklých produktů bylo úměrné energii deponované v reakční směsi a bylo nezávislé na druhu částic použitého záření, hodnotě energie částic i poměru dávky energie. To ukazuje, že nejenom primární, ale také sekundární částice, jaderné a elektro-magnetické kaskády, vzniklé v atmosféře, mohly přispívat k abiotické syntéze aminokyselinových prekurzorů. Kosmické záření tedy mohlo přispívat k vzniku organických látek na povrchu Země do té doby, než bylo odfiltrováno v atmosféře vrstvou ozonu.

Radioaktivita je slabým zdrojem energie pro syntézu organických látek. Radioaktivní rozpad uranu, thoria a draslíku by poskytoval⁵³ před 4×10^9 lety $12 \text{ J cm}^{-2} \text{ rok}^{-1}$, což je téměř čtyřnásobek jeho současně hodnoty. Vzhledem k tomu, že U, Th a K byly koncentrovány hlavně uvnitř hornin, které většinu vzniklé energie absorbovaly, pouze malá část z této energie byla dostupná v oceánech a v atmosféře a tudíž použitelná pro syntézu organických látek.

Energie získatelná ze sopečné činnosti má ještě menší hodnotu než již zmíněné energie. V současnosti je na zemském povrchu každý rok vytvořen asi 1 km^3 lávy. Dokonce kdyby produkce lávy byla v minulosti o řád větší než je nyní, nemělo by to na syntézu organických látek žádný vliv a tento způsob se dá považovat za neúčinný. Termální energie se dá použít k syntéze organických látek pouze pokud jsou jednotlivé atmosférické komponenty zahřány na teplotu 600°C nebo vyšší a vzniklé produkty jsou okamžitě zchlazeny⁴⁰. Proto by byl pro syntézu efektivní pouze povrch rozžhavené lávy. Termální sopečná energie nemůže být úplně zanedbána, ale její příspěvek k syntéze organických látek na primitivní Zemi byl zřejmě velmi malý. Naproti tomu ale mohla být termální energie důležitá v hydrosféře⁵¹.

Podmořské hydrotermální průduchy, které byly objeveny v sedmdesátých letech, jsou považovány za možné prostředí pro chemickou evoluci.

V roce 1992 provedli autoři⁵⁵ nový odhad hlavních zdrojů energie dostupných na Zemi před 4 miliardami let viz tab. 2.1.5.

Tab. 2.1.5: Odhady hlavních zdrojů energie dostupných na Zemi před 4 miliardami let.

Zdroj	Energie (J/rok)
Bleskové výboje	1×10^{18}
Korónové výboje	5×10^{17}
Ultrafialové záření	
<270 nm	1×10^{22}
<230 nm	5×10^{21}
<200 nm	6×10^{20}
Rázové vlny (meteory)	1×10^{17}
Rázové vlny (podopadové jiskry)	1×10^{20}

Autoři^{55,60} zjistili, že potenciálně nejdostupnějším zdrojem energie pro syntézu organických látek bylo sice dlouhovlnné ultrafialové záření, ale největší specifickou účinnost při jejich syntéze měly rázové vlny spojené s bleskovými výboji a dopady mimozemských těles do atmosféry.

2.1.4 Simulace procesů chemické evoluce v laboratoři

2.1.4.1 Experimenty s elektrickým výbojem

V prosinci 1952 se Stanley Miller z Chicagské university poprvé pokusil experimentálně ověřit Oparin-Haldaneovu hypotézu abiogeneze³. Miller, který tehdy po absolvování vysoké školy pracoval v laboratoři laureáta Nobelovy ceny Harolda Ureye, vypracoval metodu simulace tvorby monomerů na prebiotické Zemi. Modelová atmosféra obsahovala methan, amoniak, vodík a vodní páru. Tato plynná směs tedy byla silně redukční a odpovídala dobovým představám o složení zemské proto-atmosféry. Zkoušel dva typy výbojů, tichý elektrický výboj a elektrickou jiskru, pomocí kterých ozařoval směs několik dnů až týdnů.

Od těchto prvních průkopnických dní v historii simulací prebiotických dějů byly experimenty s elektrickým výbojem mnohokrát opakovány s atmosférou rozmanitého složení. Ve většině těchto experimentů^{30,42,46,61-67} byla použita, i přes množství modifikací, v podstatě stejná technika, jakou používal Miller. Mezi produkty pokusů s elektrickým výbojem bylo s jistotou identifikováno množství aminokyselin, a to jak proteinogenních tak i neproteinogenních. Millerův experiment navíc prokázal tvorbu formaldehydu a některých cukrů⁵. Všechny výše zmíněné experimenty probíhaly v silně nebo mírně redukčních modelových plynných směsích.

Z hlediska našeho studia jsou zajímavé dvě práce, v nichž autoři popsali syntézu aminokyselin pomocí elektrického výboje ze slabě redukční směsi, tedy CO₂-N₂-H₂O^{68,69}.

2.1.4.2 Experimenty s ultrafialovým zářením

Jak již bylo uvedeno, je sluneční ultrafialové záření považováno za hlavní zdroj energie na prebiotické Zemi; viz tab. 2.5. Avšak většina z předpokládaných složek prebiotické atmosféry (CH₄, CO, N₂, CO₂, NH₃, H₂O, H₂) absorbuje sluneční světlo téměř výlučně při vlnových délkách pod 200 nm. Jen malá část (0,015 %)⁷⁰ energie slunečního záření je tvořena zářením tak krátké vlnové délky. Uvedené složky atmosféry tak absorbují pouze nepatrné množství sluneční energie a fotochemická reakce probíhá jen nízkou rychlostí. Nejedná se však o závažné omezení, protože během mnoha milionů let by se projevil kumulativní účinek tohoto malého množství vhodné energie

V laboratorních modelových experimentech jsou jednoduché plyny vystaveny krátkovlnnému ultrafialovému záření (< 200 nm), které pochází z rezonančních čar zdroje o vysoké intenzitě emise^{66,71}. Záření o delších vlnových délkách λ>200nm používali při svých experimentech Sagan a Khare⁷². Při těchto experimentech jsou však výtěžky aminokyselin obvykle malé. Zpravidla se to vysvětluje skutečností, že ultrafialové záření není dobrým zdrojem pro tvorbu HCN, který je hlavním intermediátem ve Streckerové syntéze aminokyselin ;viz 2.1.2.1. Ultrafialové záření je však snad nejlepším zdrojem pro tvorbu aldehydů, které jsou podle Streckerova mechanismu také nezbytnými meziprodukty aminokyselin. Ponnamperuma prokázal, že kromě aminokyselin vzniká během ozařování ultrafialovými paprsky i ribóza a deoxyribóza⁷³.

Pro syntézu organických látek byly použity i další energetické zdroje záření. Takahashi⁷⁴ a Utsumi⁷⁵ použili synchrotronové záření. Energie synchrotronového záření je spojita od infračervené až do tvrdé rentgenové oblasti a zvláště intenzivní je ve vakuové ultrafialové a měkké rentgenové oblasti, kde fotoionizuje excituje malé plynné molekuly. Z tohoto důvodu může by mohlo být synchrotronové záření jedním z nejfektivnějších zdrojů pro syntézu organických látek⁷⁴, ve směsi atmosférických plynů Autoři si zvolili ozařovací směs slabě redukční, reprezentovanou CO₂, N₂ a H₂O. Energie fotonů byla v rozmezí mezi 1-1,8 keV. Následná analýza ukázala přítomnost pěti aminokyselin: glycinu, alaninu, serinu, kyseliny asparagové a glutamové.

2.1.4.3 Experimenty využívající jiné druhy energie

Mezi dalšími zdroji energie pro prebiotickou syntézu bylo uvozeno například sopečné teplo^{36,76}, kdy bylo v produktech vzniklých zahříváním směsi NH₃-CH₄-H₂O identifikováno několik aminokyselin. Jsou popsány experimenty, v nichž byl jako zdroj používán svazek elektronů, simulující radioaktivní záření zemské kůry⁷⁷. Autoři ozařovali směs methanu, amoniaku, vodní páry a vodíku. Následná analýza potvrdila přítomnost adeninu. Kobayashi a kol.⁷⁸ pomocí svazku protonů o energiích 2.5-4.0 MeV a 40 MeV, heliových jader (65 MeV) a elektronů (400 MeV – 1 GeV), tedy častic simulujících kosmické záření, připravili ve směsi CO, N₂ a H₂O celou řadu různých aminokyselin. Ukázali, že množství produktů je úměrné celkové energii, deponované v reakční směsi a je nezávislé na druhu použitých častic

Z hlediska našeho studia jsou zajímavé práce autorů Bar-Nuna a Shaviva⁷⁹⁻⁸¹, kteří využili jako zdroj energie pro iniciaci syntézy organických molekul rázové vlny, simulující dopad meteoritů na Zemi. Následná chemická analýza směsi potvrdila přítomnost několika aminokyselin.

Experimenty, využívající jako zdroj energie laserového záření, jsou pro tuto práci nejpodstatnější a budou detailně probrány v kapitole 2.3

2.2 Laserové jiskry

2.2.1 Fyzikální charakteristiky laserových jisker

Poměrně krátce po objevení rubínového laseru bylo zjištěno⁸²⁻⁸⁴, že při fokusování laserového záření v plynném prostředí dochází v určitém místě zužujícího se svazku k dielektrickému průrazu plynu (laser-induced dielectric breakdown – LIDB), čímž se v soustavě vytváří oblak dobře definovaného, relativně horkého a hustého plazmatu, ostře ohraničeného v prostoru a čase. Laserem indukovaný dielektrický průraz může být definován jako generování prakticky totálně ionizovaného plazmatu, vznikajícího za koncem laserového pulzu, obvykle provázeného zářením nebo zábleskem v oblasti fokusu⁸⁵. Kvantitativní zkoumání zahrnuje měření zeslabení laserového svazku a stupeň inonizace v ohniskové oblasti.

Jsou známy dva základní mechanismy vzniku a nárstu počtu elektronů⁸⁵. První mechanismus zahrnuje absorbci laserového záření elektrony. Jestliže elektrony dosáhnou dostatečné energie můžou srážkově ionizovat okolní plyn nebo pevnou látku podle rovnice:



Kde M představuje molekulu plynu, e^- elektron. Tato reakce vede ke vzniku kaskádového průrazu (LIDB), kdy koncentrace elektronů roste exponenciálně s časem. Aby došlo k průrazu musí být splněny dvě základní podmínky. Za prvé se v blízkosti fokusu musí nacházet počáteční volný elektron a za druhé elektron musí dosáhnou energie, která převyšuje ionizační energii plynu.

Druhým mechanismem je mnohofotonová ionizace (multiphoton ionization MPI) zahrnující současnou absorpci dostatečného množství fotonů atomem nebo molekulou vedoucí k její ionizaci. MPI může být popsána rovnicí:



Pokud je ϵ_l ionizační potenciál, počet fotonů n musí přesáhnout celou část $\epsilon_l I / h\nu + 1$. Stupeň ionizace je přímo úměrný I_l^n a elektronové hustotě kde, I_l je intenzita laseru. Pro konstantní I_l vzrůstá lineárně s časem. Mnohofotonová ionizace se uvažuje hlavně pro krátké vlnové délky

($\lambda < 1\mu\text{m}$). Jelikož ionizační potenciál většiny plynů je větší než 10eV byla by na ionizaci např. CO₂ laserem ($h\nu = 0,1 \text{ eV}$) nutná současná absorbce více než 100 fotonů a to je velmi nepravděpodobné.

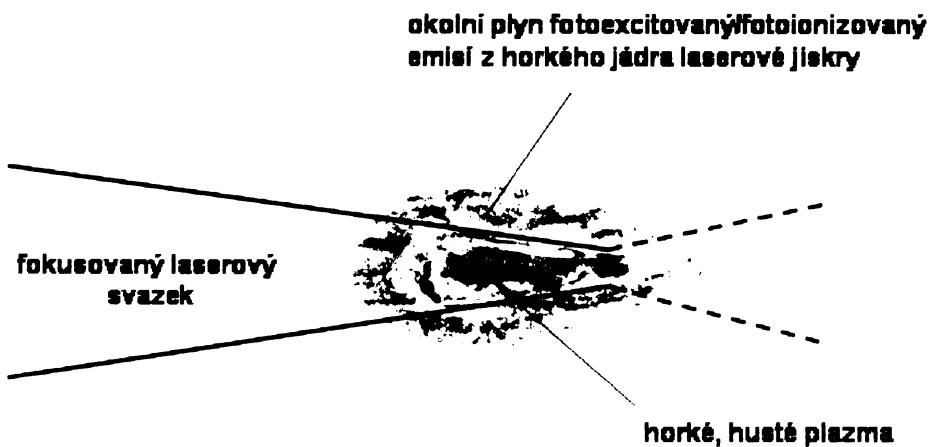
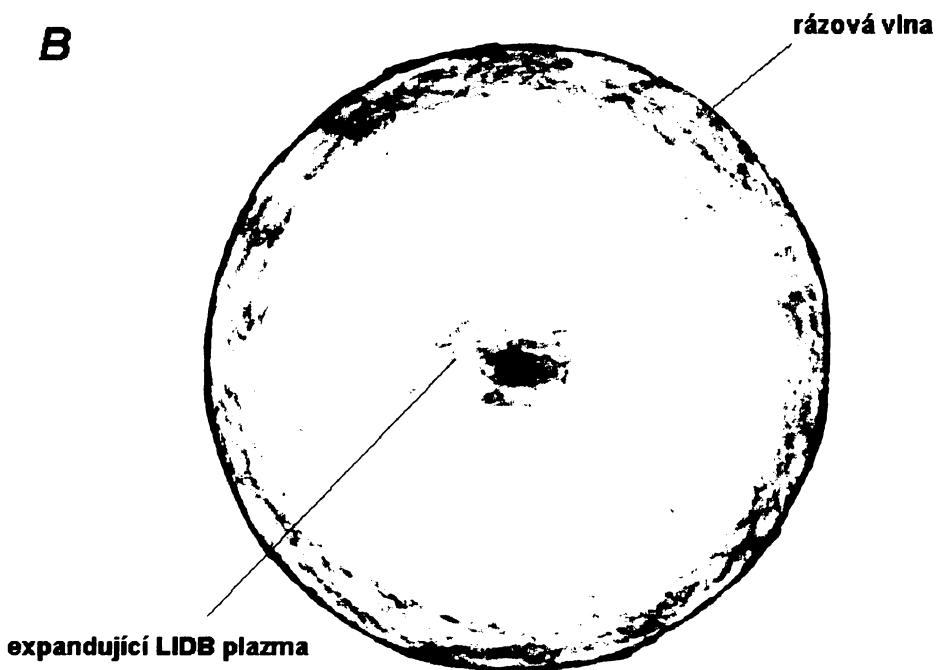
Jak LIDB tak i MPI vyžadují v homogenní plynné soustavě vysoké intenzity laseru, obvykle větší než 10^8 W/cm^2 . Pro pevné látky stačí většinou pouze 10^6 W/cm^2 .

2.2.2 Způsoby iniciace chemických reakcí laserovým plazmatem

V centrální oblasti laserové jiskry, přímo v laserem indukovaném plazmatu, lze z hlediska změn chemického složení soustavy uvažovat pouze rozkladné procesy. Hustota energie a hustota toku energie tam nabývají extrémně vysokých hodnot, při nichž se všechny molekuly rychle rozloží až na atomární ionty. Toto relativně malé, horké jádro laserového plazmatu je ovšem obklopeno velkým množstvím na počátku chladného molekulárního plynu. Je třeba tedy hledat odpověď na otázku, jakými procesy vlastně může laserová jiskra indukovat chemické reakce v molekulárním plynu. Energie laserového svazku, deponovaná v jiskře, se do okolí dostává v zásadě třemi cestami viz obr. 2.2.1:

- rázovou vlnou, která se v určitém okamžiku oddělí od expandujícího plazmatu,
- mísením a interakcí expandujícího plazmatu, charakterizovaného velmi vysokou teplotou a obsahem reaktivních částic (iontů, volných radikálů, atomů) v základních i excitovaných stavech, s okolním plynem
- krátkovlnným (UV-VUV/XUV) zářením a energetickými částicemi emitovanými plazmatem.

Jejich podíl na chemických změnách je dán jednak parametry laserového pulzu, určujícími teplotu a další klíčové charakteristiky jím generovaného plazmatu, jednak rozdíly jejich účinnosti při iniciaci chemických reakcí v dané molekulární soustavě.

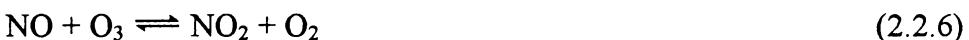
A**B**

Obr.2.2.1: Časový a prostorový vývoj laserové jiskry vzhledem k fyzikálním procesům, zodpovědným za chemické účinky laserové jiskry A) $t \leq \tau_{\text{pulzu}}$, kdy horké, husté jádro laserové jiskry emituje vysokoenergetické fotony a nabité částice B) $t > \tau_{\text{pulzu}}$ expandující LIDB plazma a projevy rázové vlny a tepelné působení plazmatu

Tvorba oxidů dusíku (NO a NO₂) ve vzduchu, jímž prochází bleskový kanál, byla úspěšně simulována laserovou jiskrou^{86,87}. Dle Zeldoviče⁸⁸ vzniká NO ve vysoce přehrátem vzduchu následovně:



NO₂ se pak vytváří z NO reakcemi⁸⁸:



Přestože byl tento, z hlediska chemie atmosféry velmi důležitý⁸⁹, proces laboratorně studován převážně s využitím elektrických výbojů (viz práce v cit.^{86,87,89}), studie s laserovou jiskrou^{86,872} významně přispěly k objasnění mechanismu chemického působení plazmatu.

Jak se na tvorbě NO indukované laserovou jiskrou ve vzduchu podílí ohřev reakční směsi rázovou vlnou a expandujícím plazmatem vyšetřoval Navarro-González a spol.⁸⁶. Jiskra, indukovaná ve vzduchu o atmosférickém tlaku pulzy Nd:YAG laseru (energie 300 mJ, délka 7 ns; vlnová délka 1064 nm), byla sledována pomocí laserové stínografie a interferometrie s časovým rozlišením. Těmito technikami byly stanoveny teploty expandujícího horkého plynu a rychlosti šíření čela rázové vlny. Z rychlosti šíření lze odvodit maximální teplotu v rázové vlně. Zohledněním nalezených teplotních rozsahů při termochemických výpočtech bylo zjištěno, že za daných podmínek se 99,8 % NO tvoří v horkém plynu expandující jiskry. Chemické působení rázové vlny je zde zanedbatelné.

Rahman a Cooray⁸⁷ sledovali pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru produkci NO a NO₂ indukovanou laserovým plazmatem generovaným ve vzduchu. Energie pulzů druhé harmonické Nd:YAG laseru se měnila od 13 mJ do 99 mJ, přitom v celém tomto rozsahu nedošlo ke změnám poměru výtěžků NO a NO₂, který byl roven 2,2. Poměr vyšší než jedna je v logice vzniku NO₂ z NO reakcemi (2.2.6) a (2.2.7). Zajimavé je, že se účinkem elektrických výbojů tvoří NO₂ jen 10 mol% z celkového množství NO a NO₂. Poměr výtěžků NO a NO₂ s laserovou jiskrou je tedy výrazně nižší než při elektrickém výboji, i když celkový výtěžek NO_x je v obou případech prakticky totožný. Proč tomu tak je, není zatím jasné. Hlavním cílem práce⁸⁷ ovšem bylo experimentálně ověřit model studovaného procesu založený na představě zamrzlé rovnováhy tvorby NO a sférické jiskry s gausovským

rozdělením teploty v radiálním směru. Maximum teploty se nachází ve středu jiskry. Je známo, že k maximální produkci NO dochází ve vzduchu při teplotách 3000-5000 K. Dojde-li k ochlazení reakční soustavy na teplotu pod 1000 K tak rychlému, aby se vytvořený NO nastačil rozložit, rovnováha se zabrzdí (zamrzne) ve stavu typickém pro teploty ≥ 3000 K. K tomu dochází při expanzi LIDB plazmatu do chladného okolního plynu. Model expanze laserové jiskry užity v práci⁸⁷ umožňuje vypočítat pro danou energii laserového pulzu objem vzduchu zahřátého na teplotu ≥ 3000 K. Hodnoty výtěžku NO_x měřené v závislosti na energii laserového pulzu se ukázaly jako přímo úměrné tomuto objemu. Přes svou jednoduchost, se tak diskutovaný model dobře osvědčil.

Pomocí optické emisní spektroskopie prokázali již začátkem osmdesátých let Langsam a Ronn⁹⁰ v různých karbonylech kovů excitaci výchozích látek a produktů UV-Vis zářením plazmatu vytvořeného fokusací TEA CO_2 laseru. Ke stanovení podílu fotochemických účinků UV záření LIDB plazmatu na celkových chemických změnách v okolním plynu byla využita^{91,92} dvojitá kyveta, jejíž části byly od sebe odděleny MgF_2 okénkem propouštějícím UV záření. Tímto způsobem zjistili, že fotochemicky vzniká čtvrtina celkového množství C_2H_2 , polovina C_2H_6 a desetina HCN vytvořeného laserovou jiskrou ve směsi plynů bohaté na CH_4 .

Záření velmi horkého LIDB plazmatu by mohlo vyřešit těžkosti, které provázejí studium syntézy organických sloučenin ve směsi plynů o složení rané zemské atmosféry ozářených rentgenovým synchrotronovým zářením^{93,75}. Při něm se musí synchrotronové záření dostat z vysokého vakua, kde je generováno, do kyvety naplněné plynem o relativně vysokém tlaku. Její vstupní okno tedy musí být dostatečně masivní, aby vydrželo přetlak⁷⁴. Dochází v něm pak ale ke značným ztrátám zářivé energie. Patrně ještě větší problém představuje fakt, že povrch okénka se uvnitř kyvety zapojuje do řady radiačně chemických procesů a je na něm deponována podstatná část produktů. Reakční soustavu již nemůžeme pokládat za homogenní. Naproti tomu laserová jiskra je generována přímo v ozařovaném plynu a zářivá energie se z ní do okolí šíří bez zbytečných ztrát.

Třetí cesty, kterou energie laserové jiskry stimuluje chemické reakce, se kromě výše zmíněných fotonů mohou v principu účastnit i nabité částice emitované horkým plazmatem jiskry. Rozsah vlivu nabitych častic plazmatu jiskry na okolní plyn je dán v prvé řadě tlakem tohoto plynu a elektronovou hustotou a teplotou LIDB plazmatu. Langsam a Ronn⁹⁰ soudí, že ionty plazmatu jiskry nemohou přenášet její energii hlouběji do okolního plynu, neboť dosah iontů předpokládané energie je v plynu daného tlaku příliš krátký. Chemické účinky laserové jiskry na tři vybrané anorganické fluoridy (SF_6 , NF_3 a SiF_4) vyšetřovali Jeleckij, Klimov a

Legasov⁹⁴, dospěli k závěru, že při dostatečně nízkých tlacích ($p < 2,7 \text{ kPa}$) je pozorováný, poměrně účinný rozklad SF_6 a NF_3 způsoben hlavně reaktivním záchytem volných elektronů z LIDB plazmatu. SiF_4 se za daných podmínek rozkládal velmi neochotně. Autoři⁹⁴ to vysvětlují tím, že reaktivní elektronový záchyt na SiF_4 nabývá nezanedbatelných hodnot účinných průřezů jen v úzkém rozsahu kinetických energií elektronů.

2.2.3 Chemické projevy laserových jisker

Již v roce 1966 bylo prokázáno⁹⁵, že spuštění laserové jiskry v molekulárním plynu vede k významným chemickým změnám v ozářené soustavě. V parách nízkomolekulárních organických látek, jmenovitě tetrachlormethanu, chloroformu, methanolu, acetonu a hexanu, byl fokusován svazek rubínového laseru. Vzniklé plazma bylo diagnostikováno prostřednictvím emisní spektroskopie v oblasti 230 nm až 695 nm. Ve spektrech dominovaly produkty rozkladních a ionizačních procesů (C , C^+ , C^{2+} , Cl^+ , O^+). Ovšem i v jednouhlíkových molekulárních plynech došlo k tvorbě C_2 . To svědčilo o otevření reakčních cest vedoucích ke vzniku víceuhlíkových molekul. Pomocí hmotnostní spektrometrie a plynové chromatografie byly v CCl_4 a CHCl_3 vystavených účinkům laserových jisker skutečně identifikovány molekuly tetrachlorethenu, hexachlorethanu, hexachlorbenzenu a oktachlornaftalenu.

Přestože výzkum chemických projevů laserových jisker byl zahájen ozařováním organických molekul⁹⁵, pokračoval od poloviny sedmdesátých letech hlavně s anorganickými plyny. Touto problematikou se soustavně zabýval Ronn se spolupracovníky^{90,96-99}. Využívali výkonového pulzního CO_2 laseru, generujícího intenzívní IČ záření (pokud není uvedeno jinak, byl laser naladěn na 10,6 μm) v pulzech délky $\sim 100 \text{ ns}$ nesoucích energii $\sim 1 \text{ J}$. Praktickým cílem těchto experimentů byla příprava malých pevných částic síry⁹⁶ a různých kovů (Fe, Mo, Cr) působením laserové jiskry na sulfid karbonylu^{96,97}, fluorid sírový ve směsi s molekulárním vodíkem⁹⁸ a na karbonyly uvedených kovů⁹⁰. Ronn a Earl⁹⁹ stimulovali LIDB reakci



Z ozářené směsi se vyloučily jemné částice UF_5 .

K renesanci zájmu o LIDB metodu syntézy malých pevných částic došlo s rozvojem výzkumu pevných nanočástic a nanočárticových materiálů. Majima se spolupracovníky¹⁰⁰

opakovali Ronnovy experimenty s $\text{Fe}(\text{CO})_5$. LIDB rozkladem pentakabonylu železa připravili vysoce izomorfní nanočástice železa o středním charakteristickém rozměru 13 nm. Popsaná metoda vykazuje ve srovnání s CO_2 laserem indukovaným rozkladem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fotosensibilizovaným SF_6 , kterým se autoři zabývali dříve, několik podstatných výhod. Především není třeba vytvářet homogenní směs $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a SF_6 , která je nestabilní už při laboratorní teplotě. Laserová jiskra poskytuje železo rozkladem čistého $\text{Fe}(\text{CO})_5$, což vylučuje kontaminaci vytvořených nanočastic železa nežádoucím FeF_2 . LIDB nevyžaduje rezonanční absorpci laserového záření výchozí látkou; laser tudíž nemusí být naladěn na pevně danou vlnovou délku a může být provozován za výkonově optimálních podmínek. Generace častic a reakční zóna vůbec jsou lokalizovány v blízkosti fokusu svazku a tak vzdáleny od vstupních okének kyvety. Nedochází k jejich tepelnému namáhání, zapojení do reakční soustavy a preferenční depozici častic na nich v takové míře, kterou musíme uvažovat vždy při ozařování silně absorbujícího reagujícího plynu (např. zmíněný SF_6) v kyvetě. Tento výčet umožňuje na konkrétním případě demonstrovat hlavní výhody LIDB chemie ve srovnání s příslušnými postupy konvenční laserové chemie.

Prokázalo se^{96,972}, že v jednoduché, účinkům LIDB plazmatu vystavené reakční soustavě, jakou je například plynný COS v kontaktu s produkty svého rozkladu, tj. oxidem uhelnatým a pevnými česticemi síry, se přednostně štěpí nejslabší vazba uhlík-síra za vzniku termodynamicky stálých produktů. LIDB indukované reakce jsou tedy chápány jako selektivní pouze ve smyslu vyhledání nejslabší vazby v příslušném molekulárním systému, která za daných podmínek podléhá primární disociaci. Tvorba produktů je tedy řízena termodynamicky.

Kromě výše popsaných soustav, poskytujících pod vlivem laserové jiskry pevné částice, byly studovány i takové anorganické plyny, které zůstaly po působení jiskry homogenní. Například Koima a Naito¹⁰¹ indukovali pulzním CO_2 laserem jiskru v CO_2 a směsi CO s O_2 , s cílem zjistit vliv LIDB na reakci



Blazejowski a Lampe¹⁰² použili stejný laser k realizaci jiskry ve směsi H_2 s D_2 , vedoucí k tvorbě HD. Vzhledem k výpočetní jednoduchosti a rozsáhlým experimentálním znalostem o iontových, atomárních a molekulárních vodíkových soustavách a procesech se tato reakce jeví jako nadějný modelový systém pro hlubší pochopení a exaktní popis vztahů mezi vlastnostmi a chováním LIDB plazmatu a jeho chemickými účinky.

Již v první Ronnově práci⁹⁶ byla kromě zmíněných anorganických sloučenin studována i jedna organokovová. Šlo o ferrocen, $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$, rozkládající se působením laserové jiskry za vzniku depozitu železa. V práci¹⁰³, věnované už jen organickým molekulám, byla měřena a interpretována emisní spektra LIDB plazmatu methanu a čtyř jeho fluorderivátů. Převažujícím konečným produktem působení laserové jiskry v methanu je C_2H_2 . Vzhledem k tomu, že v průrazovém spektru CH_4 dominují radikály C_2 , CH a H , předpokládá se tento mechanismus tvorby acetylénu:



Při ozáření halogenderivátů methanu se ukázalo, že molekulární fragmenty jako CF_2 a CF_3 se ve spektrech projevují v závislosti na rostoucím počtu atomů halogenu v molekule, přičemž intenzity linií přiřazených halogenovým atomům rostou, zatímco intenzita CH a H klesá. LIDB plazmatem působili na pět dalších nasycených uhlovodíků (ethan, propan, butan, isopentan a cyklohexan) Kojima a Naito¹⁰¹. CH_4 zreagoval, obdobně jako v práci¹⁰³, hlavně na C_2H_2 . Autoři¹⁰¹ konstatovali, že tím se LIDB iniciace liší od radiolýzy, fotolýzy a působení některých elektrických výbojů. Ty totiž produkují jako hlavní produkt C_2H_6 . C_2H_2 dominuje produktům přeměny CH_4 v rázové trubici. Vysoký výtěžek C_2H_2 tedy dostáváme při náhlém ochlazení energetizovaného CH_4 , což je pro laserovou jiskru, rychle expandující do okolního chladného plynu, dobře splněno.

Dosud nejsystematičejší studium LIDB rozkladu uhlovodíků realizovali Quinn, Sabet a Alyassini¹⁰⁴. V závislosti na energii laserového pulzu, vlnové délce pulzního CO_2 laseru a tlaku ozařovaného plynu (hexanu, cyklohexanu, methylcyklohexanu a benzenu) studovali jednak emisi z blízkosti fokusu svazku a pomocí IČ spektrofotometrie a plynové chromatografie konečné produkty rozkladu. Při nízkých energiích a tlacích byla pozorována slabá emise, pokud byl laser naladěn na linii vykazující nenulovou absorpci v ozařované molekule. Na čarách nacházejících se mimo IČ absorpční pásy příslušné molekuly nebyla pozorována žádná luminiscence. Na vzniku slabé emise se tedy podílí hlavně multifotonová excitace molekul. Za těchto podmínek jsou irreverzibilní změny v ozařované soustavě nevýrazné, a to i po ozáření vysokým počtem pulzů. Naproti tomu při vyšších energiích a tlacích vzniká silná emise spojená s dramatickými změnami chemického složení soustavy. Tyto jevy nezávisí na vlnové délce laseru. Autoři¹⁰⁴ odvozují, že se jedná o typické projevy

LIDB. Spektra slabé a silné emise jsou velmi podobná; odpovědny jsou za ně radikály C₂ a CH. Všechny tři alifatické uhlovodíky poskytují v obou ozařovacích režimech jako hlavní produkty C₂H₂, C₂H₄ a H₂. V režimu slabé emise jich ovšem vznikají pouze stopová množství. V benzenu vyprodukovala laserová jiskra C₂H₂, H₂ a pevné uhlíkové částice.

Quinn a spol.¹⁰⁴ mimo jiné ukázali, že i když bývá LIDB plazma většinou generováno v plynech neabsorbujících laserové záření, lze tento způsob laserové stimulace chemických reakcí použít i u absorbujících molekul. Předmětem práce¹⁰⁵ bylo spektroskopické studium emise plazmatu produkovaného v C₂H₄, C₃H₆, CF₄ a CH₃COCF₃ fokusovaným zářením TEA CO₂ laseru naladěného na čarách rezonujících s IČ aktivními módy příslušných molekul. Výhodou užití takového přístupu může být, že pro absorbující molekuly leží prah LIDB většinou na výrazně nižších energiích než pro neabsorbující plyn. Se stejným laserem tak lze generovat větší objem plazmatu.

Ouchi a Sakuragi¹⁰⁶ indukovali laserovým plazmatem dehydrochloraci 1,2-dichlorpropanu. Její průběh porovnali s vysokoteplotní termickou reakcí a zjistili téměř totožný průběh. Laserová jiskra však při studiu pyrolýzy umožňuje eliminovat vliv stěn reaktoru a ohřevu reagujícího plynu skrze ně.

Závěrem lze zmínit některé prakticky motivované experimenty. Při syntéze nanočástic s využitím laserových jisker se již uplatnily také organické látky. Oyama a Takeuchi¹⁰⁷ iniciovali ve směsi benzenu a chloridu boritého laserovou jiskru, jejíž pomocí připravili částice o charakteristických rozměrech několika desítek nanometrů, složené z B₄C a grafitu. Fu a spol.¹⁰⁸ připravili ultrajemné částice SiC působením laserové jiskry ve směsi CH₄-SiH₄-H₂/Ar. Značná pozornost¹⁰⁹ je věnována studiu působení laserových jisker při zážehu palivových směsí, především methanových.

2.3 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce

Silný impuls současnemu výzkumu chemických projevů laserových jisker udělily práce využívající laserového plazmatu generovaného ve směsi molekulárních plynů jako laboratorního modelu odezvy planetárních atmosfér na bleskový výboj či dopad mimozemského tělesa. Již v roce 1980, tedy v přímé návaznosti na Ronnovy rané práce o chemii laserových jisker, referovali o výsledcích orientačních experimentů tohoto druhu

Davisová, Smith a Guillory¹¹⁰. Jejich práce ovšem nebyla patřičně doceněna. Zájem o toto téma oživily až úspěchy systematického, většinou čistě fyzikálního studia laserem simulovaných blesků v modelových atmosférách různých planet sluneční soustavy viz přehled v obsáhlém článku¹¹¹. Následné chemické studie byly věnovány hlavně produkci organických sloučenin^{91,92,112} nutných pro vznik života a oxidu dusíku^{86,87} (NO a NO₂, vznikajících v dusíkových atmosférách účinkem blesku), za různých modelových reakčních podmínek. Ve všech těchto experimentech bylo ke generaci LIDB plazmatu užito pulzů Nd:YAG laseru délky $\sim 1\div10$ ns a energie ~ 100 mJ. Nízká energie pulzů je kompenzována vysokou opakovací frekvencí - typicky 10 Hz. Většinou^{86,91,92,112} pracoval neodymový laser na fundamentální frekvenci ($\lambda = 1064$ nm). Pouze jedna práce⁸⁷ využívala druhé harmonické ($\lambda = 532$ nm). Základní parametry LIDB plazmatu se tedy v těchto pracích nijak dramaticky nelišily. Co se ovšem podstatně měnilo, bylo složení reakční směsi, to vždy sledovalo simulované geochemické soustavy a procesy.

Atmosféra největšího Saturnova měsíce Titanu je v současné době tvořena převážně N₂ s příměsí CH₄. Raná atmosféra Titanu byla ovšem směsí NH₃ a CH₄. McKay a spol.¹¹² simulovali pomocí laserových jisker dopad velmi rychlého meteoritu do této atmosféry, s cílem zjistit, zda by takové dopady mohly účinně přeměňovat NH₃ rané atmosféry na N₂ a z CH₄ vytvářet další organické sloučeniny. Pomocí plynové chromatografie a IČ spektrofotometrie stanovili, že ve směsi NH₃/CH₄ vzniká působením LIDB plazmatu N₂ s poměrně vysokým výtěžkem $1,2 \times 10^{17}$ molekul/J. To prokazuje, že vysokorychlostní dopady meteoritů do rané atmosféry Titanu mohly úplně konvertovat NH₃ na N₂, což se dříve přičítalo pouze účinkům slunečního UV záření. Výtěžek srovnatelný s N₂ byl stanoven rovněž pro HCN a C₂H₂. Jen o něco málo nižší hodnoty byly nalezeny pro uhlovodíky C₂H₆, C₂H₄ a CH₃C≡CH. S nejvyšším výtěžkem, $2,1 \times 10^{18}$ molekul/J, se vytvářel H₂. Molární zlomek NH₃ měnili od 0,05 do 1,0; výše uvedené výtěžky se vztahují ke směsi NH₃/CH₄ s molárním zlomkem NH₃ rovným 0,5. Vysokoteplotní rovnovážný model vystihuje naměřené hodnoty výtěžků N₂ a jejich závislost na molárním zlomku NH₃ ve směsi, pokud rovnováha zamrzla (byla zabrzděna resp. fixována) ve stavu daném pro 4000 K (tzv. freeze-out temperature). V průměru jsou jednotlivé experimentální a teoretické hodnoty výtěžku v poměrně dobré shodě; odchylky charakteru závislostí jsou ovšem místy dobře patrné. Pro další produkty není shoda již tak dobrá. Autoři¹¹² proto navrhli použít model rovnováhy zamrzlé při 2000K s korekcemi a hlavně pro malé uhlovodíky započít jejich syntézu fotochemickými reakcemi indukovanými UV zářením laserové jiskry.

LIDB směsi CH₄/N₂/H₂ byl proveden s cílem⁹¹ odhadnout účinnost tvorby HCN, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ a C₃H₈ v současné atmosféře Titanu iniciované blesky a dopady vesmírných těles. Pro srovnání byly stejné směsi ozářeny externě generovaným UV zářením a vystaveny působení elektrického jiskrového výboje, přičemž jako mírně účinnější za daných podmínek byla nalezena laserová jiskra viz tabulka 2.3.1⁹¹

Tab. 2.3.1: Množství produktů vzniklých působením elektrického výboje, laserem indukované plazmy a UV záření ve směsi CH₄-N₂.

Směs	Množství vzniklých látek*				
	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	HCN
Výbojový experiment					
3%CH ₄ : 0,2%H ₂ : 96,8%N ₂	7,8×10 ¹⁵	6,8×10 ¹⁴	1,3×10 ¹⁵	7,0×10 ¹³	2,8×10 ¹⁶
5%CH ₄ : 5%H ₂ : 90%N ₂	1,5×10 ¹⁶	1,0×10 ¹⁵	2,3×10 ¹⁵	2,7×10 ¹⁴	3,9×10 ¹⁶
10%CH ₄ : 90%N ₂	3,0×10 ¹⁶	2,6×10 ¹⁵	1,7×10 ¹⁶	3,5×10 ¹⁴	4,7×10 ¹⁶
Laserový experiment					
3%CH ₄ : 0,2%H ₂ : 96,8%N ₂	3,0×10 ¹⁶	3,4×10 ¹⁵	3,4×10 ¹⁵	1,5×10 ¹⁴	5,6×10 ¹⁶
5%CH ₄ : 5%H ₂ : 90%N ₂	7,0×10 ¹⁶	4,5×10 ¹⁵	4,4×10 ¹⁵	2,8×10 ¹⁴	1,1×10 ¹⁷
10%CH ₄ : 90%N ₂	1,2×10 ¹⁷	6,7×10 ¹⁵	6,1×10 ¹⁵	2,1×10 ¹⁵	1,5×10 ¹⁷
Fotolytický experiment					
3%CH ₄ : 0,2%H ₂ : 96,8%N ₂	1,3×10 ¹⁵	6,3×10 ¹⁴	7,2×10 ¹⁴	3,3×10 ¹³	7,4×10 ¹³
5%CH ₄ : 5%H ₂ : 90%N ₂	5,8×10 ¹⁴	4,2×10 ¹⁴	7,8×10 ¹⁴	4,0×10 ¹³	
10%CH ₄ : 90%N ₂	1,1×10 ¹⁵	7,1×10 ¹⁴	9,9×10 ¹⁴	7,8×10 ¹³	3,1×10 ¹³

*množství uvedeno v počtu molekul na 1 J, 10¹⁶ molekul/J = 16,6 nanomolů/J

Výtěžky HCN a C₂H₂ odpovídají předpovědi jednoduchého modelu vysokoteplotní rovnováhy zamrzlé ve stavu charakteristickém pro teploty mezi 2000-3000 K. Pro ostatní

organické sloučeniny ovšem shody dosaženo nebylo. Vypočtené hodnoty se pohybují až o několik řádů pod naměřenými hodnotami. Podobně jako v práci¹¹², to autoři⁹¹ připisují významnému podílu UV fotochemických reakcí na tvorbě těchto produktů.

McKay a Borucki⁹² indukovali laserové jiskry ve dvou plynných směsích ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ a CO_2/H_2), jejichž složení bylo odvozeno ze složek rané zemské atmosféry a dvou druhů kometárního materiálu. Cílem experimentu bylo sledovat chemické důsledky dopadu takových mimozemských těles do rané zemské atmosféry. Ve směsi bohaté na CH_4 vznikla řada organických sloučenin, až šestiuhlíkatých. Po delších expozicích (až 20 minut při opakovací frekvenci laseru 10 Hz) vzniká v kyvetě i pevný depozit obsahující sloučeniny s aminovou skupinou, což svědčí o možnosti syntézy aminokyselin za daných podmínek. Ve směsi bohaté na CO_2 nevznikly žádné organické látky.

Reakce 2.2.3-7 diskutované v kapitole 2.2.2 jsou v současnosti základem abiotické fixace atmosférického dusíku. Je velmi pravděpodobné, že kolaps tohoto mechanismu produkce NO se stal podnětem pro vznik biologického aparátu fixace N_2 . Kdy a jak mohlo k něčemu takovému v průběhu historického vývoje zemské atmosféry dojít? Pomocí laserové jiskry ve směsi CO_2/N_2 bylo prokázáno¹¹³, že pokles molárního zlomku CO_2 ve směsi vede k dramatické redukci výtěžku NO. Pokles parciálního tlaku CO_2 pod 4 kPa v atmosféře před 2,2 miliardami let, zjištěný analýzou paleosolů, mohl tedy způsobit kolaps abiotické fixace atmosférického dusíku účinkem blesků a dát tak archaickým organismům podnět k vývoji vlastního fixačního aparátu. Před obnovením abiotické fixace ve vytvářející se kyslíkové atmosféře nebo produkci HCN v methanové atmosféře, se pak stačily vytvořit i biologické mechanismy fixace dusíku.

2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES) je jednou z velmi rozšířených metod pro diagnostiku nízkoteplotního plazmatu. Její velkou předností je nedestruktivnost a poměrně jednoduchá realizace. Z měření OES lze získat informace o složení plazmy (identifikace jednotlivých částic – atomů, molekul, iontů) a dále důležité parametry plazmy jako jsou např.: elektronová teplota a hustota, vibrační a rotační teplota molekul. Vývoj plazmy je možné sledovat jak v čase – časově rozlišená spektroskopie, tak v prostoru – prostorově rozlišená

spektroskopie. Diagnostické metody využívající molekulových spekter byly propracovány převážně pro spektra stabilních dvouatomových molekul. Víceatomové molekuly mnohem snadněji disociují a celá hierarchie aktivačních energií různých chemických reakcí, do kterých v plazmatu tyto molekuly vstupují, znesnadňuje správnou interpretaci naměřených hodnot¹¹⁴.

2.4.1 Emise optického záření plazmatem

V metodě OES je využívána emise světelného záření vznikající ve vlastním objemu plazmatu. Zde konkrétně bude využito emitované světelné záření v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti spektra (190 – 900) nm, vznikající spontánní emisí excitovaných atomů, iontů nebo molekul. Ta nastává při samovolných zářivých přechodech těchto částic z vyššího stavu do nižšího při vyzáření kvanta fotonu, kde platí energetická bilance:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.4.1)$$

kde E_2 je energie vyššího stavu částice a E_1 je energie nižšího stavu částice, h je Planckova konstanta a ν je frekvence emitujícího kvanta.

Mimo spontánní emise může docházet v plazmatu také k absorpci záření nebo k indukované emisi světelných kvant. Dále může být emitováno v plazmatu spojité záření při přechodech elektronů ze spojité oblasti energetických stavů na vázané stavy diskrétní (f-b přechod) nebo při změně rychlosti elektronu vlivem elektrického pole iontu nebo atomu (f-f přechod). V této práci jsem se zabývala pouze diskrétními přechody. Pro intenzitu spontánně emitovaného záření částicemi pro konkrétní energetický přechod $E_{i2} \rightarrow E_{i1}$ mezi diskrétními energetickými stavami částice i je možné napsat vztah¹¹⁵:

$$I_{21} = A_{i21} N_{i2} h\nu_{21} \quad (2.4.2)$$

kde I_{21} je intenzita spektrální linie přechodu, A_{i21} je pravděpodobnost spontánní emise světelného kvanta (Einsteinův koeficient) o frekvenci ν_{21} a N_{i2} je koncentrace částic i ve vybuzeném stavu na energetické hladině E_{i2} . Právě pro stanovení parametrů plazmatu je tato koncentrace excitovaných částic důležitou veličinou. Pomocí intenzit jednotlivých spektrálních linií je možné stanovit stupeň excitace částic, které závisí na parametrech plazmatu (energie elektronů, rozdělovací funkce elektronů, atd.).

Na závěr by bylo vhodné uvést, že tento typ diagnostiky má velkou výhodu v tom, že oproti některým jiným metodám vůbec nenarušuje a nijak neovlivňuje vlastní zkoumané plazma.

Naproti tomu má však i některé nevýhody. Například nutnost snímat záření z větší části prostoru, což způsobuje jisté komplikace při měření prostorově nehomogenního plazmatu

2.4.2 Lokální termodynamická rovnováha

Plazma nebo zahřátý plyn, nacházející se v úplné termodynamické rovnováze lze popsat jedinou teplotou T . Stav takovéto plazmy je daný jednoznačně a je možné pro ní určit libovolnou termodynamickou funkci. V přírodě ani v laboratorních podmínkách se ale plazma ve stavu úplné termodynamické rovnováhy nevyskytuje. Naštěstí k OES diagnostice plazmatu postačí pokud plazma splňuje podmínu lokální termodynamické rovnováhy (LTE)¹¹⁶. Pokud je splněna tato podmínu tak koncentrace častic v jednotlivých kvantových stavech jsou stejné jako v systému nacházejícím se v úplné termodynamické rovnováze, který má stejnou celkovou koncentraci, teplotu a složení jako zkoumaný systém.

2.4.3 Vibrační a rotační teplota molekul

Vibrační T_v a rotační T_r teplota molekul je jedním z důležitých parametrů plazmatu, který je možno určit z OES měření. Rotační teplota zpravidla velmi dobře approximuje teplotu neutrálního plynu v plazmatu¹¹⁴. Vibrační teplota bývá obyčejně vyšší než teplota neutrálního plynu a nižší než teplota elektronová¹¹⁴. Z vibrační teploty lze usuzovat na srážkové procesy, relaxační procesy a ustavení lokální termodynamické rovnováhy.

Znalost vibračního a rotačního excitace molekul je důležitá z pohledu výzkumu plazmochemických reakcí, které jsou těmito veličinami do značné míry ovlivněny respektive určeny.

2.4.3.1 Simulace molekulových spekter

Při použití této metody jsou porovnávána experimentálně naměřená emisní spektra se spektry získanými pomocí simulačního programu, kde T_v vystupuje jako parametr. Pro tyto účely byl využíván počítačový program LIFBASE¹¹⁷, ve kterém bylo možné simulovat spektra CN radikálu. Tímto programem nebylo možno simulovat spektra C₂ radikálu, jelikož tento radikál není obsažen v jeho databazi. .

2.4.3.2 Metoda pyrometrické přímky

Tuto metodu bylo možné využít v tomto případě (díky rozlišení) jen pro určení vibrační teploty. Pro integrální intenzitu vibračních pásů $I_{v',v''}$ uvedeného systému můžeme napsat¹¹⁴:

$$I_{v',v''} = C \cdot v^4 \cdot p(v', v'') \exp\left[-\frac{E_v}{kT}\right] \quad (2.4.3)$$

kde v je vlnočet vibračního pásu, C je konstanta, $p(v', v'')$ pravděpodobnost příslušného elektronicko-vibračního přechodu, v' , v'' jsou vibrační kvantová čísla, $\exp[-E_v / kT]$ je Boltzmanův faktor.

Pro vyšší přesnost určení vibrační teploty je lepší počítat s intenzitou v hlavě pásu než s jeho integrální intenzitou. Při tomto postupu je ovšem nutné do výpočtu zahrnout nerozlišenou jemnou rotační strukturu pásu. Je nutné vzít do úvahy rotační linie, které tvoří hlavu pásu. Z tohoto důvodu je stanoven rotační kvantové číslo J_h , které tvoří okraj pásu a počet čar ΔJ , jež závisí na šířce pásma přenosu spektrometru. Jelikož intenzita rotačních linií u CN i C₂ radikálu v pásu klesá směrem k menším vlnovým délkám je hlava pásu tvořená P větví^{118,119,120}. V hlavě pásu jsou rotační linie P větve tvořeny u C₂ triplety, u CN dublety. Tyto linií jsou však velice blízko sebe, můžeme pro ně psát vztahy jako pro singlety¹¹⁸. Pro vlnočet linií P větve můžeme potom psát^{114,118}:

$$v = v_0 + (B_v + B_{v''})J - (B_v - B_{v''})J^2 \quad (2.4.4)$$

kde v_0 je vibrační střed pásu, jehož rotační struktura je popsána rotačními konstantami B dolního a horního rotačního stavu B_v , $B_{v''}$ a kvantovým číslem J . Pro singletní rotační linie P větve vibračního pásu dostaneme:

$$I_p = C \cdot i \cdot \exp\left[-\frac{\hbar c}{kT} B_v J(J-1)\right] \quad (2.4.5)$$

kde i je tzv. intenzitní faktor. Hodnotu rotačního kvantového čísla okraje P větve (hlava vibračního pásu) J_h dostaneme derivací vztahu (2.4.5), abychom dostali J odpovídající nejmenšímu v . Potom pro J_h dostaneme:

$$J_h = \frac{B_{v'} + B_{v''}}{2(B_{v'} - B_{v''})} \quad (2.4.6)$$

Pro tuto rotační linii můžeme napsat vztah:

$$I_p = C \cdot v_h^4 \cdot p(v', v'') \cdot J_h \exp\left[-\frac{E_{v'} + hcB_{v''}J_h(J_h-1)}{kT}\right] \quad (2.4.7)$$

kde v_h je vlnočet středu pásu, za intenzitní faktor i pro tuto linii bylo zde možné dosadit $i = J_h$ ¹²¹. Při snímání spektra monochromátorem nebo spektrometrem ovšem zaznamenáme těchto čar více najednou díky konečném spektrálním šířce rozlišení přístroje. Tuto šířku označíme $\Delta\nu$ a ze vztahu 2.4.4 a 2.4.6 je možné určit tomu příslušný počet nerozlišených rotačních linií ΔJ přispívajících k výsledné snímané intenzitě. Pro ΔJ je potom možné napsat:

$$\Delta J = \left[\frac{\Delta\nu}{B_{v'} - B_{v''}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4.8)$$

Pro celkovou intenzitu hlavy vibračního pásu je potom možné napsat:

$$I_{v'v''} = C \cdot v_h^4 \cdot p(v', v'') \cdot J_h \cdot \Delta J \cdot \exp\left[-\frac{E_{v'} + hcB_{v''}J_h(J_h-1)}{kT}\right] \quad (2.4.9)$$

Z uvedeného vztahu 2.4.9 je již možné stanovit vibrační teplotu metodou proložení pyrometrické přímky zlogaritmovanou závislostí naměřených intenzit hlav pásů na energii $E_v + E_R$, kde E_v je energie vibrační excitace a $E_R = hcB_{v''}J_h(J_h-1)$ je energie rotační excitace. K tomuto účelu je nutné znát pouze vzájemné relativní intenzity hlav pásů a ne jejich absolutní intenzity.

Výše popsanou metodou ovšem nedostaneme vibrační excitaci základního stavu molekuly, ale vibrační excitaci elektronicky excitovaného stavu $d^3\Pi_g$ v případě C_2 radikálu a $B^2\Sigma^+$ v případě CN radikálu, který je vzdálen od základního stavu o 2,39 eV u C_2 a o 3,19 eV u CN radikálu. V případě termodynamické rovnováhy zkoumaného systému by vibrační teplota základního stavu měla být identická s vibrační teplotou elektronicky excitovaného stavu molekuly. Chyba takto stanovené vibrační teploty by neměla přesáhnout 10%^{114,130}.

Konstanty použité pro výpočet vibrační teploty pro základní pás C_2 a CN radikálu jsou uvedeny v tabulce 2.4.1 a 2.4.2^{115,122}.

Tab.2.4.1: Konstanty užité pro stanovení vibrační teploty ze spekter dvojatomových radikálů.

	Vlnová délka hlavy pásu λ_h [nm]	$v'-v''$	$p(v',v'')$	$B_{v'}$ [cm ⁻¹]	$B_{v''}$ [cm ⁻¹]	J_h	$E_{v'}$ [eV]	E_R [eV]
C_2 $\Delta v=0$	516,5	0-0	0,53	1,7446	1,6242	14	0,110	0,045
	512,9	1-1	0,24	1,7285	1,6074	14	0,328	0,045
	509,7	2-2	0,09	1,7125	1,5905	14	0,542	0,046
	507,0	3-3	0,04	1,6964	1,5737	13	0,752	0,038
CN $\Delta v=0$	388,3	0-0	0,90	1,9587	1,8911	28	0,134	0,197
	387,1	1-1	0,73	1,9384	1,8737	29	0,397	0,209
	386,2	2-2	0,61	1,9181	1,8564	31	0,656	0,236
	385,5	3-3	0,50	1,8977	1,8390	32	0,911	0,249

Tab.2.4.2: Konstanty užité pro výpočet vibrační a rotační energie dvojatomových radikálů.

stav	CN		C_2	
	$B^2\Sigma$	$X^2\Sigma$	D^3P_g-	A^3P_u
ω_e [cm ⁻¹]	2161,458	2068,679	1788,22	1641,35
$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	18,219	13,11735	16,44	11,67
$\omega_e y_e$ [cm ⁻¹]	0,486	0,006543	-0,5067	
Be	1,96891	1,899775	1,7527	1,6326
α_e	0,020337	0,017371	0,01608	0,01683

3.Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

V průběhu práce byly použity tyto plyny a chemikálie viz tab. 3.1.1.

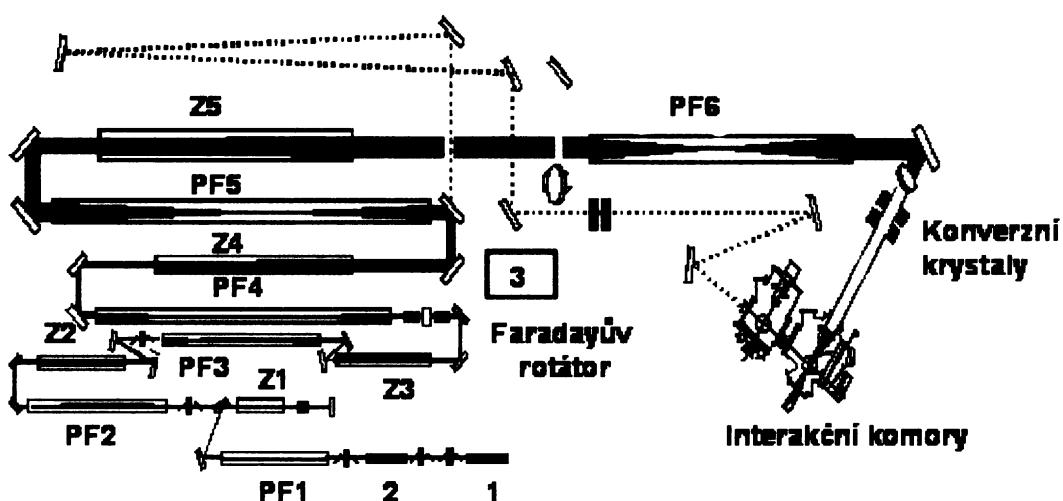
Tab.3.1.1: Seznam použitých plynů a chemikálií.

Název	Výrobce	Čistota
Aceton	Lachema	p.a.
Acetonitril	Riedel de Haen	gradient grade
Alanin-standard	Sigma-Aldrich	p.a.
Amoniak	Fluka	99%
Dansylchlorid	Sigma-Aldrich	99%
Deionizovaná voda	Millipore	Milli-Q Gradient A10
Dichlormethan	Lachema	p.a.
Dusík	Messer	99,996%
Ethanol	Lachema	gradient grade
Glycin-standard	Sigma-Aldrich	p.a.
Helium	Messer	99,999
Hydrogensíran draselný	Lachema	p.a.
Kyselina asparagová-standard	Sigma-Aldrich	p.a.
Kyselina dusičná	Lachema	p.a.
Kyselina chlorovodíková	Lachema	p.a.
Methan	Linde	99,95%
Methanol	Riedel de Haen	gradient grade
Oxid uhelnatý	Linde	99,99%
Oxid uhličitý	Linde	99,995%
Serin -standard	Sigma-Aldrich	p.a.
Uhličitan sodný	Lachema	p.a.
Xenon	Messer	99,99%

3.2 Přístojové vybavení

3.2.1 Výkonový laserový systém PALS

Základním nástrojem této práce je PALS (Prague Asterix Laser System) což je obří jódový laserový systém. Základní vlnová délka je 1315 nm, tuto délku je však možno konvertovat na druhou (658 nm, červenou) nebo třetí (438 nm, modrou) 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) je špičkový pulzní výkon laseru obrovský - až 3 TW. Laser je schopen dodat jeden takový impulz jednou za půl hodiny. Výstupní svazek laseru PALS je velmi kvalitní, tj. prostorově homogenní a stabilní ve všech základních parametrech.



Obr. 3.2.1: Schéma PALS, 1- řídící oscilátor, 2- předzesilovač, 3-Faradayova klec + skleněná kyveta, PF1-6- prostorové filtry, Z1-5-zesilovače.

Optická dráha laseru je dlouhá přibližně 160 m. Po její délce se průměr laserového svazku zvětší desetkrát a jeho energie se zvýší stotisíckrát.

V průběhu fotodisociace je jódový atom získáván z mateřské molekuly isopropyljodidu C_3F_7I . Atom jódu se uvolňuje z chemické vazby prostřednictvím pulzního UV záření dodávaného 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

hlinami jemné struktury $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ základní konfigurace $5s^25p^5$ neutrálního atomu jódu. Více viz citace 123.

3.2.2 Analytická měření

Chemické analýzy byly prováděny v Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR v Praze. Pro analýzu netěkavých látek byla použita metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (HPLC/MS).

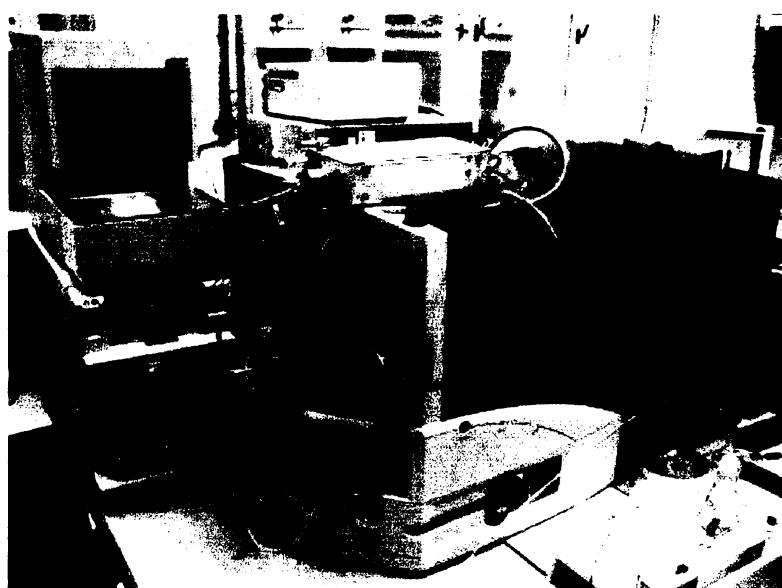
3.2.2.1 HPLC/MS

Pro analýzy byly využity dva různé typy kapalinových chromatografů s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Prvním byl systém společnosti Finnigan (San Jose, CA, USA), viz obr. 3.2.2. Skládající se z vakuového odplyňovacího zařízení SCM 1000, kvarterní gradientové pumpy P 4000, automatického dávkovače AS 3000, spektrofotometrického detektoru s diodovým polem UV 6000 LP a hmotnostního spektrometrického detektoru LCQ classic. Hmotnostní spektrometr LCQ classic obsahuje analyzátor typu iontová past umožňující měření v rozsahu 50-2000 hmotnostních jednotek a záznam MS/MS spekter. Byla aplikována chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI). Systém byl řízen jednotkou SN 4000 a programem Xcalibur (Finnigan Corp., San Jose, CA, USA).



Obr. 3.2.2: Kapalinový chromatograf s hmotnostním spektrometrickým detektorem Finnigan.

Druhým přístojem byl kapalinový chromatograf s hmotnostně spektrometrickým detektorem společnosti Waters (Milford, MA, USA) obr. 3.2.3. Ten se skládá z kapilárního kapalinového chromatografu CapLC a hmotnostního spektrometru Q-Tof micro. Přístroj Q-Tof micro obsahuje kvadrupolový a průletový analyzátor. Jeho předností oproti prvnímu systému je vyšší citlivost a možnost měření přesných hmot. K dipozici má iontové zdroje pro elektrosprej a chemickou ionizaci za atmosférického tlaku. Systém byl řízen programem MassLynx (Waters, Milford, MA, USA).



Obr. 3.2.3: Kapalinový chromatograf s hmotnostním detektorem (Waters).

3.2.2.2 Separace reakčních směsí

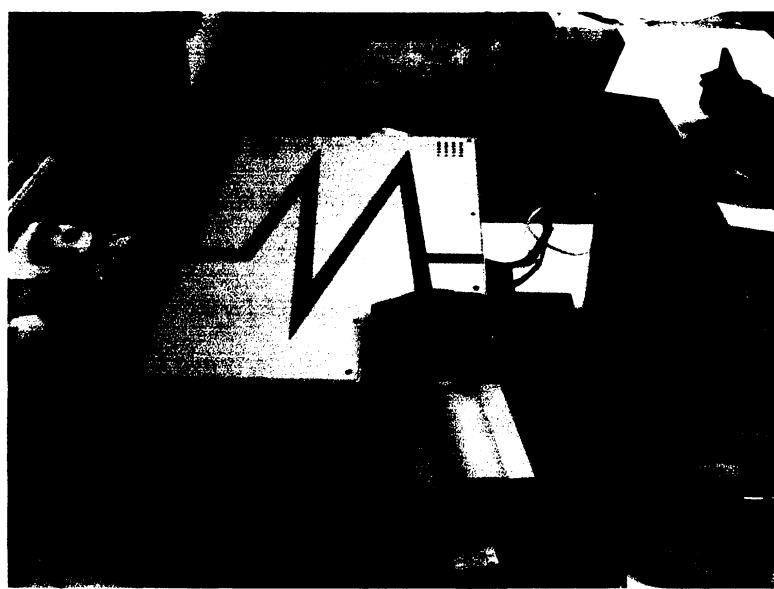
Pro separaci reakčních produktů byla použita chromatografická kolona Adsorbosphere HS (250 x 4.6 mm, velikost částic 5 μm) obsahující silikagel s chemicky vázanými oktadecylovými řetězci (Alltech Associates, Deerfield, IL, USA). S využitím této kolony byla vypracována chromatografická metoda separace dansyloých derivátů aminokyselin. Optimální podmínky separace jsou: gradient 1-100% acetonitrilu v 30 minutách, poté 10 minut 100% acetonitril, průtoková rychlosť 0.7 ml/min. Detekce probíhala na dvou sériově zapojených detektorech, konkrétně UV 6000LP při 254 nm a LCQ classic. Ve spekterech byly identifikovány molekulární adukty $(\text{M}+\text{H})^+$.

3.2.3 Emisní spektroskopie

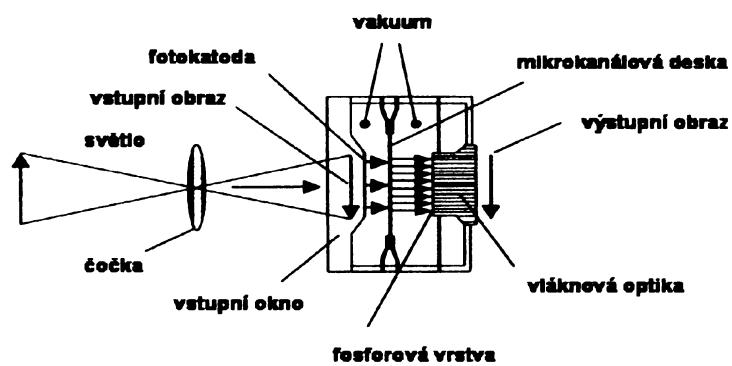
Pro optickou diagnostiku vznikajícího plazmatu byly použity dva různé UV-Vis spektrometry. Z počátku šlo o mnohokanálový optický analyzátor OVA-284-V2.0 (ZWG-Berlín, Německo). Později byl zakoupen moderní zobrazovací spektrometr MS257 (Oriel, USA) s ICCD detektorem (Intensified charge coupled detector) obr.3.2.4 (iStar 720, Andor, USA), vyznačující se vyšší citlivostí a časovým rozlišením.

3.2.3.1 Spektrometr s ICCD detektorem

Tento přístroj umožňuje měřit spektra v oblasti od 190-1000 nm.



Obr. 3.2.4: Spektrometr s ICCD detektorem.



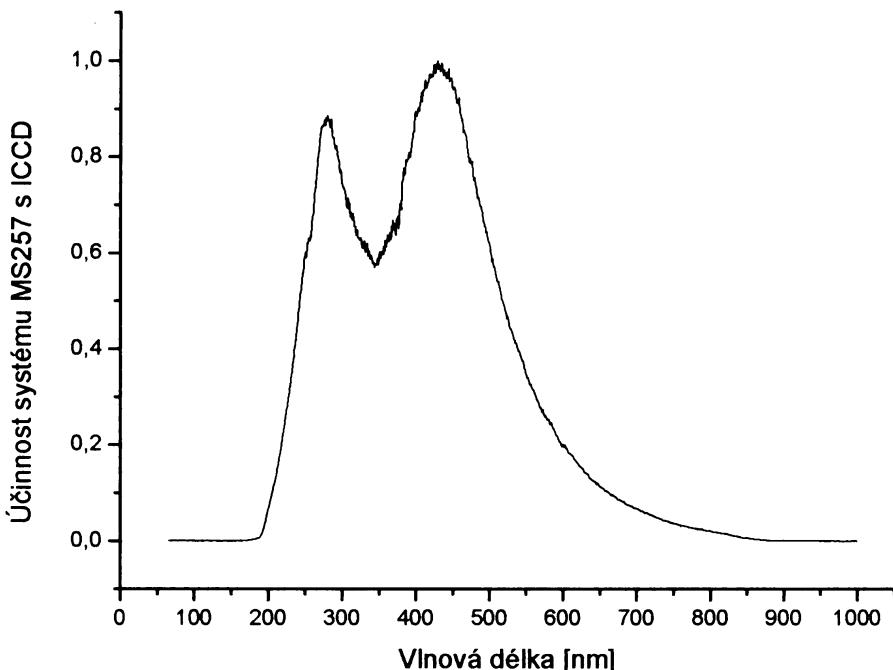
Obr. 3.2.5: Schéma obrazového zesilovače ICCD detektoru.

Celé zařízení bylo tvořeno spektrometrem MS257 a ICCD detektorem. Spektrometr byl vybaven dvěma různými difrakčními mřížkami, které bylo možno zaměňovat. Jedna mřížka měla hustotu vrypů 150/mm a bylo s ní možno zaznamenat emisní spektrum o spektrálním rozsahu 400nm. Druhá mřížka byla určena pro vysoce rozlišená měření. Její hustota vrypů byla 1200/mm, což umožňovalo měřit emisní spektrum ve spektrálním rozsahu jen 60nm avšak dosáhnout rozlišení 0,08nm/pixel. Pokud byla navíc použita velice úzká vstupní štěrbina, bylo možné odlišit spektrální linie vzdálené od sebe 0,1 nm.

ICCD je zařízení poskytující jedinečnou možnost zaznamenat emisní spektrum v širokém spektrálním intervalu při jediném měření a detegovat i jeden jediný foton. Světlo vstupuje přes vstupní štěrbinu do spektrometru, kde je rozděleno na jednotlivé spektrální linie disperzní mřížkou. Dispergované světlo pak směřuje do ICCD detektoru (obr 3.2.5), kde dopadá na fotokatodu. Zde jsou fotony přeměněny na elektrony (fotoelektrony), které jsou následně zesíleny elektrickým polem směrem k mikrokanálové desce (microchannel plate MCP). MCP obsahuje množství kanálů o průměru asi 10 μm , které jsou pokryty vrstvou odolného materiálu s vysokým koeficientem sekundární emise. Na MCP je vložen vysoký potenciálový rozdíl (od 500V do 1000V), způsobující že dopadající fotoelektrony procházející jednotlivými kanály kaskádově produkují sekundární elektrony. Celkové zesílení může být řádově 10^4 . Elektronový oblak je následně urychlen potenciálovým rozdílem na fosforovou vrstvu kde se energie elektronů přemění na světlo, které je následně detekováno optickým CCD detektorem.

3.2.3.2 Kalibrační lampy

Spektrální účinnost systému spektrofotometru MS257 s ICCD detektorem byla stanovena pomocí dvou absolutně kalibrovaných spektrálních lamp, což umožnilo naměřená LIDB emisní spektra korigovat na absolutní intenzity; viz obr. 3.2.6. Oblast 380-1000 nm byla kalibrována 45W kalibrační křemeno-wolframovou lampou, model 63358 (Oriel, USA), oblast 200-400 nm byla kalibrována pomocí deuteriové lampy model CJ 2238 (Oriel, USA).

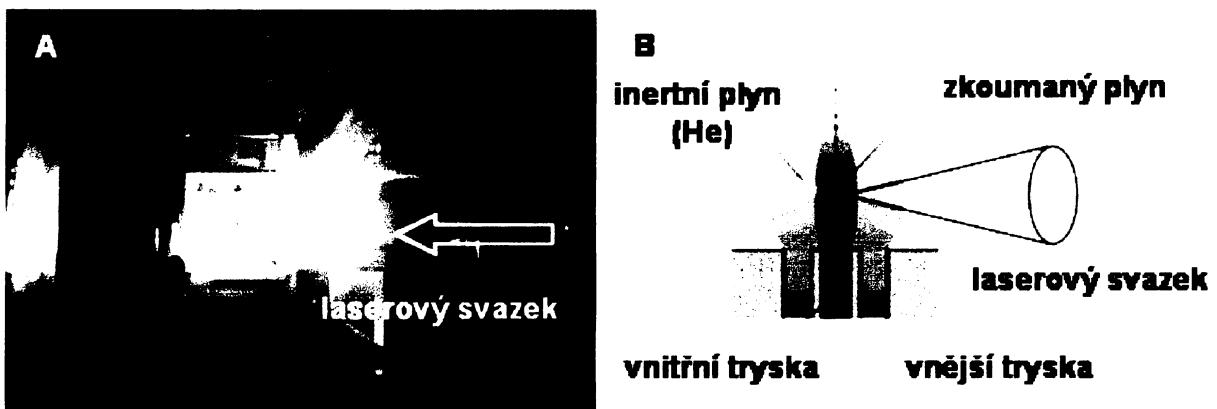


Obr. 3.2.6: Spektrální účinnost systému spektrofotometru s ICCD detektorem stanovená pomocí absolutně kalibrovaných spektrálních lamp.

Systém spektrofotometru s ICCD detektorem byl frekvenčně kalibrován spektrální kalibrační lampou Hg(Ar) 6025 (Oriel, USA). Kalibrace musela být provedena vždy, když byl otočením nebo výměnou disperzní mřížky zvolen nový měřící spektrální interval.

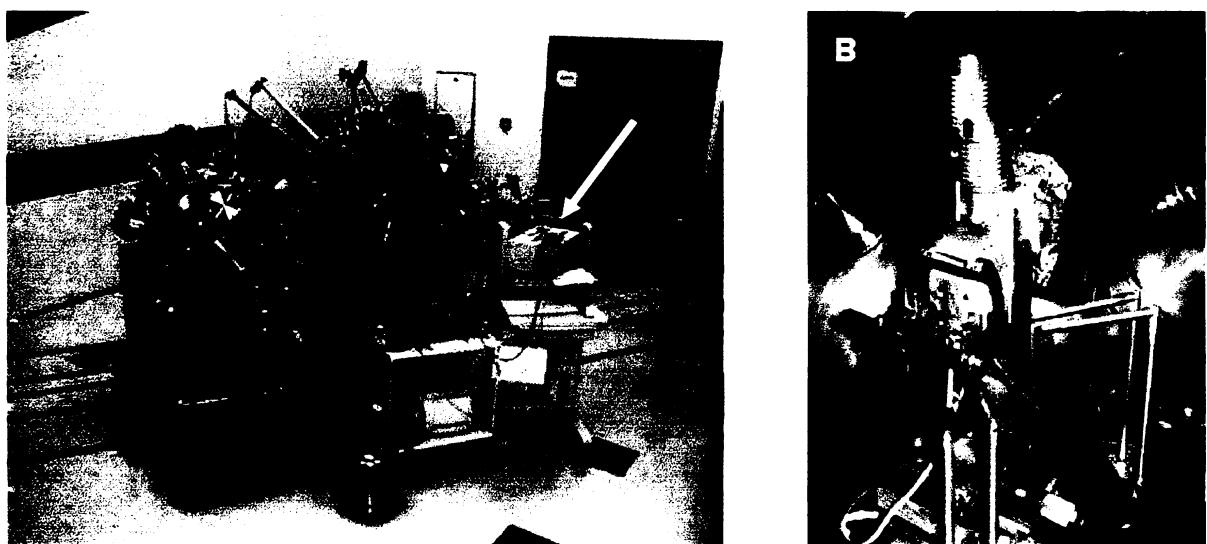
3.2.3.3 Pulzní tryska

Za účelem zkoumání horkého jádra laserové jiskry byl proveden experiment s pulzní tryskou. Tato tryska byla vyvinuta v Ústavu optoelektroniky, Vojenské technologické univerzity ve Varšavě^{124,125}. Je složena ze dvou koaxiálních tryskek viz obr. 3.2.7, 3.2.8. Oblak plynu je vytvořen pulzním vstříknutím natlakovánoho plynu otevřením elektromagnetické záklopy. Ústí vnější trysky má kruhový tvar o vnitřním průměru 2,5 mm a vnějším průměru 3,0 mm. Kruhovitá vnější tryska vytváří dutý válec inertního plynu, v tomto případě helia, který zabraňuje boční expanzi zkoumaného plynu. Tím zvyšuje hustotu zkoumaného plynu a tedy umožňuje vytvořit laserovou jiskru při atmosférickém tlaku ve větších vzdálenostech od ústí trysky, čímž se zabrání jejímu zničení LIDB plazmatem.



Obr. 3.2.7: A) LIDB plasma vzniklé fokusací PALS laserového svazku do plynného terče, vytvořeného tryskou, celé zařízení je umístěno ve vakuové interakční komoře B) schéma pulzní trysky.

Zařízení bylo umístěno ve vakuové interakční komoře, umístěné za pátým zesilovačem PALSu obr.3.2.8-A. Průměr laserového svazku byl 29 cm, energie byla měněna od 100 J do 600 J. Měkké rentgenové záření bylo měřeno spektrometrem s trasmisní mřížkou (4000 linií/mm) (Ústav optoelektroniky, Vojenské technologické univerzity ve Varšavě). Detekčním prvkem byla rentgenová odvráceně osvětlená CCD42-40 kamera (Marconi).



Obr. 3.2.8 A) Interakční komory (šipkou je značen MS257/ICCD spektrometr hledící okénkem na pulzní trysku umístěnou ve sférické komoře) B) pulzní tryska.

3.2.3.3 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)

Absorpční spektra byla měřena pomocí infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací Bruker IFS 120 (Bruker, Německo) viz obr. 3.2.9, ve spektrálním intervalu 500-7000 cm^{-1} . Pro spektrální rozsah 500-2000 cm^{-1} byl použit HgCdTe detektor a pro oblast 2000-7000 cm^{-1} InSb polovodičový detektor. Přehledová spektra byla snímána v rozsahu 2000-7000 cm^{-1} s rozlišením 0,1 cm^{-1} . Detailní vysoce rozlišená spektra byla měřena s neapodizovaným rozlišením 0,0035 cm^{-1} . Spektrální interval byl pak vymezen použitím interferenčních filtrů. Pro získání přijatelného poměru signál/šum bylo nutné akumulovat 100 měřících cyklů.

Pro měření byla zkoumaná plynná směs (před a po generaci laserové jiskry) převedena do předem evakuované skleněné absorpční kyvety, dlouhé 30 cm, opatřené okénky z KBr. Optimální tlak pro měření vysoce rozlišených spekter byl zvolen tak, aby docházelo k co nejmenšímu spektrálnímu rozšíření jednotlivých rotačně-vibračních linií (obyčejně 666 Pa).

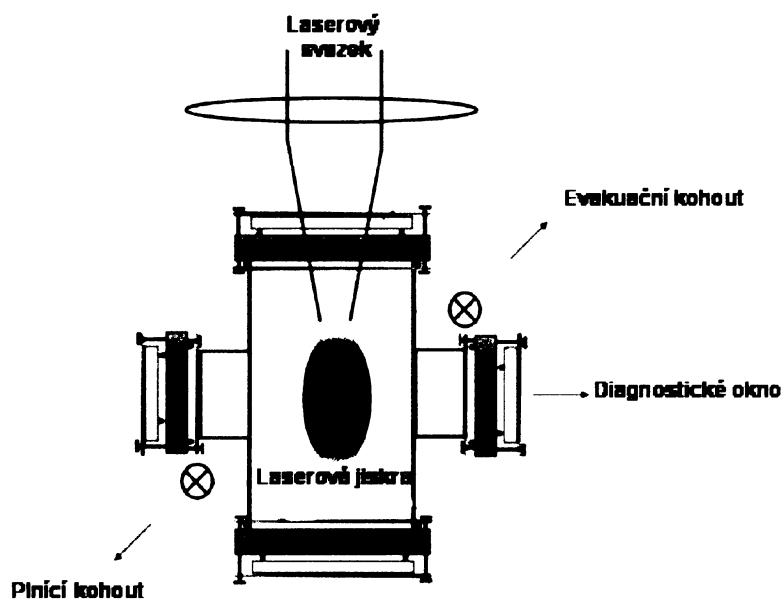


Obr.3.2.9: Vysoce rozlišující infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Bruker IFS 120.

3.3 Pracovní postupy

3.3.1 Velká skleněná kyveta

Velkoobjemová kyveta, využívaná ve statických LIDB experimentech, je vyobrazena na obr. 3.3.1. Těleso kyvety je zhotovenou ze skla a má tvar kříže (délky 40 cm a šířky též 40 cm). Jeho celkový objem je 15 litrů. Kyveta je opatřena čtyřmi okny: dvě o průměru 20 cm jsou určena k vedení fokusovaného laserového svazku do a z kyvety; dvě o průměru 10 cm pak slouží diagnostice LIDB plazmatu. Všechna okna jsou vyrobena ze skla a propouštějí záření o $\lambda \geq 330$ nm. V průběhu této práce bylo přikoupeno diagnostické okénko z křemenného skla, propouštějící záření $\lambda \geq 190$ nm. Okna pro průchod laserového záření jsou silná 40 mm, diagnostická jen 15 mm. Okna jsou k tělesu kyvety připevněna nerezovými přírubami. Pro snadnější manipulaci a polohování je kyveta připevněna na duralovou desku. Hmotnost celé sestavy nepřevyšuje 70 kg. Kyveta je opatřena dvěma vakuovými kohouty (ACE glass, USA) umožňujícími její evakuaci a přeplňování.



Obr. 3.3.1: Schéma velkoobjemové kyvety pro statické LIDB experimenty.

3.3.1.1 Čištění kyvety

Před každým experimentem byla kyveta pečlivě vyčištěna. Nutnou podmínkou mých experimentů bylo maximálně eliminovat jakékoliv znečistění vnitřku kyvety organickými látkami. Čištění se tedy muselo provádět s maximální pečlivostí a před každým experimentem bylo nutné udělat slepý pokus. Aby se možnost kontaminace snížila na minimum byl pro její čištění zvolen následující postup. Stěny kyvety byly nejdříve důkladně opláchnuty proudem deionizované vody a poté byla kyveta (bez kovových a plastových částí) ohřáta ve sklářské peci na 450°C přes na 10-12 hodin.. Před experimentem byla kyveta přes noc evakuována systémem kryogenní pumpy (dusíkem naplněné vymrazovačky) a rotační olejovou pumpou na tlak 0,1 Pa. Kryogenní pumpa byla použita také z důvodu zabránění vniknutí olejových par do skleněné kyvety.

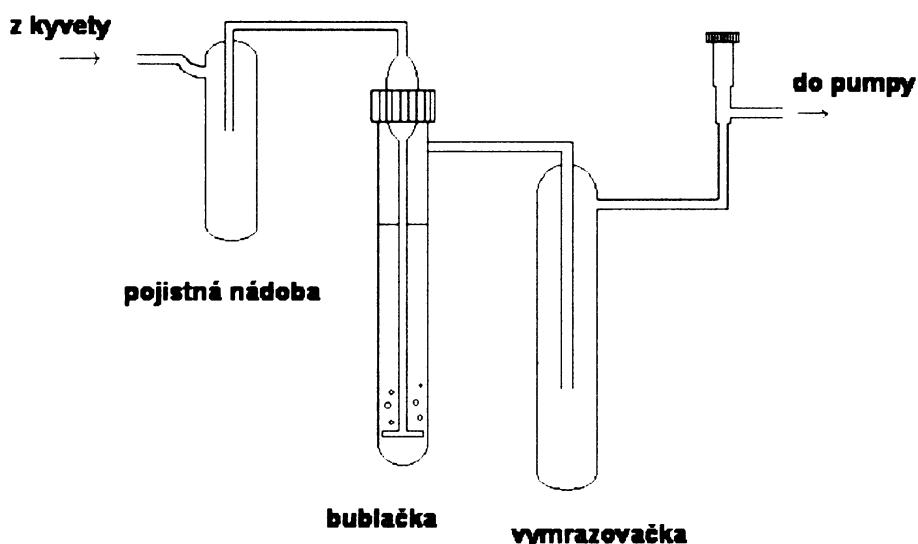
Všechny ostatní komponenty, jako je skleněná aparatura určená k vyčerpávání kyvety, nerezové vlnovce, trubičky a nerezové vakuové spojky, byly před každým experimentem vyčištěny. Skleněná aparatura a ampule používané na uchovávání vzorků byly vymyty koncentrovanou kyselinou dusičnou, poté byly vymyty deionizovanou vodou a následně byly vypečeny v peci na 550 °C. Nerezové součástky byly nejdříve očištěny v ultrazvukové lázni a poté vysušeny v peci. Teflonové hadičky, používané na nalévaní a vysávání vody z kyvety, byly před každým experimentem použity nové .

3.3.1.2 Plnění kyvety

Na míchání směsi plynů byla používána 25 litrová nerezová nádoba opatřená plynovým ventilem. Jednotlivé plyny byly napuštěny do nádoby v požadovaném množství a nádoba pak byla nechána nějakou dobu stát kvůli promíchání jednotlivých plynů. Nádoba s plyny pak byla pomocí nerezové trubičky a vlnovce připevněna k evaukováné kyvetě a kyveta byla napuštěna plynou směsi na atmosférický tlak. Následně byl vyšroubován jeden z plnících kohoutů a za proudu plynné směsi bylo na dno kyvety nalito 20 ml deionizované vody. Na závěr byla kyveta opět uzavřena a převezena na PALS.

3.3.2 Příprava vzorků pro analýzu

Po ukončení ozařování byl okamžitě zpracován obsah kyvety. Plyn z kyvety byl pomocí pumpy, opět chráněné vymrazovačkou, vybublán do 10 ml deionizované vody viz obrázek 3.3.2. Pro zlepšení rozpouštění jednotlivých složek ve vodě byl plyn veden přes skleněnou fritu o porozitě 3. Pro lepší regulaci proudu plynu byl mezi pumpu vložen vakuový kohout. Po vyčerpání většiny plynu byla kyveta napuštěna argonem a voda ze dna kyvety byla odsána. Stěny kyvety byly opláchnuty a jednotlivé kapalné vzorky byly zataveny do skleněných ampulí a zamrazeny.



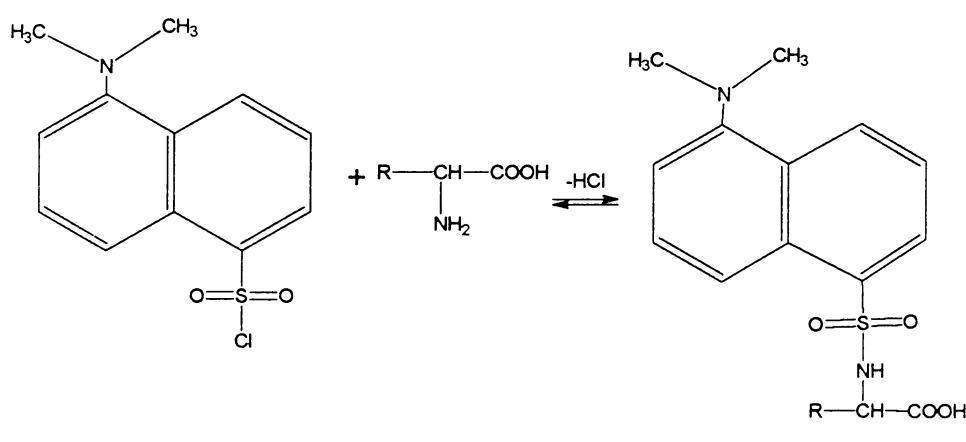
Obr.3.3.2: Schéma aparatury pro zpracování obsahu kyvety po ozařování.

3.3.3 Chemická analýza vzorků

Analyzované vzorky byly zakoncentrovány lyofilizací (vysušení ve zmrzlém stavu) na objem 2 ml. Část vzorku (5 µl) byla přímo analyzována hmotnostním spektrometrem Q-ToF micro. Ke zbytku vzorku bylo přidáno 500 µl 6 M kyseliny chlorovodíkové a vzorek byl hydrolyzován po dobu 24 h při 110°C. Poté byl lyofilizací odpařen do sucha. Takto připravený vzorek byl rozpuštěn ve 100 µl vody a 100 µl acetonitrilu a podroben derivatizaci dansylchloridem (viz 3.3.3.1). Přidané množství dansylchloridu odpovídalo

1×10^{-5} mol. Reálné vzorky byly dávkovány v množství 10 μ l.

Samotné volné aminokyseliny lze stanovit obtížně, nejčastěji se stanovují po jejich derivatizaci, tedy reakci s vhodně zvolenou látkou, která změní její vlastnosti a tím umožní její detekci případně zvýší citlivost detekce. Derivatizace může být předkolonová, postkolonová nebo může probíhat přímo na koloně. Pro tento experiment stanovení aminokyselin byla vybrána předkolonová s derivatizace dansylchloridem jako derivatizačním činidlem. Dansylchlorid chlorid (5-dimethylaminonaftalén-1-sulfonyl) byl vybrán z několika důvodů. Jednak poskytuje signál jak na UV (absorpční maximum 298 nm) tak i na fluorescenčním detektoru (excitační maximum od 340 do 380 nm a emisní maximum od 470 do 530 nm), a také je to velice vhodným derivatizačním činidlem pro případnou chirální separaci. Dansylchlorid reaguje jak s primárními tak sekundárními aminokyselinami podle reakčního schématu 3.3.1.



(3.3.1)

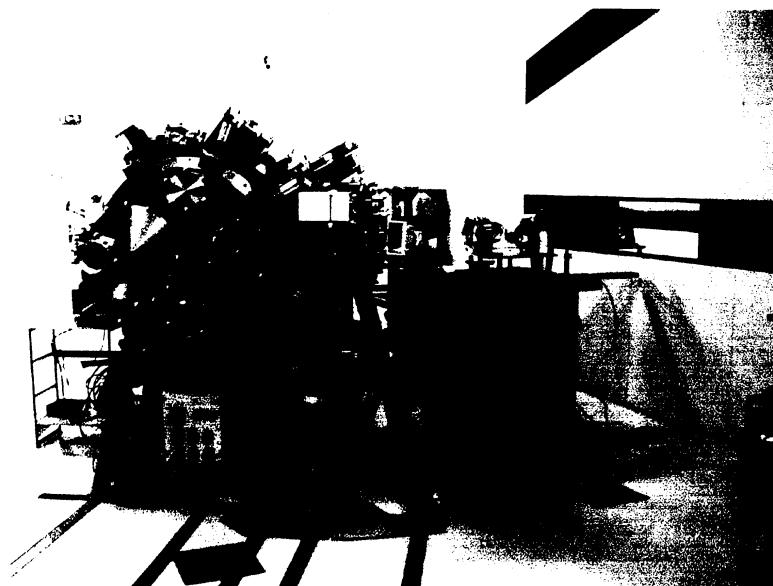
3.3.3.1 Derivatizační postup

Pro standardní vzorky byl zvolen následující derivatizační postup¹³⁰. 1×10^{-4} molu aminokyseliny bylo rozpuštěno ve 100 μ l vody a 100 μ l acetonitrilu, 1×10^{-4} molu dansyl chloridu bylo rozpuštěno ve 300 μ l acetonu. Do vialky bylo naváženo 0,1 g uhličitanu sodného a poté byly přidány oba roztoky. Směs byla důkladně protřepána a nechána 24 hodin reagovat za nepřístupu světla. Následně byl roztok převeden do čisté vialky, zneutralizován 1M hydrogensiřanem draselným a vzniklý sulfonamidový dansylderivát byl třikrát extrahován 0,5 ml dichlormethanu. Pro důkladné odstranění všech solí z organické fáze byl roztok jestě

třikrát protřepán 0,5 ml vody. Poté byl roztok odpařen do sucha v proudu dusíku a rozpuštěn v 1 ml methanolu.

3.3.4 Vlastní experiment

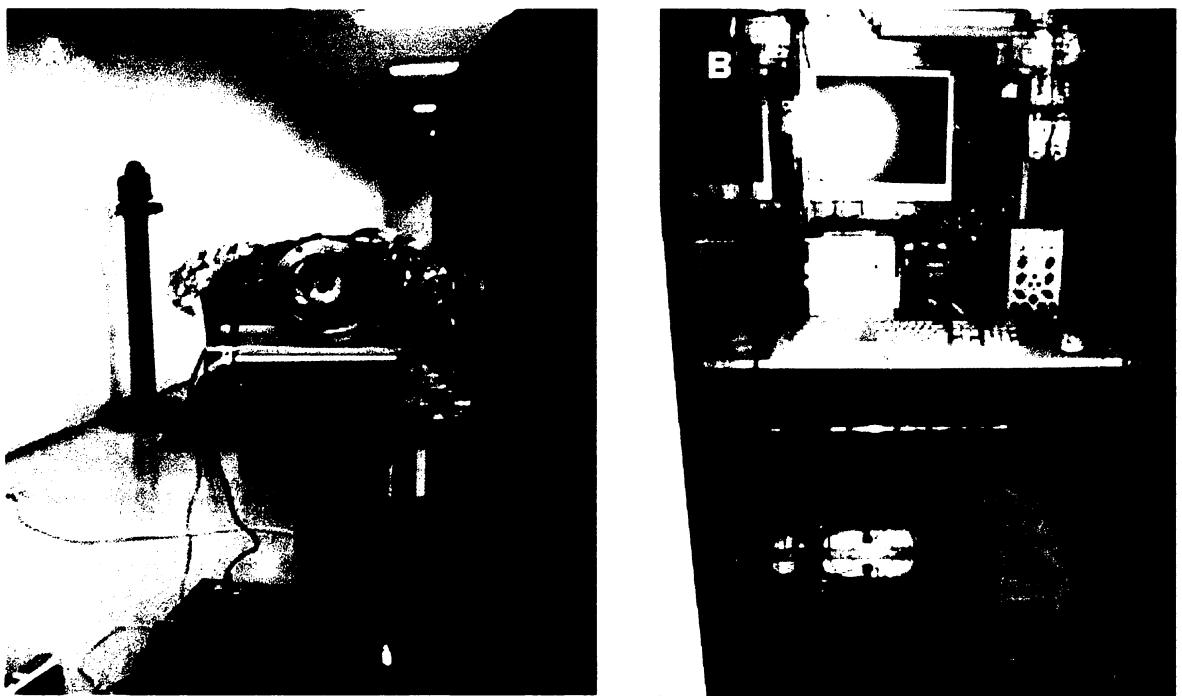
Po naplnění pracovní kyvety (viz část 3.2.4.2) byla kyveta převezena na PALS. Laserové pulzy o energiích větších než 200 J byly z laserového systému odebrány za pátým zesilovačem. Kyveta pak byla umístěna v interakční hale před interakčními komorami; viz obr. 3.3.3.



Obr. 3.3.3: Umístění kyvety na PALSu, pokud byla laserová jiskra generována svazkem vycházejícím z pátého zesilovače systému PALS.

Byly-li používány pulzy o nižších energiích, byl laserový svazek vzat již za čtvrtým zesilovačem a kyveta byla umístěna přímo v laserové hale; viz obr. 3.3.4.

Laserový svazek byl fokusován vždy přibližně do středu kyvety. Pro fokusaci byla použita planokonvexní čočka o průměru 16 cm a ohniskové délce 25 cm. Energetické ztráty na čočce a skleněném okně kyvety nepřekročily 15%. Nastavení zmíněných prvků bylo prováděno pomocí He-Ne laseru, který má stejnou optickou dráhu jako jodový laser PALS.



Obr. 3.3.4 A) Umístění kyvety, pokud je jiskra generována svazkem vycházejícím ze čtvrtého laserového zesilovače B) MS257/ICCD ve Faradayově kleci.

Ve většině experimentů byla celá kyveta vytápěna topným pásmem vyhřívajícím kyvetu na 50°C. Při zahřívání kyvety docházelo k zamlžení vstupních oken, proto byla okna v průběhu experimentu zahřívána horkovzdušným vysoušečem.

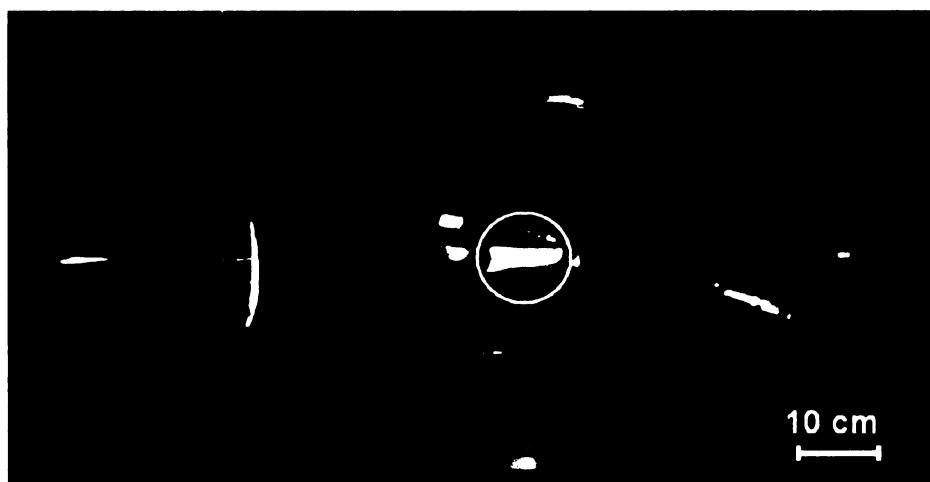
Emisní záření bylo sbíráno ve směru kolmém na laserový svezek. Emise plazmatu byla natolik silná, že nebylo třeba sbírat toto záření čočkou. Spektrometr s ICCD byl umístěn ve Faradayově kleci; obr. 3.3.4-B. Vstupní štěrbina spektrometru byla přiložena k otvoru ve Faradayově kleci, kde se z druhé strany nacházelo diagnostické okno kyvety; obr. 3.3.4-A. Po ukončení ozařování byla kyveta převezena zpět do laboratoře na ÚFCH JH a obsah byl dále zpracován, jak je popsáno v oddíle 3.3.2.

4. Výsledky a diskuse

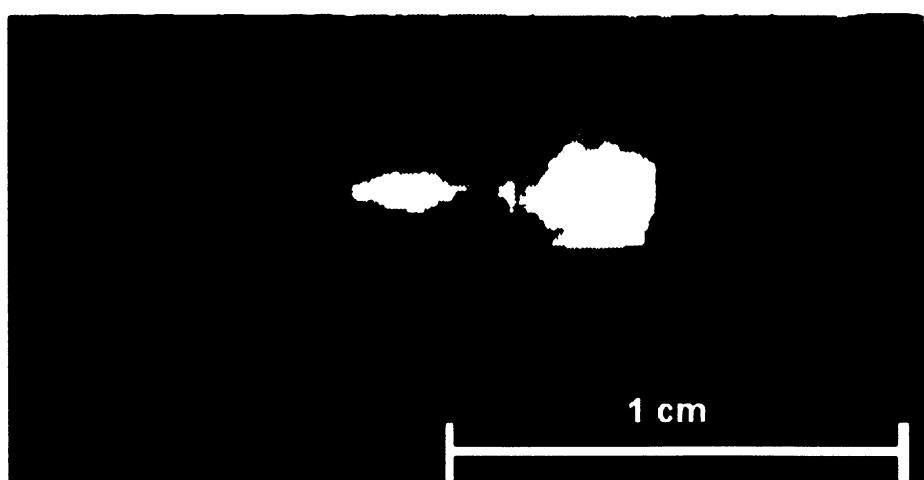
4.1 Generace velkých laserových jisker

Pomocí výkonového laseru PALS byly v různých směsích molekulárních plynů, představující možné složení původní atmosféry Země, generovány velké laserové jiskry. Energie laserových pulzů se pohybovaly od 100 J do 250 J. Značnému energetickému obsahu odpovídá při dané délce pulzu (500 ps) vysoká intenzita. Je-li takovýto svazek fokusován v plynu, je průrazové intenzity dosaženo na podstatně delší vzdálenosti od ohniska, kde je průměr svazku mnohem větší. S výkonovým, 100-J pulzem lze tedy vyprodukovať řádově větší objemy LIDB plazmatu obr. 4.1.1, než dosud užívanými pulzy o energiích $\sim 0.1 \div 1$ J obr.

4.1.2.



Obr. 4.1.1: LIDB plazma indukované ve směsi $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ za atmosférického tlaku jódovým disociačním laserem ($\lambda = 1.315\mu\text{m}$, emnergie pulzu = 85 J, délka pulzu 450 ps).



Obr. 4.1.2: LIDB plazma indukované ve vzduchu za atmosférického tlaku TEA CO_2 laserem ($\lambda = 10,6\mu\text{m}$, energie v pulzu ≤ 3 J, délka pulzu 100 ns)¹³¹.

Vyzařování jiskry v XUV spektrálním oboru se nelineárně zvyšuje s rostoucí energií laserového pulzu, je-li připočten fakt, že množství produktů jsou úměrná energii, deponované v LIDB plazmatu, lze plazmochemický experiment realizovat s jedním laserovým pulzem. Výkonový laser tak umožňuje vytvořit realistický model přírodních vysokoenergetických procesů.

Dosud k tomu využívané malé, vysokorepetiční lasery generují jen velmi malý objem plazmatu, nesouměřitelný s velkými objemy plazmatu atmosférických dějů. Jeden pulz o energii ~ 100 mJ též obvykle produkuje nestanovitelná množství produktů. Aby byla chemická analýza produktů možná, je třeba akumulovat v kyvetě účinky několika tisíc pulzů. LIDB plazmatu tak dáváme nežádoucí příležitost působit na produkty, vytvořené předchozími pulzy. Při reálných atmosférických dějích je horké plazma do značné míry odděleno v prostoru a v čase od konečných produktů reakcí, jím v atmosférických plynech iniciovaných. Tuto podmínu umožní naplnit pulzy s velkým energetickým obsahem ~ 100 J.

Doposud prováděné experimenty využívající elektrické výboje nebo nízkoenergetické laserové pulzy jako zdroj energie pro syntézu jednoduchých organických látek, byly prováděny dlouhodobě, kdy byla plynná směs ozařována několik dnů až týdnů. To ovšem příliš neodpovídá realistickým přírodním podmínkám.

Tento experiment je svého druhu jedinečný a otevírá nové cesty ve výzkumu prebiotické evoluce.

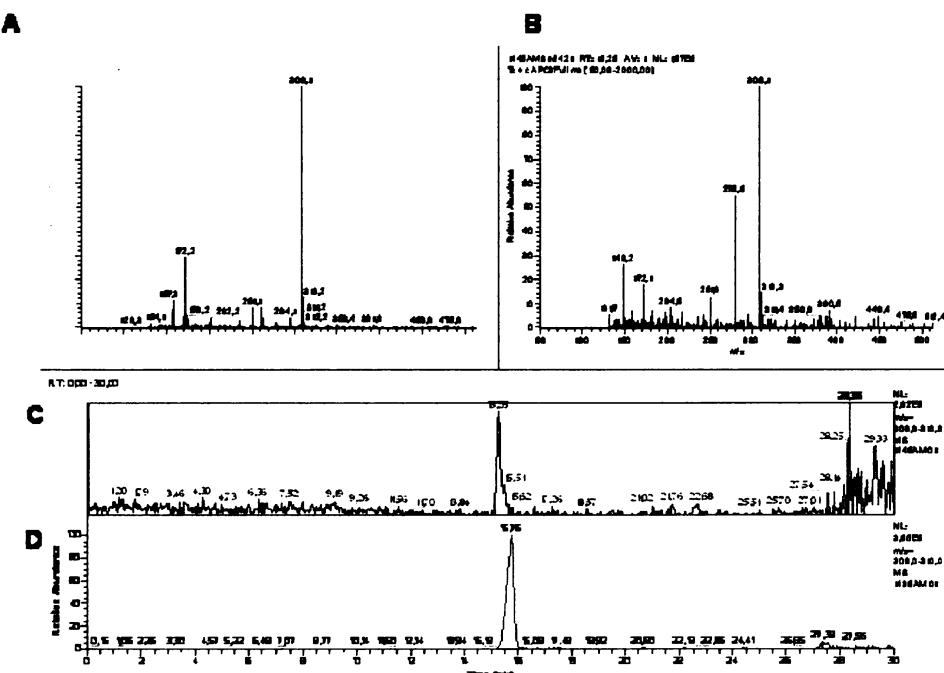
4.2 Chemická analýza stálých produktů

Byla vypracována metoda stanovení aminokyselin pomocí HPLC/MS. Metoda byla optimalizována pro následujících pět aminokyselin: glicin, alanin, valin, serin a kyselina asparagová. Tyto aminokyseliny byly vybrány ze dvou důvodů. Za prvé svojí strukturou patří mezi nejjednodušší proteinogenní aminokyseliny a za druhé tyto aminokyseliny byly nejčastěji detegovány v experimentech simulující vznik života.

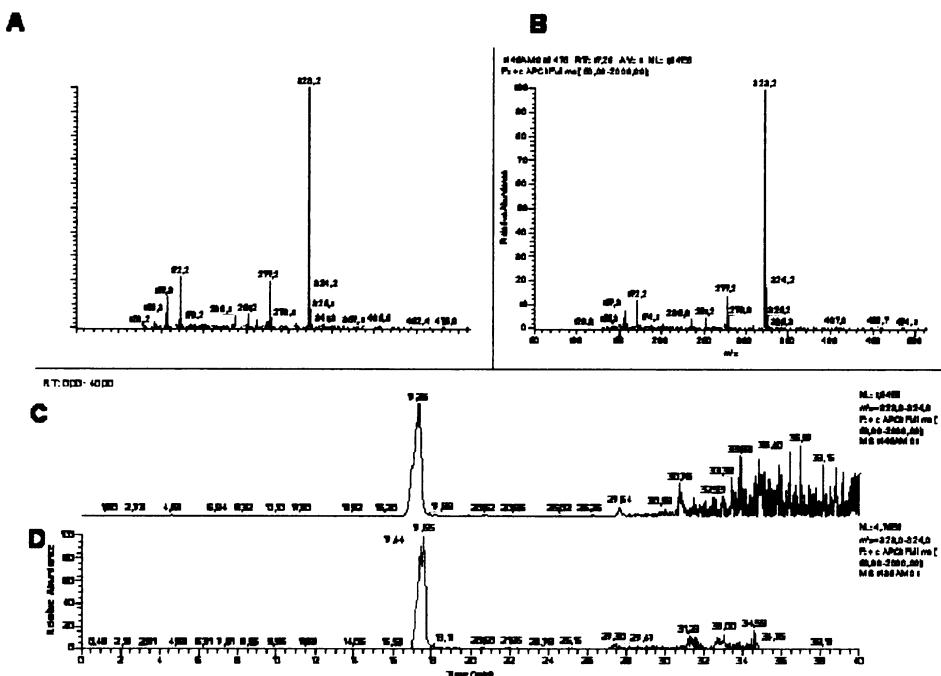
Připadná kontaminace pracovní skleněné kyvety i ostatních komponent, používaných při zpracování vzorků byla kontrolována provedením slepého pokusu před každým experimentem.

4.2.1 Detekce aminokyselin

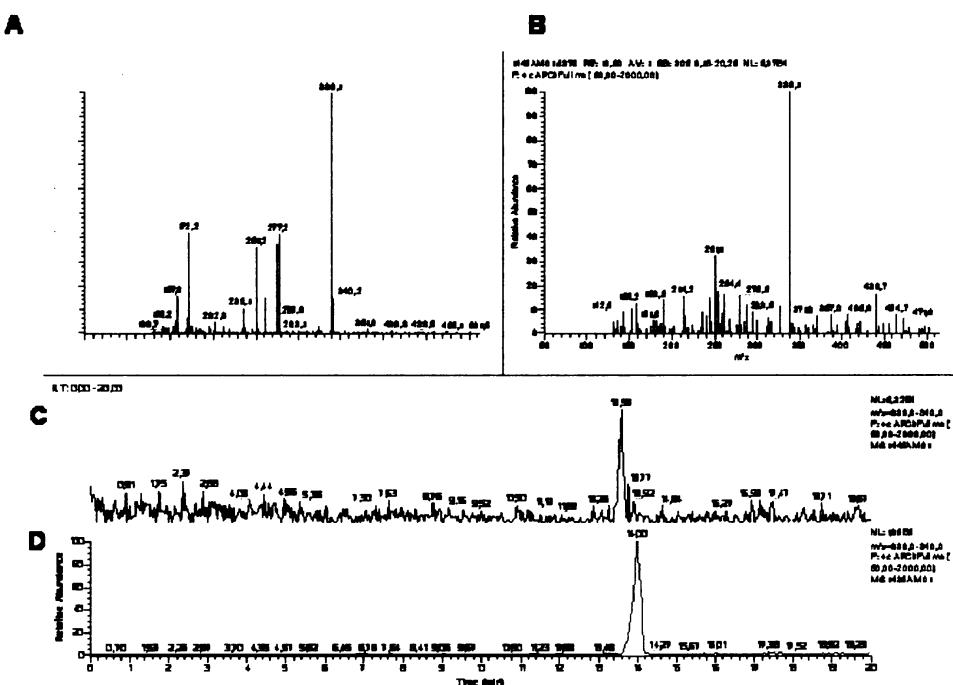
Pro snadnější identifikaci dansylovaných aminokyselin v reálných vzorcích byly nejdříve proměřeny příslušné standardní vzorky. Ve směsi tvořené $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, vystavené účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$) bylo detegováno několik aminokyselin. Konkrétně to byl glycín (obr. 4.2.1), alanin (obr. 4.2.2), serin (obr. 4.2.3) a kyselina asparagová (obr. 4.2.4.). Aminokyseliny byly identifikovány srovnáním retenčních časů a hmotnostních spekter s příslušnými standardy. Limit detekce systému HPLC/MS byl určen z hodnoty odezvy, odpovídající trojnásobku absolutní hodnoty šumu. Detekční limit pro dansylalanin byl $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/ml}$, tedy približně 120 ppm (hmotnostních v methanolu).



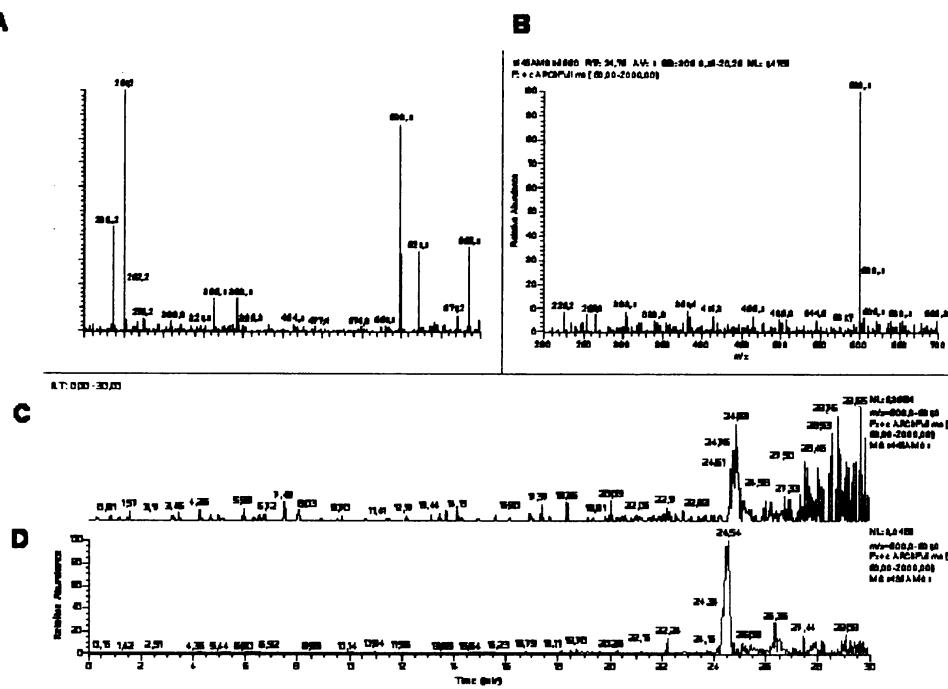
Obr. 4.2.1: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, vystavené účinkům 10 laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$) ukazující přítomnost dansylglycinu A), D) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standartního vzorku, B), C) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.



Obr. 4.2.2: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující CO₂-N₂-H₂O, vystavené účinkům 10 laserových jisker ($E_p \sim 85\text{J}$) ukazující přítomnost dansylalaninu A), D) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standartního vzorku, B), C) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.



Obr. 4.2.3: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující CO_2 - N_2 - H_2O , vystavené účinkům 10 laserových jisker ($E_p \sim 85\text{J}$) ukazující přítomnost dansylserinu **A**, **D** - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standartního vzorku, **B,C** - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.



Obr. 4.2.4: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, vystavené účinkům 10 laserových jisker ($E_p \sim 85\text{ J}$) ukazující přítomnost dansylované kyseliny asparágové **A), D)** - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standartního vzorku, **B), C)** - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.

Množství aminokyseliny v reálném vzorku bylo stanoveno z odezvy detektoru pro příslušnou standardní aminokyselinu. Množství dansylalaninu bylo přibližně $1 \times 10^{-6} \text{ mol/ml}$, ostatní aminokyseliny byly přítomny v množství blížící se detekčnímu limitu, tedy přibližně $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/ml}$.

Směs $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ byla zkoumána ještě ve dvou různých modifikacích. Byla vystavena účinkům čtyř laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$) a účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 170 \text{ J}$), kde byl zároveň parciální tlak vody ve směsi zvýšen zahříváním těla kyvety topným pásem. Ani v jednom z těchto vzorků nebylo nalezeno stanovitelné množství aminokyselin.

Směs $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, tedy směs silně redukční, byla zkoumána také v několika různých obměnách. Nejdříve byla vystavena účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$). Dále byla exponována deseti 170 J pulzy, kdy byl zároveň zvyšován parciální tlak vody zahříváním. Poslední obměnou bylo použití deseti laserových pulzů ($E_p \sim 170 \text{ J}$), kdy byla kyveta zahřívána a zároveň byl v plynné směsi přítomno 12 obj% xenonu. Ani v jednom z těchto případů nebyl prokázán vznik aminokyselin.

Další experimenty byly realizovány ve směsi $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$. Tato směs je více redukční než směs obsahující oxid uhličitý a podle Miyakawy a kol.⁶⁴ pro syntézu organických látek

mnohem příznivější. Navíc její složení není v rozporu s geologickými výzkumy týkajícími se složení původní atmosféry Země, jako je to v případě redukční směsi. Tato směs byla opět zkoumána za několika různě nastavených podmínek. Nejdříve byla vystavena účinkům deseti laserových jisker při energii $E_p \sim 85$ J a dále deseti laserovým jiskrám generovaným vyšší energií laserového impulzu ($E_p \sim 170$ J). Pak byla exponována deseti laserovými jiskrami ($E_p \sim 170$ J) při zvýšeném tlaku vody v plynné fázi, jehož bylo dosaženo zahříváním kyvety topným pásem. Směs byla také vystavena deseti laserovým jiskrám ($E_p \sim 170$ J), kdy byl jak zvyšován tlak vody tak bylo do směsi přidáno přibližně 12 obj% xenonu. Závěrem byly do kyvety naplněné základní zahřívanou směsí soustředěny čtyři laserové pulzy o energii 460 J. Analýza vzorku směsi CO-N₂-H₂O vystavené účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85$ J) ukázala přítomnost aminokyseliny alaninu v množství přibližně 1×10^{-6} mol/ml. Ve dvou vzorcích této směsi, konkrétně směsi vystavené účinkům deseti laserovým jiskrám ($E_p \sim 85$ J) a ve vzorku směsi vystavené účinkům deseti laserovým jiskrám ($E_p \sim 170$ J), v obou byl parciální tak vody 12,3 kPa, se po derivatizaci dansylchloridem a separaci na koloně ukázal pik látky, jejíž poměr m/z ani retenční čas neodpovídaly žádné sledované aminokyselině. Molekulární hmotnost její dansylované formy byla 320. Samotný fakt, že reagovala s dansylchloridem ukazuje na přítomnost aminoskupiny v její struktuře. Byla provedena MS/MS analýza molekulárního iontu, která ukázala hlavně fragmenty pocházející z dansylového iontu a tedy neposkytla informace o struktuře zkoumané látky.

Tyto výsledky ukazují, že je možné syntetizovat jednoduché organické látky - aminokyseliny, pomocí jen několika velkých laserových jisker ze směsi jednoduchých anorganických plynů. Vzniklé aminokyseliny, kromě alaninu, byly přítomny v množství ne příliš vzdáleném od detekčního limitu použitých analytických přístrojů a metod. Je možné, že i v ostatních vzorcích byly přítomny, ale nepodařilo se je danou metodou stanovit. Proto bude muset být v budoucnu reakční mechanismus vedoucí k jejich vzniku detailněji prozkoumán a podmínky experimentu optimalizovány tak, aby výtěžek aminokyselin byl co největší.

4.3 Emisní spektroskopie LIDB plazmatu

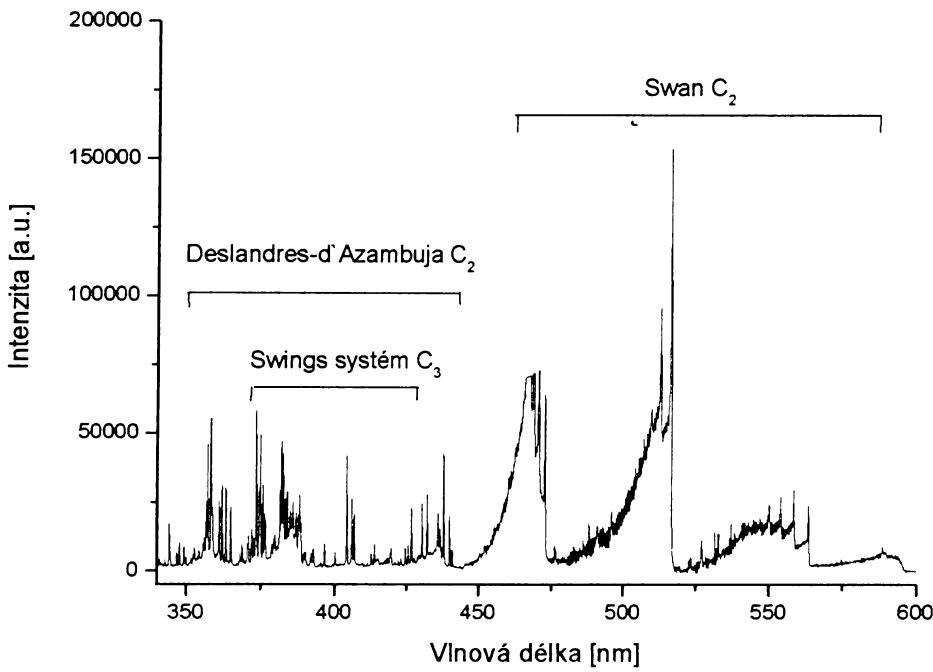
4.3.1 Statická velkoobjemová skleněná kyveta

LIDB emisní spektra byla měřena od 340 do 800nm. Při pozdějších experimentech bylo použito okénko z křemenného skla umožňující měřit emisní spektra od 190 nm výše, částečně tedy i v UV oblasti. Všechna spektra byla sbírána ICCD detektorem po dobu 5 s. Takto dlouhý interval umožňoval manuální sepnutí detektoru a zaručoval akumulaci emise LIDB plazmatu po celou dobu jeho života, od vzniku, po expanzi a zánik. Po sladění časového spínače (triggeru) laseru s ICCD detektorem byla doba akumulace zkrácena na 1s. Při použití vysoce rozlišené disperzní mřížky lze při jednom měření získat spektrum ze spektrální oblasti široké 60nm. Proto jsou zobrazená spektra složená z několika krátkých spektrálních intervalů, které jsou navzájem propojeny. Tyto spektrální intervaly tedy odpovídají různým laserovým pulzům, jejichž energie se pohybovala po odečtení energetických ztrát na čočce a okně kyvety, kolem 170 J. Pro lepší identifikaci jednotlivých emisních spektrálních pásů ve směsích byla nejdříve naměřena LIDB emisní spektra jednotlivých komponent.

4.3.1.1 Čisté složky studovaných plynných směsí

4.3.1.1.1 Oxid uhelnatý

LIDB spektrum oxidu uhelnatého bylo měřeno za atmosférického tlaku. Naměřené spektrum je zobrazeno na obrázku 4.3.1. Tabulka 4.3.1 obsahuje přehled identifikovaných linií^{128,129}.



Obr. 4.3.1: LIDB spektrum oxidu uhelnatého.

Tabulka 4.3.1: Přiřazení jednotlivých linii v LIDB spektru oxidu uhelnatého.

Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
357,5	24779	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=3, v''=2
358,1	45288	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=2, v''=1
359,1	58679	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=0
361,4	25292	Neidentifikovaná
362,3	30729	Neidentifikovaná
364,1	28681	Neidentifikovaná
365,7	24788	Neidentifikovaná
375,1	56201	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
375,4	28274	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
379,8	8767	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
380,2	10570	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
382,0	24558	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=1
382,4	39009	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
385,4	15689	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=0, v''=0
386,3	13531	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
388,6	17994	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
390,5	7805	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
393,1	9688	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
400,7	5738	C ₃ , Swing, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
404,7	35064	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g + C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=2, v''=3

406,5	23444	C_3 , Swings, $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g + C_2$, Deslandes-d'Azambuja, $C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$, $v'=1, v''=2$
407,3	20043	C_3 , Swing, $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g$
436,5	15650	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=4, v''=2$
437,1	11183	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=1$
438,2	29951	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=0$
468,7	78585	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=4, v''=3$
469,9	79156	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=2$
471,6	79747	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=1$
473,7	71774	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1, v''=0$
477,3	12399	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=10, v''=9$
483,8	8668	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=11, v''=10$
491,3	13888	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=12, v''=11$
507,1	47961	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=3$
509,8	60037	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=2$
513,0	95729	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1, v''=1$
516,5	153823	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=0, v''=0$
543,2	12502	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=6, v''=7$
550,1	14008	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=4$
554,0	11231	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=3$
558,4	22627	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1, v''=2$
563,4	20105	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=0, v''=1$
589,3	7400	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=6, v''=8$

Spektrum je tvořeno molekulárními emisními pásy C_2 a C_3 radikálů a atomárními a iontovými liniemi uhlíku a kyslíku, které se nepodařilo všechny identifikovat. Ve spektrálním intervalu 450-550 nm dominují linie patřící do C_2 pásů; konkrétně se jedná o Swan systém, elektronový přechod $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ ^{128,133-7}. Tyto pásy jsou také známé jako první pozitivní pásy uhlíku. V intervalu 380-420 nm se objevují linie náležící C_3 radikálu tvořící Swings systém, elektronový přechod $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g$ ^{128,139-141}. Tento pás je částečně překryt Deslandres-D'Azambuja C_2 pásy, elektronový přechod $C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$, objevujícími se v oblasti 350-410 nm^{128,135,138}.

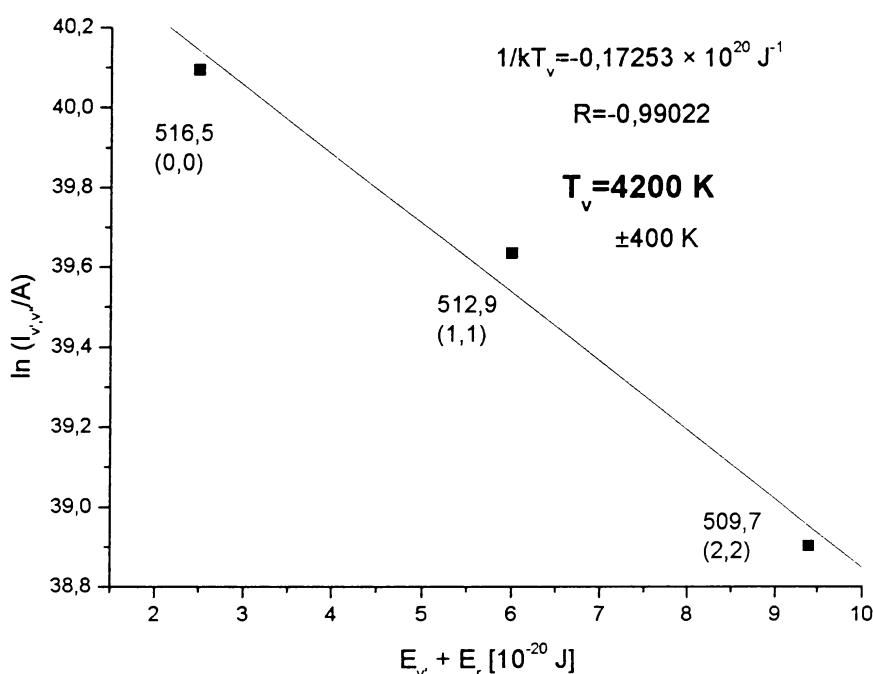
Nejintenzivnější pásy, nacházející se ve spektru, náleží C_2 radikálu tvořící takzvaný Swan systém. V oblasti 469 nm se nachází sekvence $\Delta v = 1$, v oblasti 512 nm sekvence $\Delta v = 0$ a v oblasti 560 nm sekvence $\Delta v = -1$. Kromě těchto silných pásů se ve spektru objevují ještě tři pásy se středy při 436, 543 a 589 nm. Jedná se o pásy, které odpovídají vyšším vibračním přechodům C_2 radikálu.

Ve spektru se překvapivě objevily i dva pásy CN radikálu náležící k fialovému systému, elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$. Jsou to pásy s hranami při 359 a 388,3 nm. Tento

fakt lze vysvětlit tím, že tlaková nádoba z oxidem uhelnatým obsahovala asi 300 ppm dusíku a i toto malé množství stačí ke vzniku silně zářícího CN radikálu. Spektrum obsahuje čtyři poměrně silné linie okolo 363 nm, které se nepodařilo identifikovat.

4.3.1.1.1 Stanovení vibrační a rotační teploty

Vibrační teplota byla stanovena metodou proložení pyrometrické přímky; viz kapitola 2.4.3.2. Pro výpočet byla použita sekvence $\Delta v=0$ Swan systému C₂ radikálu..



Obr.4.3.2 Stanovení vibrační teploty CO metodou pyrometrické přímky. Pro výpočet byla použita sekvence $\Delta v=0$.

Kde $A = \text{konst } p(v'v'') \nu_h^4 J_h \Delta J$. Směrnice závislosti $\ln(I_{v,v'})/A$ na $E_{v'} + E_{r'}$, tedy příslušných vibračních a rotačních energií vyššího stavu, je rovna $-\frac{1}{kT_v}$. Vynásobením směrnice Boltzmanovou konstantou ($k = 1,380658 \text{ e}^{-23} [\text{JK}^{-1}]$) a převrácením hodnoty dostaneme přímo vibrační teplotu T_v ve stupních Kelvin.

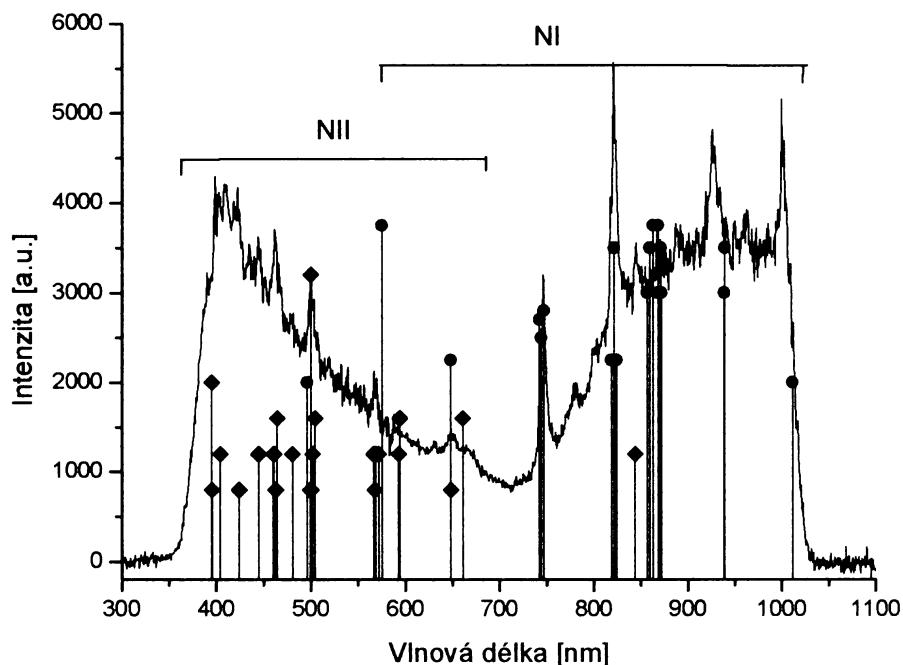
Rotační teplota byla stanovena metodou popsanou v práci¹¹⁹. Kdy se stanoví poměr mezi normovanou intenzitou hlavy pásu (0,0) C₂ radikálu, emitující při 516,5 nm a lokálním

maximem v oblasti 516 - 513,5 nm, tedy mezi vibrační linií (0,0) a (1,1) C₂ Swan pásu. Tak byla získána hodnota rotační teploty okolo 4500 K.

Hodnoty rotační i vibrační teploty jsou ve velmi dobré shodě což ukazuje, že plazma se nacházelo v lokální termodynamické rovnováze.

4.3.1.1.2 Dusík

LIDB spektrum dusíku je ukázáno na obrázku 4.3.3. Spektrum bylo měřeno za tlaku 50 kPa.

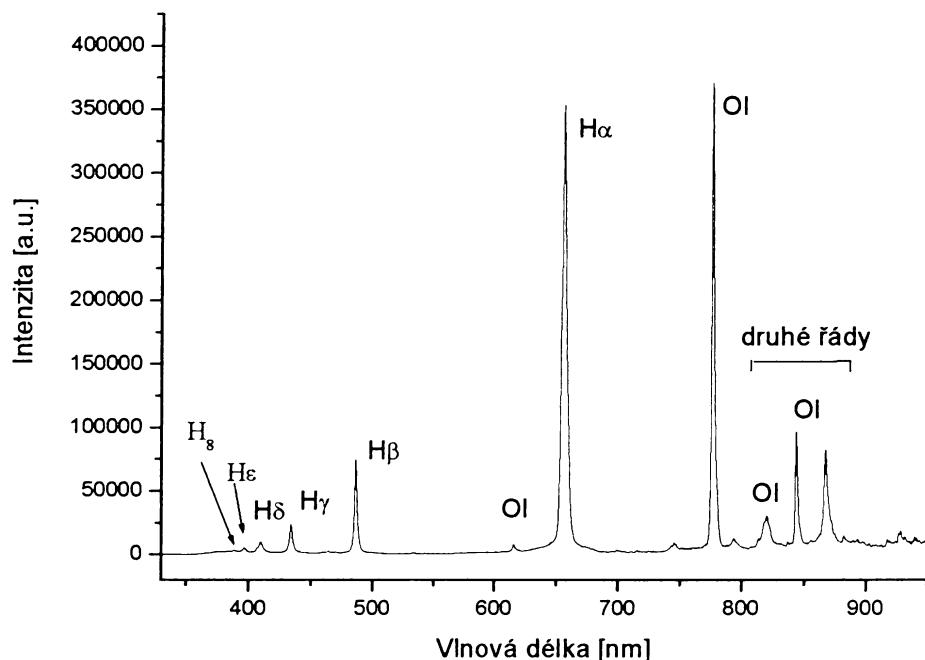


Obr.4.3.3: LIDB spektrum dusíku, měřené za tlaku 50 kPa, ◆ značí linie jednou nabitého dusíkového iontu NII, ● linie atomárního dusíku NI.

Spektrum je tvořeno dvěma širokými pásy. Pás ležící ve spektrálním intervalu 300-700 nm je tvořen nerozlišenými liniemi jednou nabitého dusíkového iontu¹²⁹. Pás ležící ve spektrálním intervalu 700-1000 nm je tvořen nerozlišenými liniemi atomárního dusíku, spojenými patrně s druhými řady linií z oblasti 400-700 nm.

4.3.1.1.3 Vodní páry

Skleněná kyveta byla evakuována a naplněna vodou na 2,3 kPa, což je parciální tlak vody při 20°C. Emisní spektrum vody zachycuje obrázek 4.3.4. Přiřazení jednotlivých linií je shrnuto v tabulce 4.3.2¹²⁹.



Obr.4.3.4: LIDB spektrum vodních par (2,3 kPa).

Tab. 4.3.2: Přiřazení jednotlivých linií v LIDB spektru vody.

Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
388,9	3059	H ₈ , Balmerova série
396,7	5149	H _ε , Balmerova série
409,7	10243	H _δ , Balmerova série, E _{ex} =13,2eV, (² P° - ² D)
433,9	23907	H _γ , Balmerova série, E _{ex} =13,05eV, (² P° - ² D)
486,0	74719	H _β , Balmerova série, E _{ex} =12,7eV, (² P° - ² D)
615,7	8012	OI, E _{ex} =12,7eV, (⁵ P - ⁵ D°)
656,1	354108	H _α , Balmerova série, E _{ex} =12,1eV, (² P° - ² D)
777,1	371075	OI, E _{ex} =10,7eV, (⁵ S° - ⁵ P)
820,4	30536	H _δ , Balmerova série – druhý řad, O I, E _{ex} =14eV, (³ D° - ³ D)
843,9	96834	O I, E _{ex} =10,9eV, (³ S° - ³ P)
867,2	82193	H _γ , Balmerova série – druhý řad
971,0	378353	H _β , Balmerova série – druhý řad

Ve spektru dominují linie atomárního vodíku H_α , H_β , H_γ , H_δ , H_ϵ a H_δ , patřící k Balmerově sérii nacházející se ve spektrálním intervalu 380-700 nm, tedy ve viditelné části spektra. V blízké infračervené oblasti leží linie náležící atomárnímu kyslíku. Linie o vlnové délce 820,4 nm vznikla patrně kombinací linie atomárního kyslíku nacházející se na vlnové délce 822,1 nm a druhým rádem H_δ linie atomárního vodíku.

4.3.1.1.3.1 Stanovení excitační teploty

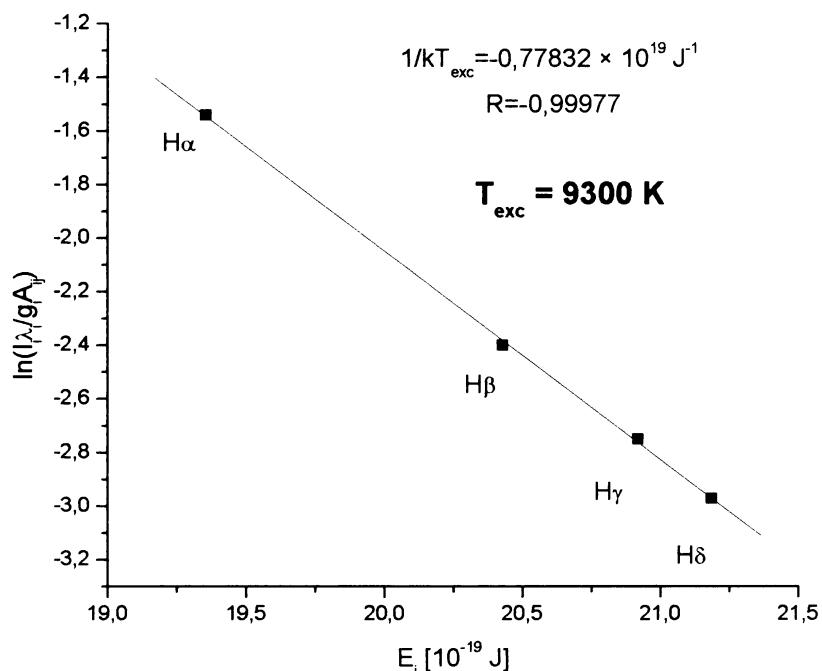
Z emisního spektra Balmerovy série atomárního vodíku lze stanovit excitační teplotu T_{exc} . Excitační teplota může velmi dobře approximovat elektronovou teplotu pokud jsou vodíkové atomy excitované převážně nepružnými srážkami s volnými elektryny^{130,131,132}. V nepřítomnosti lokální termodynamické rovnováhy se excitační teplota může lišit od teploty elektronové. Excitační teplota byla stanovena z relativních intenzit čtyř vodíkových atomárních linií emitovaných z různých excitovaných energetických hladin, $H_\alpha = 12,08$ eV, $H_\beta = 12,75$ eV, $H_\gamma = 13,056$ eV a $H_\delta = 13,222$ eV podle vztahu 4.3.1:

$$\frac{I_{Ei}}{I_{Ej}} = \frac{A_i}{A_j} \frac{g_i}{g_j} \frac{\nu_i}{\nu_j} \exp - \frac{E_i - E_j}{kT_{exc}} \quad (4.3.1)$$

kde $E_{i,j}$ jsou energetické stavy, $A_{i,j}$ Einsteinův emisní koeficient, $g_{i,j}$ – statistická váha stavu i,j , $\nu_{i,j}$ frekvence emitovaného fotonu ze stavu i,j , k Boltzmanova konstanta, T_{exc} excitační energie. Vztah 4.3.1 se dá upravit na vztah¹³⁰:

$$\ln \left(\frac{I_i \cdot \lambda_i}{g_i \cdot A_{ij}} \right) = - \frac{E_i}{kT_{ex}} + C \quad (4.3.2)$$

Ze směrnice závislosti $\ln(I_i \lambda / g_i A_{ij})$ na E_i lze získat přímo excitační teplotu viz obr. 4.3.5. Konstanty g_i a A_{ij} byly získány z databáze NIST¹²⁹.

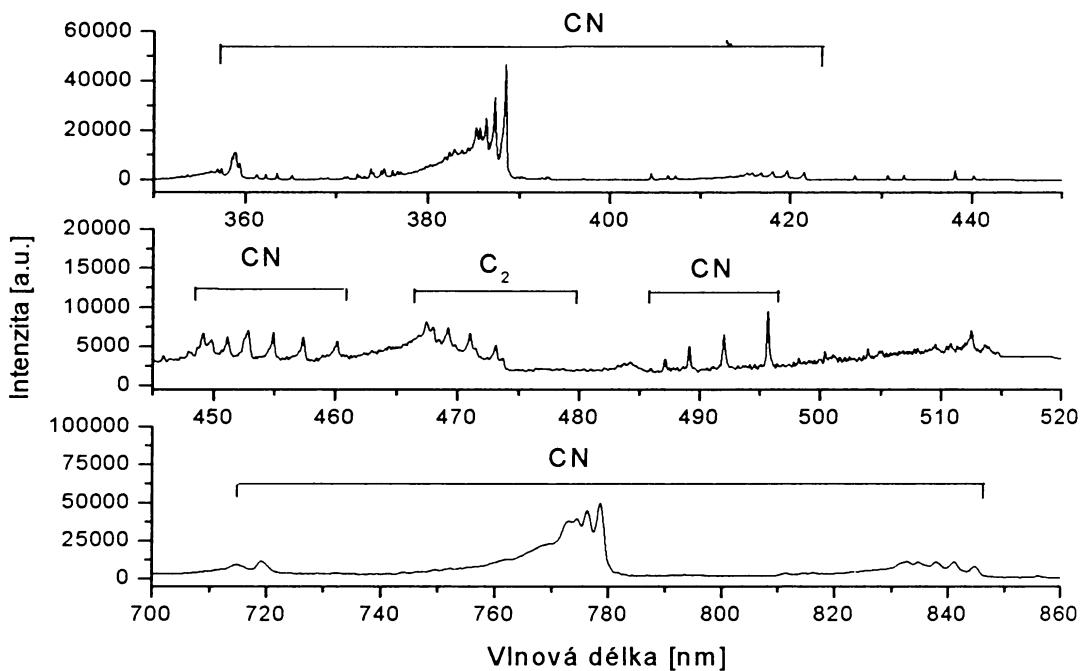


Obr. 4.3.5: Stanovení excitační energie z Balmerovy vodíkové série.

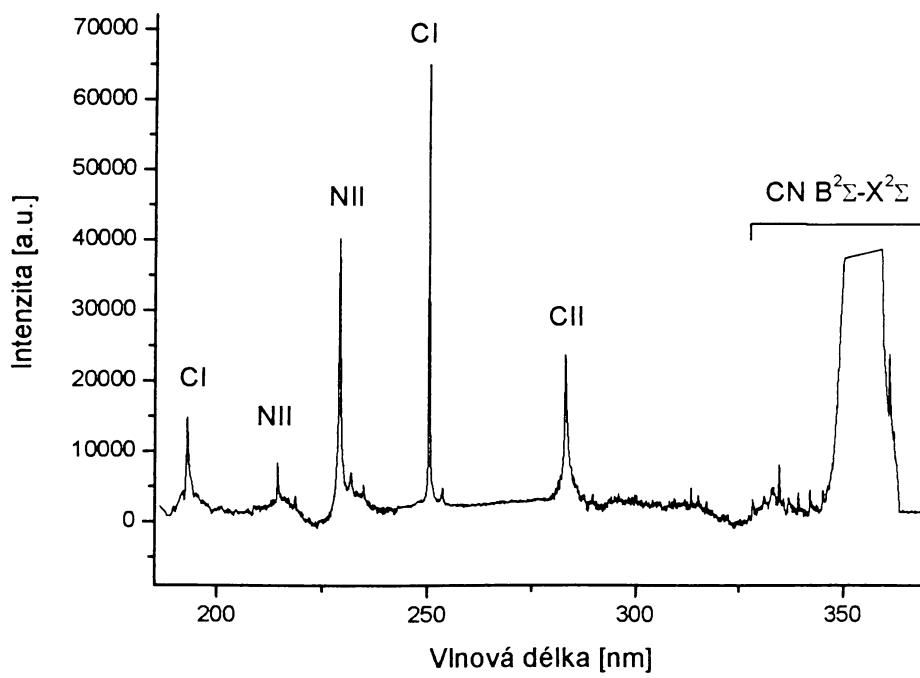
4.3.1.2 Plynné směsi

4.3.1.2.1 Směs CO-N₂-H₂O

Tato směs byla při experimentech zkoumána nejčastěji. Typické LIDB spektrum měřené ve spektrálním intervalu 340-800 nm je zobrazeno na obrázku 4.3.6. Obrázek 4.3.7 ukazuje spektrum měřené v oblasti 190-370 nm. Přehled identifikovaných linií shrnuje tabulka 4.3.3^{128,129}.



Obr.4.3.6: Optické LIDB spektrum směsi CO-N₂-H₂O.



Obr.4.3.7: LIDB spektrum směsi CO-N₂-H₂O měřené v UV spektrálním oboru.

Tabulka 4.3.3: Přehled linií v LIDB spektrech směsi CO-N₂-H₂O.

Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
193,0	15010	C I, E _{ex} =7,7eV, (¹ D - ¹ P ^o)
214,4	8495	N II, E _{ex} =5,8eV, (³ P - ⁵ S ^o)
229,0	40290	neidentifikovaná
231,7	7083	N II, E _{ex} =26eV, (³ D - ³ F ^o)
248,3	65762	C I, E _{ex} =7,7eV, (¹ S - ¹ P ^o)
251,9	5317	C II, E _{ex} =18,7eV, (² P - ² D ^o)
283,1	23798	C II, E _{ex} =16,3eV, (² S - ² P ^o)
329,1	3237	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=5, v''=3
334,1	3642	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=6, v''=4
335,2	4857	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=7, v''=5
336,6	8166	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=8, v''=6
338,3	3439	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=9, v''=7
340,6	4114	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=10, v''=8
342,8	4587	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=11, v''=9
346,2	4520	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=12, v''=10
357,2	18856	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _{u u} , v'=3, v''=2
358,3	23997	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=3, v''=2
358,2	25768	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=2, v''=1
358,5	71654	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=1, v''=0 +C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=2, v''=1
359,0	46796	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=0
361,4	14703	Neidentifikovaná
362,3	15393	Neidentifikovaná
363,6	18749	Neidentifikovaná
365,2	17554	Neidentifikovaná
375,1	28707	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
375,4	37302	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
379,2	31864	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
380,1	44567	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
382,2	101181	C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=1
385,1	198473	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=4, v''=4
385,5	191420	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=3, v''=3
386,2	219740	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=2, v''=2
387,2	300780	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=1, v''=1
388,3	391577	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=0, v''=0
390,2	20815	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=11, v''=11
393,1	19047	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=12, v''=12
397,0	13036	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=13, v''=13
404,7	57506	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g + C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=2, v''=3
406,5	31468	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g + C ₂ , Deslandes-d'Azambuja, C ¹ Π _g -A ¹ Π _u , v'=1, v''=2
407,3	29583	C ₃ , Swings, A ¹ Π _u -X ¹ Σ _g
415,1	25436	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=5, v''=6
415,7	26052	CN, B ² Σ ⁺ _u - X ² Σ ⁺ _g , v'=4, v''=5

416,7	28675	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=4$
418,0	30876	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=3$
419,6	36017	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=2$
421,4	31303	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=1$
436,2	1268	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=4, v''=2$
437,0	1053	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=1$
438,2	48202	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=0$
450,0	1206	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=5, v''=7$
451,3	2582	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=4, v''=6$
453,1	4326	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=5$
455,2	3824	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=4$
457,6	3454	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=3$
460,4	2737	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=2$
467,9	9086	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=4, v''=3$
469,9	9016	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3, v''=2$
471,6	8284	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2, v''=1$
473,7	6516	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1, v''=0$
512,6	13367	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1, v''=1$
714,7	9540	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=1$ – druhý řád
719,1	11678	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=0$ – druhý řád
772,3	37892	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=3$ – druhý řád
774,4	39779	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=2$ – druhý řád
776,2	44874	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=1$ – druhý řád
778,6	49970	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=0$ – druhý řád
832,7	11564	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=4, v''=5$ – druhý řád
834,7	11267	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=4$ – druhý řád
837,9	11192	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=3$ – druhý řád
841,1	11198	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=2$ – druhý řád
844,0	8217	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=1$ – druhý řád

Směs byla namíchána v poměru CO : N₂ = 1, parciální tlak vody v plynné fázi byl měněn v závislosti na nastavených pracovních podmínkách.

LIDB spektrum směsi CO-N₂-H₂O bylo sejmuto při třech různých složeních plynné směsi. Za prvé bylo měřeno spektrum samotné směsi CO-N₂-H₂O za laboratorní teploty tedy při parciálním tlaku vody 2,3 kPa, za druhé byl parciální tlak vody zvýšen na 12,3 kPa, zahříváním skleněné kyvety topným pásem a jako poslední byly do plynné směsi přidány dva litry xenonu (tvořil tedy asi 12% z celkového objemu kyvety) kdy byl zároveň zvyšován tlak vodní páry zahříváním kyvety. Cílem bylo zjistit, jak se při různých podmínkách mění LIDB spektrum směsi a jestli změna reakčních podmínek může mít nějaký vliv na případný vznik nových produktů. V kapitole 2.2.2 jsou popsány způsoby jak energie deponovaná v horkém jádru laserové jiskry může působit na okolní plyn. Excitované ionty xenonu snadno deexcitují

vyzářením kvanta krátkovlnného (~keV) záření¹⁴². Proto je možné přidáním xenonu do reakční směsi zjistit, jak velký vliv hraje krátkovlnné záření v přenosu energie do okolí. Žádné podstatné rozdíly ovšem v LIDB emisních spektrech směsi s xenonem a bez xenonu nebyly pozorovány.

LIDB spektru směsi dominují silné emisní pásy CN radikálu náležející fialovému systému^{128,138,143-6}. Jedná se o elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$. Sekvence $\Delta v = 1$ má hranu pásu při 359 nm, sekvence $\Delta v = 0$ má hranu pásu při 388,3 nm a sekvence $\Delta v = -1$ má hranu pásu 421,4 nm. Tyto přechody se nacházejí ve spektru ještě jednou a to v druhém rádu použité disperzní mřížky. Ve spektru se vyskytuje ještě další dva pásy CN radikálu při 464 nm a 495 nm příslušející vyšším vibračním přechodům.

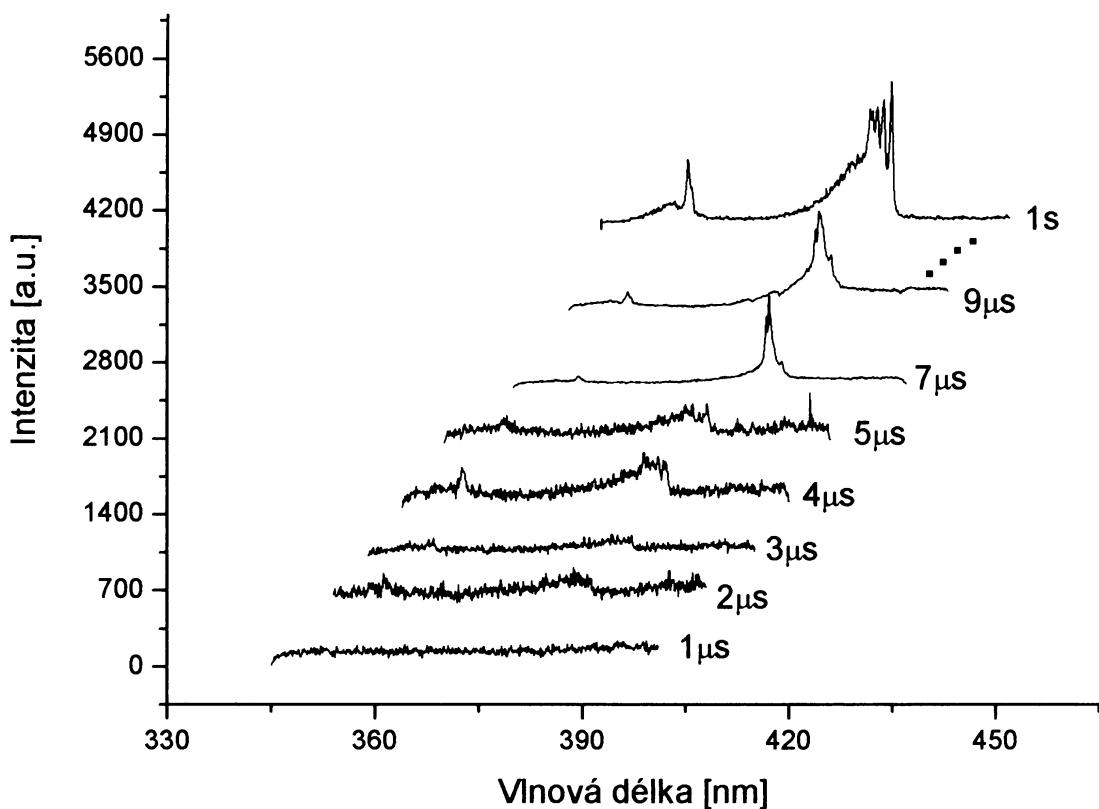
Zbývající část spektra je shodná s LIDB spektrem samotného oxidu uhelnatého. Je tvořena pásy C₂ radikálu, tvořících Swan systém^{128,133-137} a Deslandes-d'Azambuja systém^{128,135,138} a liniemi C₃ radikálu tvořící Swings systém^{128,139-141}. Ve spektru se opět objevily atomární a iontové linie uhlíku, dusíku a kyslíku. Tyto linie se nepodařilo přiřadit

Elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ CN radikálu, konkrétně sekvence $\Delta v = -2$, se objevila při použití křemenného diagnostického okna v UV oblasti spektra; viz obr. 4.3.7. V této oblasti dominují jasně rozlišitelné linie atomárního uhlíku a dusíku a linie jednou nabitého dusíkového iontu¹²⁹.

4.3.1.2.1.1 Časově rozlišené emisní spektrum

Pro měření časově rozlišeného spektra byla vybrána oblast 380 nm, kde se nachází základní elektronový přechod CN radikálu a intenzita emise je tam maximální. Cílem bylo zjistit jak se mění LIDB spektrum této plynné směsi v závislosti na čase, zda se v prvních nanosekundách po laserovém pulzu neobjeví ve spektru atomární nebo iontové linie, které jsou následně zastíněny silnou emisí CN radikálu.

Pro toto měření byla disperzní mřížka pro vyšší rozlišení nastavená tak, aby pás CN radikálu ležel ve středu zvoleného spektrálního rozsahu. Časově rozlišená spektra byla snímána tak, že se měnil časový interval, po který byl akumulován signál do ICCD detektoru, Všechna spektra mají tedy stejný počátek. Naměřená závislost je zobrazena na obrázku 4.3.8.

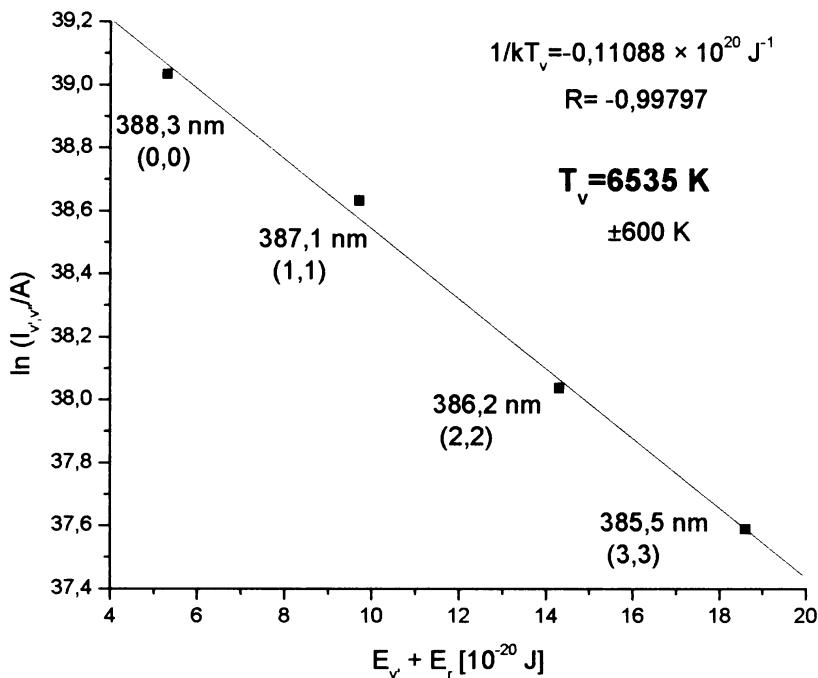


Obr. 4.3.8: Časově rozlišené LIDB spektrum směsi CO-N₂-H₂O, měřené v oblasti 350–410 nm.

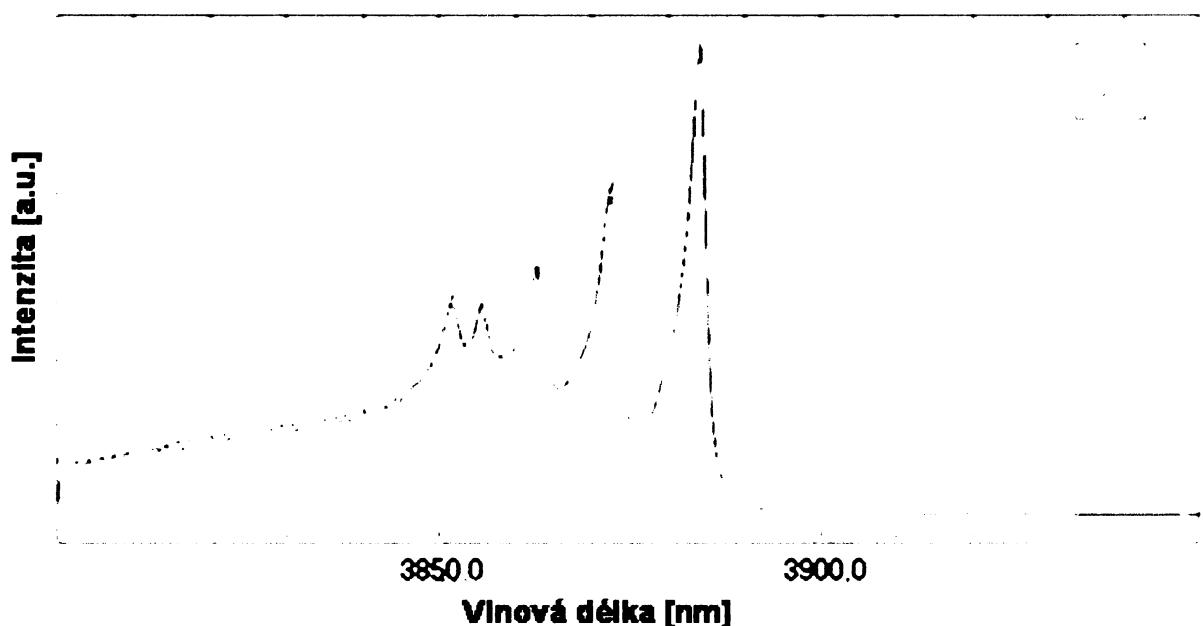
Z naměřené časové posloupnosti spektra je zřejmé, že první 3 μ s po vytvoření laserové jiskry ve spektru dominuje pouze široké kontinuum, vzniklé brzdného záření pocházející ze srážek volných elektronů s ionty. CN radikál začíná vyzařovat ve 4 μ s po laserem indukovaném průrazu. Ze získané závislosti je také patrné jak se během vzniku CN radikálu mění populace vibračních hladin od vyšších vibračních hladin až po základní vibrační hladinu vyššího elektronového stavu, jak plazma začíná chladnout. Žádné atomární nebo iontové linie nebyly v naměřených spektrech rozlišeny.

4.3.1.2.1.2 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota směsi CO-N₂-H₂O byla stanovena z vibrační sekvence $\Delta v = 0$ CN radikálu, elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$. Pro stanovení vibrační teploty byla použita metoda pyrometrické přímky (obr. 4.3.9) a simulace počítačovým programem LIFBASE obr. 4.3.10.



Obr.4.3.9: Stanovení vibrační teploty u směsi CO-N₂-H₂O metodou pyrometrické přímky. Pro výpočet byla použita sekvence $\Delta v=0$, Fialového systému CN radikálu.



Obr.4.3.10: Stanovení vibrační teploty směsi CO-N₂-H₂O simulačním programem LIFBASE. Vibrační teplota T_v= 6500 K.

Vibrační teplota směsi CO-N₂-H₂O-Xe-teplo stanovená metodou pyrometrické přímky byla T_v=5194 K, což ukazuje, že zde atomy xenonu působily jako nárázníkový plyn.

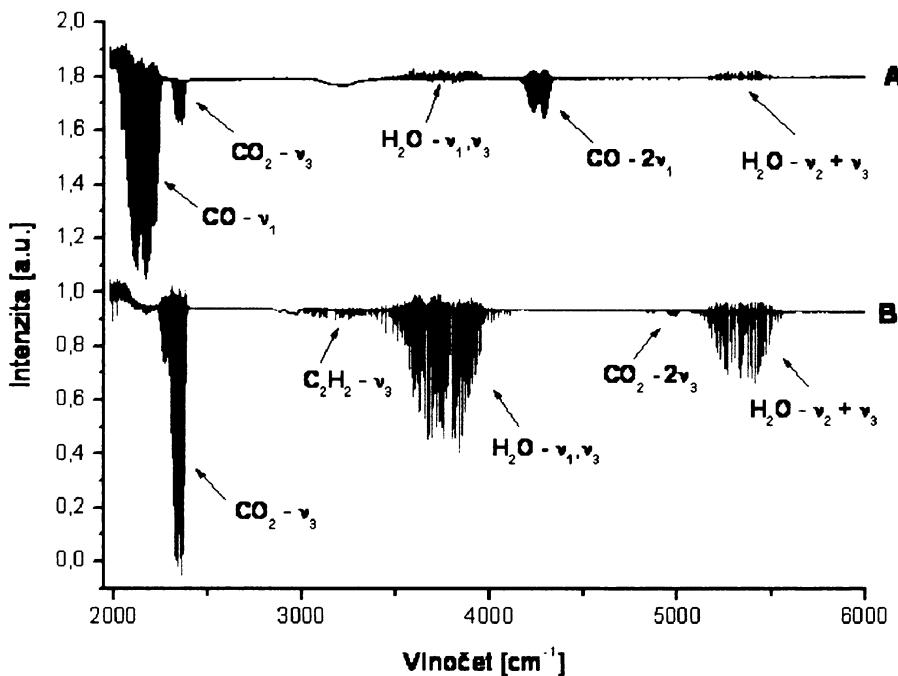
Vibrační teplota u této směsi je téměř o 2000 K vyšší než je tomu v případě samotného oxidu uhelnatého. To může být způsobeno absorbcí laserového záření vodní párou přítomnou v plynné směsi, čímž se sníží průrazový práh a je tedy generován větší objem plazmatu. Bohužel LIDB emisní spektrum směsi CO-N₂-H₂O s vyšším parciálním tlakem vody bylo přesycené a nebylo možné porovnat změnu vibrační teploty s množstvím vodní páry v plynné směsi.

Hodnoty vibračních teplot vypočtených oběma metodami jsou ve velmi dobré shodě. Velká přednost určení vibrační teploty metodou proložení pyrometrické přímky je její jednoduchost (spektrum není třeba před výpočtem upravovat, je možné z něj přímo odečíst intenzity hlav a extrapolovat pozadí), metoda není citlivá na posun vlnových délek hlav jednotlivých pásů, ke kterému často dochází vlivem nepřesnosti přístroje a plazmatického prostředí.. Naproti tomu metoda simulace programem LIFBASE je na tento posun velmi citlivá. Spektrum je proto nutno před její aplikací přesně zkalibrovat, aby naměřené vlnové délky hlav pásů korespondovaly s vlnovými délkami ve spektru získaném simulačním programem.

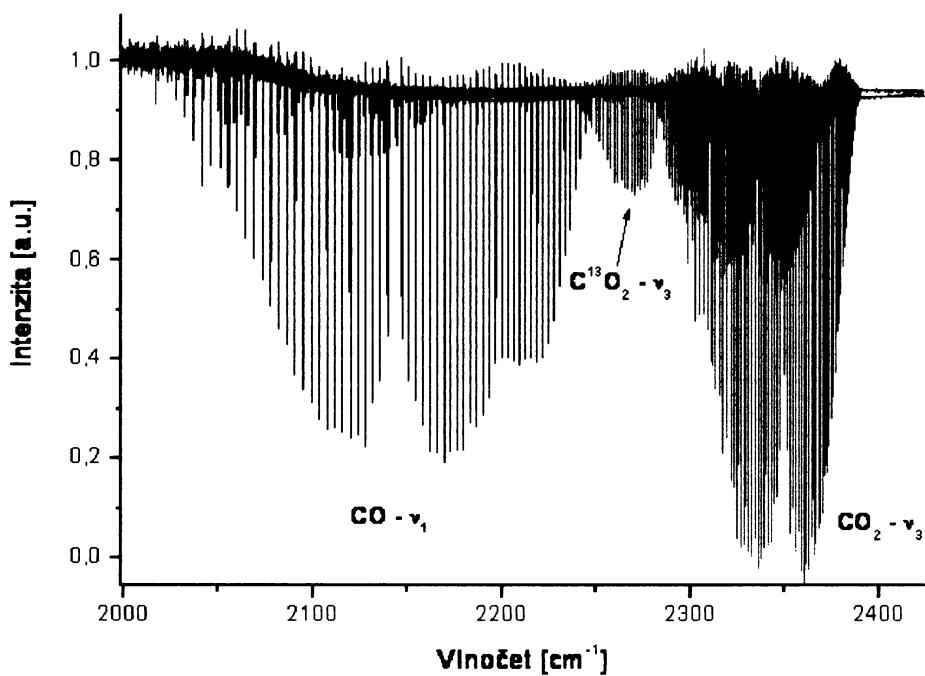
4.3.1.2.1.3 Vysoko rozlišená infračervená spektroskopie (FTIR)

Vysoko rozlišená infračervená spektroskopie byla využita ke zjištění chemických změn po laserem indukovaném dielektrickém průrazu ve směsi skládající se z oxidu uhelnatého, dusíku a vody.

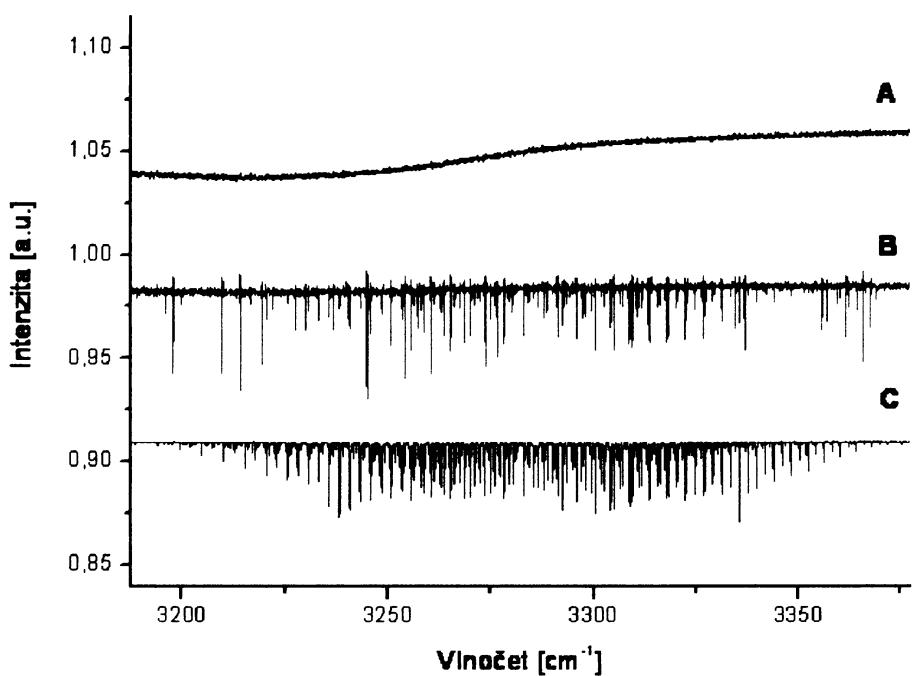
Obrázek 4.3.11-A ukazuje spektrum původní plynné směsi a obrázek 4.3.11-B směsi vystavené účinku plazmatu generovaného deseti laserovými pulzy o energii pohybující se okolo 80 J.



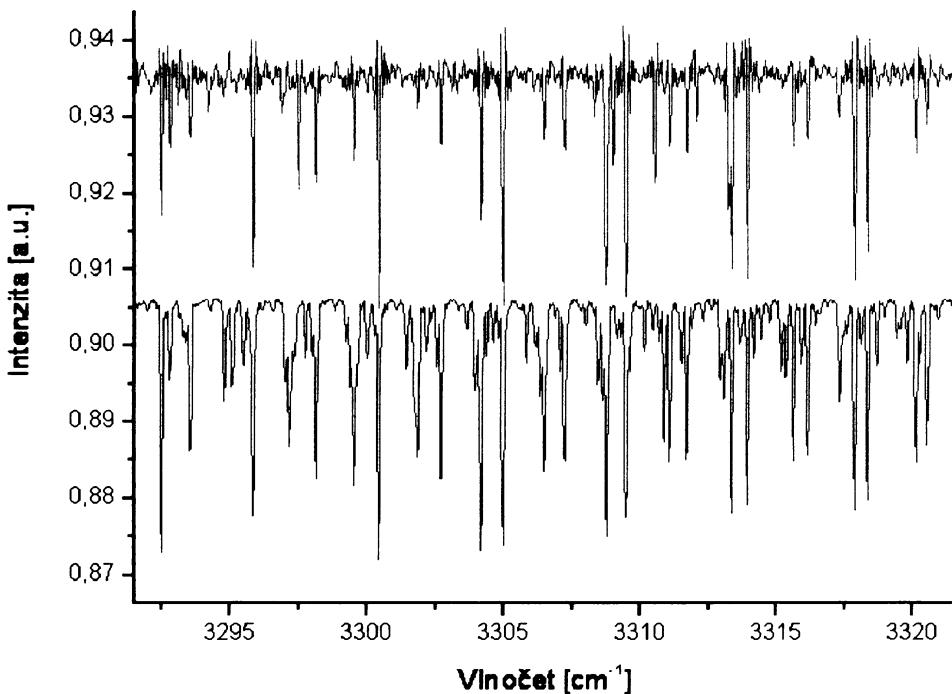
Obr.4.3.11: A) FTIR spektrum směsi CO-N_2 měřené před generací laserové jiskry , B) FTIR spektrum směsi $\text{CO-N}_2-\text{H}_2\text{O}$ při tlaku 2,3 k Pa, vystavené účinku deseti přibližně 80 J laserových pulzů, fokusovaných tak, aby vytvářely velkou laserovou jiskru.



Obr.4.3.12: Vysoko rozlišené FTIR spektrum černé-původní plynná směs CO-N_2 , červené- směs vystavená účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 80$ J).



Obr. 4.3.13: FTIR spektra v oblasti $3200\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ A) původní plynná směs CO-N_2 , B) směs $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ vystavená účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 80\text{ J}$), C) standardní spektrum acetylenu C_2H_2 .



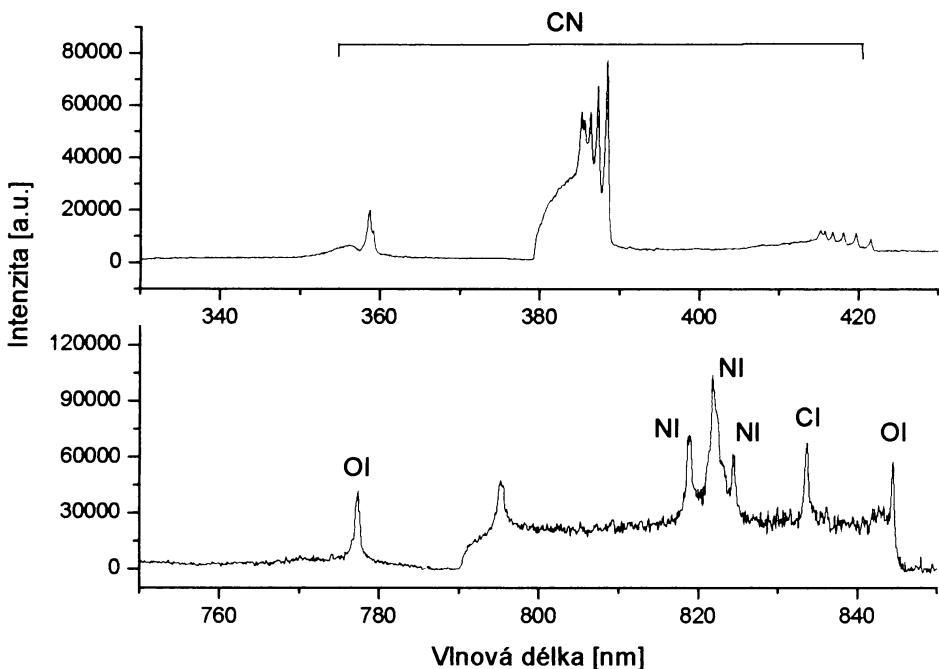
Obr. 4.3.14: Ukázka vysoce rozlišých struktur FTIR spekter červené- acetylén identifikovaný ve směsi $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ vystavená účinkům ploazmatu generovaného deseti 80 J laserovými pulzy, modré-standardní spektrum acetylenu.

Ze spekter 4.3.11-14 je možné odvodit, že původní plynná směs obsahovala oxid uhelnatý, malé množství vody ze vzdušné vlhkosti a malé množství oxidu uhličitého^{147,148}, který byl patrně přítomen v tlakové nádobě oxidu uhelnatého. Po účincích deseti laserových jisker obsahovala směs vodu, oxid uhličitý a acetylen^{147,148}.

Ve směsi CO-N₂-H₂O je jediným zdrojem vodíku pro tvorbu organických látek at' už jednoduchých uhlovodíků nebo složitějších organických molekul, jako jsou například aminokyseliny, voda. Ta by za daných podmínek mohla poskytovat kyslík pro oxidaci CO na CO₂. Maximov a Polak¹⁴⁹ studovali velmi podrobně reakce vedoucí ke vzniku a rozkladu CO₂ probíhající v doutnavém elektrickém výboji v CO. Zjistili mimo jiné, že rychlostní konstanta reakce CO + O → CO₂ může být za určitých podmínek výrazně nižší než konstanta reakce CO+CO → CO₂ + C. Na tvorbě oxidu uhličitého ze směsi CO-N₂-H₂O se tedy mohou podílet obě reakce. Mechanismus jeho konverze může pomoci vyjasnit experiment s izotopovým značením. Použijeme H₂¹⁸O jako výchozí látky a pomocí vysoce rozlišující FTIR spektroskopie se přesvědčíme, zda mezi produkty dominuje C¹⁸O₂.

4.3.1.2.2 Směs CO₂-N₂-H₂O

LIDB spektrum směsi CO₂-N₂-H₂O je ukázáno na obrázku 4.3.15. Tato směs byla připravena opět v poměru CO₂ : N₂ = 1. Emise se objevila pouze ve spektrální oblasti 330-430 nm a v oblasti 700-850 nm. Přehled jednotlivých linií je shrnut v tabulce 4.3.4^{128,129}.



Obr. 4.3.15: LIDB spektrum směsi $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Tab. 4.3.4: Přehled linií v LIDB spektru $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$.

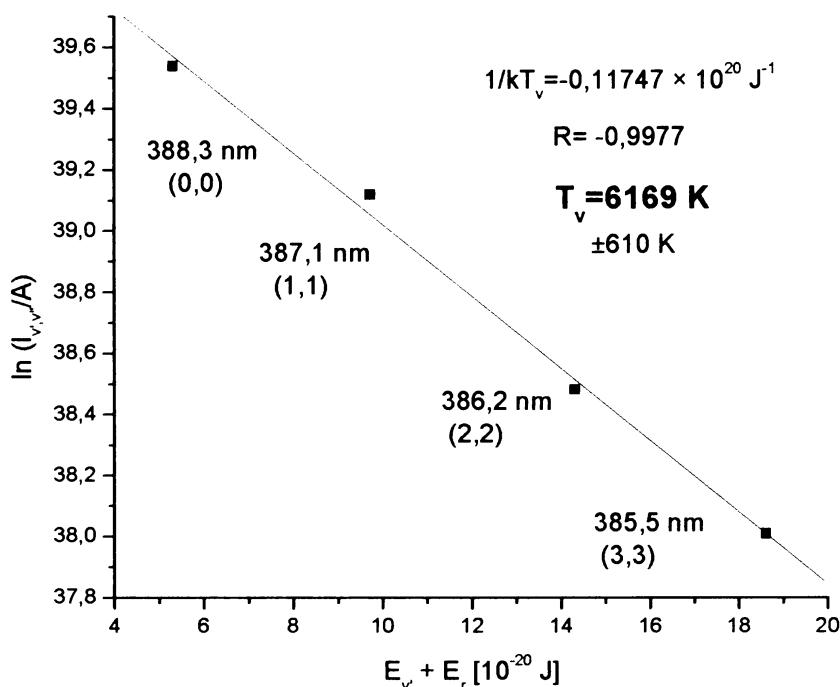
Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
358,7	19984	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=0$
385,2	57786	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=4, v''=4$
385,6	54564	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=3$
386,3	57838	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=2$
387,3	67539	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=1$
388,4	77637	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=0$
415,2	12469	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=5, v''=6$
415,8	12377	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=4, v''=5$
416,7	11829	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=3, v''=4$
418,1	11670	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=2, v''=3$
419,7	11377	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=1, v''=2$
421,5	9189	CN, $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$, $v'=0, v''=1$
777,3	41770	OI, $E_{\text{ex}}=10,7\text{eV}, (^3S - ^3P)$
795,2	47517	neidentifikovaná
818,8	72281	N I, $E_{\text{ex}}=11,8\text{eV}, (^4P - ^4P^\circ)$
821,7	104742	N I, $E_{\text{ex}}=11,8\text{eV}, (^4P - ^4P^\circ)$
824,4	62283	N I, $E_{\text{ex}}=11,8\text{eV}, (^4P - ^4P^\circ)$
833,6	68130	C I, $E_{\text{ex}}=9,2\text{eV}, (^1P^\circ - ^1S)$
844,5	57744	O I, $E_{\text{ex}}=10,9\text{eV}, (^3S^\circ - ^3P)$

Ve spektru se jako u předešlé směsi objevují emisní pásy CN radikálu fialového systému, elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ^{128,138,143-6}. Objevují se zde pouze tři sekvence tohoto systému $\Delta v=0$, $\Delta v=1$ a $\Delta v=-1$. V blízké infračervené oblasti se nacházejí pouze atomární linie kyslíku, dusíku a uhlíku.

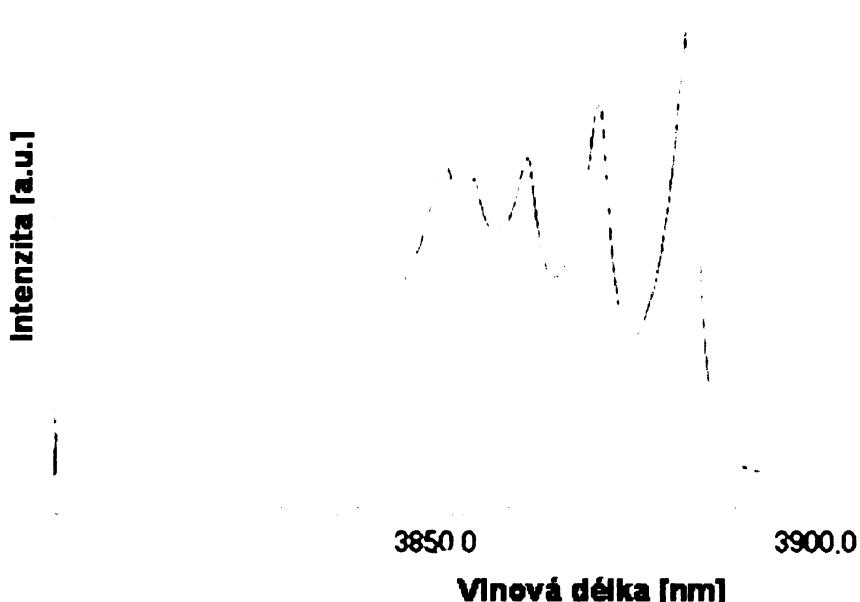
Překvapivě se v emisním spektru CO₂ směsi neobjevily C₂ pásy Swan systému, jak je tomu ve směsi s CO. Dále je zajímavé, že se ve spektru nenacházejí emisní linie NO, přestože podle autorů¹⁵⁰ vzniká NO elektrickým výbojem ve směsi CO₂/N₂ snáze než HCN.

4.3.1.2.2.1 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota byla i zde stanovena z $\Delta v=0$ sekvence CN radikálu. Opět byly použity obě metody jak metoda pyrometrické přímky; viz obr. 4.3.16 tak počítačová simulace programem LIFBASE (obr.4.3.17).



Obr.4.3.16: Stanovení vibrační teploty u směsi CO₂-N₂-H₂O metodou pyrometrické přímky, pro výpočet byla použita sekvence $\Delta v=0$ Fialového systému CN radikálu.

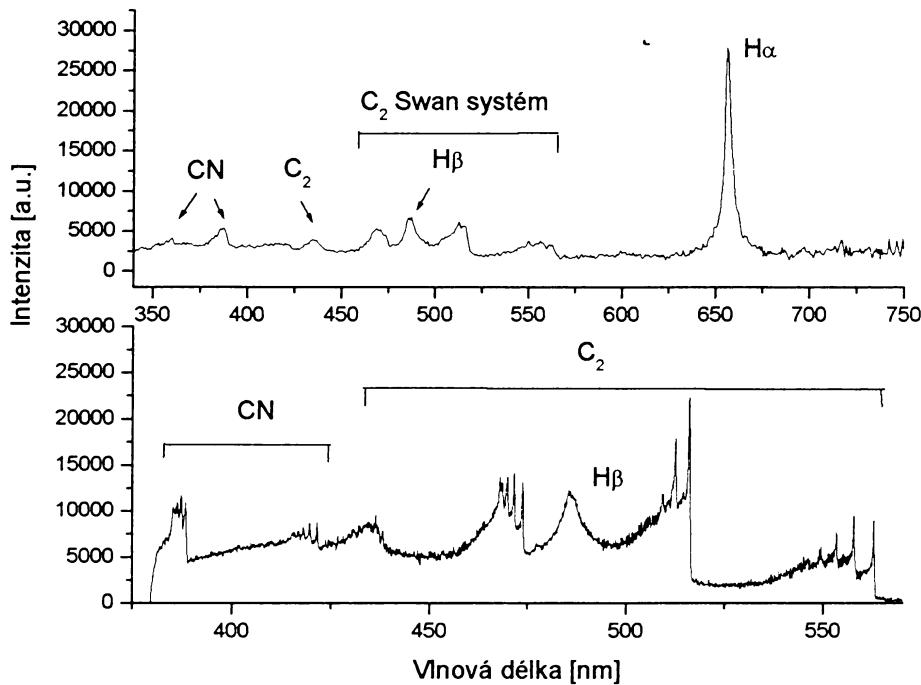


Obr.4.3.17: Stanovení vibrační teploty směsi CO₂-N₂-H₂O simulačním programem LIBBASE. Vibrační teplota T_v= 6200 K.

Hodnoty vibračních teplot byly i v tomto případě ve velmi dobré shodě. Navíc vibrační teplota směsi CO₂-N₂-H₂O je téměř shodná s hodnotou vibrační teploty stanovenou ve směsi CO-N₂-H₂O.

4.3.1.2.3 Směs NH₃-CH₄-H₂-H₂O

Tato směs představuje model silně redukční atmosféry Země, která byla navržena a z hlediska chemické evoluce zkoumána Ureyem a Millerem^{4,5}. Byla namíchána v poměru NH₃:CH₄:H₂= 2 : 2 : 1. Směs byla sledována ve dvou různých složeních - s přídavkem xenonu a bez xenonu, přičemž v obou případech byl parciální tlak vodní páry ve směsi 12,3 kPa. LIDB spektrum směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O je na obrázku 4.3.18, kde horní spektrum je přehledové spektrum měřené méně rozlišující disperzní mřížkou a spodní spektrum je detailní spektrum postupně sejmuté a následně složené, aby pokrývalo oblast 350-600 nm. Přiřazení jednotlivých linií je shrnuto v tabulce 4.3.5^{128,129}.



Obr. 4.3.18: LIDB spektrum směsi $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Tab. 4.3.5: Přiřazení linií v LIDB spektru $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
385,2	1450	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=4, v''=4$
385,5	1318	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=3, v''=3$
386,2	1511	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=2, v''=2$
387,2	1462	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=1, v''=1$
388,2	1434	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=0, v''=0$
416,7	1400	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=3, v''=4$
418,1	1546	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=2, v''=3$
419,8	1539	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=1, v''=2$
421,7	1549	CN, $\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$, $v'=0, v''=1$
436,5	2101	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=4, v''=2$
437,1	220	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=3, v''=1$
438,2	1788	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=2, v''=0$
468,1	8367	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=4, v''=3$
470,0	9304	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=3, v''=2$
471,7	10285	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=2, v''=1$
473,9	10358	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=1, v''=0$
485,7	12220	H_β , Balmerova série, $E_{\text{ex}}=12,1\text{eV}$, (${}^2\text{P}^\circ - {}^2\text{D}$)
509,7	11819	C_2 , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$, $v'=2, v''=2$

512,8	16153	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1$, $v''=1$
516,4	13538	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=0$, $v''=0$
546,8	6558	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=4$, $v''=5$
550,1	7693	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=3$, $v''=4$
553,9	9199	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=2$, $v''=3$
558,3	11190	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=1$, $v''=2$
563,3	11479	C_2 , Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$, $v'=0$, $v''=1$
656,1	28018	H_α , Balmerova série, $E_{ex}=12,1\text{ eV}$, (${}^2P^o - {}^2D$)

V tomto LIDB spektru dominují C_2 molekulární pásy Swan systému, elektronový přechod $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ ^{128,133-7}, spolu s velmi intenzivními liniemi atomárního vodíku H_α a H_β , náležející do Balmerovy viditelné série¹²⁸.

Ve spektru se nachází čtyři pásy Swan systému C_2 radikálu. Tři pásy jsou silné, jedná se o sekvence $\Delta v=0$ s hranou pásu 516,4 nm, sekvence $\Delta v=1$ s hranou pásu 563,3 nm a sekvence $\Delta v=-1$ s hranou pásu 473,9 nm. Jeden pás je poměrně slabý jedná se o sekvenci $\Delta v=2$ s hranou pásu 438,2 nm.

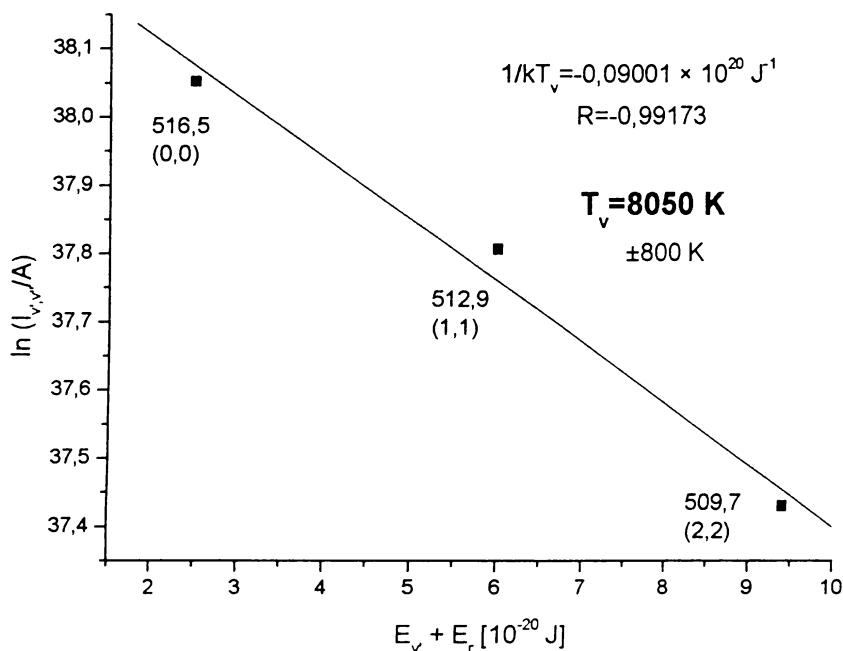
Ve spektru se dále objevují pásy příslušející CN radikálu, fialovému systému, elektronový přechod $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ ^{128,138,143-6}. Ve srovnání se směsi CO-N₂-H₂O jsou pásy CN radikálu méně intenzivní než pásy C_2 radikálu. V tomto spektru se objevují pouze dvě sekvence fialového systému $\Delta v=0$ a $\Delta v=-1$.

Je překvapivé, že se ve spektru nebyly nalezeny žádné stopy emise CH ani NH radikálu. Jsou známy tři hlavní emisní pásy CH radikálu při 430 nm, 390 nm a 314,3 nm. Oblast 314,3 leží pod hranicí, v které bylo možno snímat emisní spektra v kyvetě opatřené skleněným oknem. Oba další pásy se nalézají v oblasti emisních pásů C_2 a CN radikálu a mohou jimi být snadno překryty. NH radikál má ve viditelné oblasti spektra jen jeden pás a to při 450 nm, tedy opět oblast výskytu emisního pásu C_2 radikálu. Je tedy možné, že se ve spektru vyskytují nějaké linie těchto radikálů, ale jsou překryty silnější emisí druhých dvou specií.

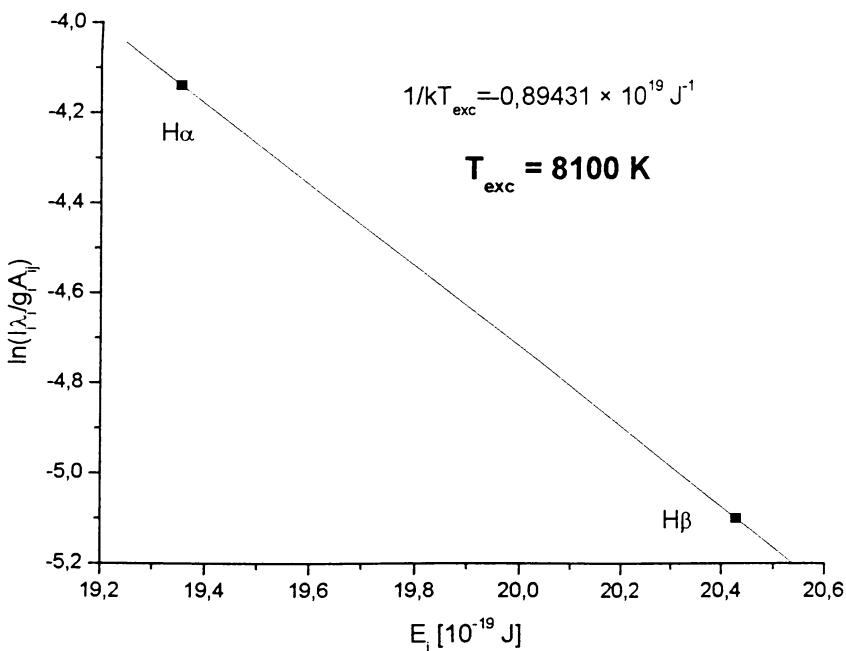
4.3.1.2.3.1 Stanovení vibrační, rotační a excitační teploty

Naměřená spektra umožňují stanovit jak teplotu vibrační, a to z vibrační struktury elektronového přechodu, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ C_2 radikálu (obr. 4.3.19), tak rotační podle poměru lokálního maxima mezi vibrační linií (0,0) a (1,1) a normované intenzity hlavy pásu (0,0) C_2

radikálu; viz 4.3.1.1.1.1. Z poměru intenzit linií atomárního vodíku (viz 4.3.1.1.3.1 a obr. 4.3.20) pak můžeme určit excitační teplotu.



Obr.4.3.19: Stanovení vibrační teploty ve směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O metodou proložení pyrometrické přímky. Pro výpočet bylo využito sekvence $\Delta v=0$ Swan systému C₂ radikálu.



Obr. 4.3.20: Stanovení excitační energie z dvou linií Balmerovy vodíkové série, H_α a H_β.

Rotační teplota zde měla hodnotu přibližně 8300 K. Hodnoty vibrační, excitační i rotační teploty jsou ve velmi dobré shodě, což dokazuje, že plazma se nacházelo v lokální termodynamické rovnováze.

Bohužel i v tomto případě bylo LIDB spektrum směsi s xenonem přesycené a nebylo možné vzájemně porovnat hodnoty vibračních teplot.

4.3.2 Dynamický experiment s pulzní tryskou

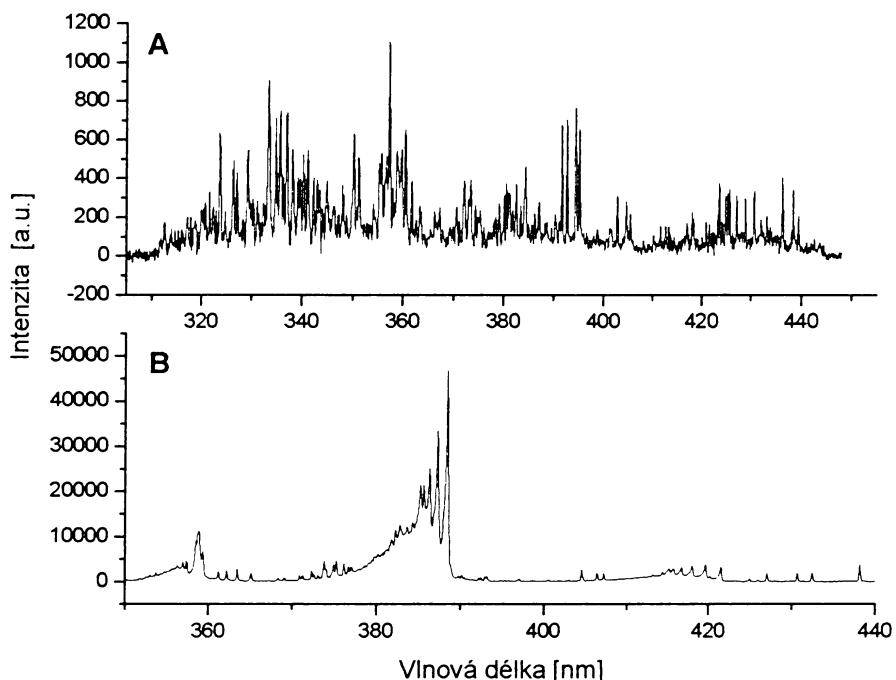
Experiment s pulzní tryskou nám poskytl jedinečnou příležitost studovat expanzi plynné směsi, obklopené obalem slabě absorbujícího plynu (v tomto případě helia), do vakua a sledovat krátkovlnnou emisi LIDB plazmatu.

Tento experiment byl realizován v hlavní vakuové interakční komoře PALSu. Hlavním cílem tohoto experimentu bylo diagnostikovat LIDB plazma v počátečním stadiu jeho vývoje. Laserové pulzy byly fokusovány přímo do plynného terče, tvořeného plynnou směsi expandující z vysokotlaké pulzní trysky. Toto experimentální uspořádání umožnilo sledovat krátkovlnné záření v extrémní ultrafialové (XUV), vakuové ultrafialové (VUV) a rentgenové oblasti spektra, která není možno měřit ve statické skleněné kyvetě, neboť tam je vysokoteplotní plazma obklopeno studenou molekulární směsi. V ní je toto krátkovlnné záření ihned absorbováno. Spolu s krátkovlnným zářením byla i při tomto experimentu sledována emise ve viditelné oblasti spektra. Zkoumaná směs byla tvořena oxidem uhelnatým a dusíkem.

4.3.2.1 Optická spektra

Optická emise z plazmatu byla i zde zaznamenána spektroskopem MS257, umístěným za oknem interakční komory. Hlavním cílem měření bylo zjistit, zda je přítomnost intenzivního CN pásu v oblasti 320-460 nm podmíněna přítomností chladného plynu obklopujícího horké jádro expandujícího plazmatu.

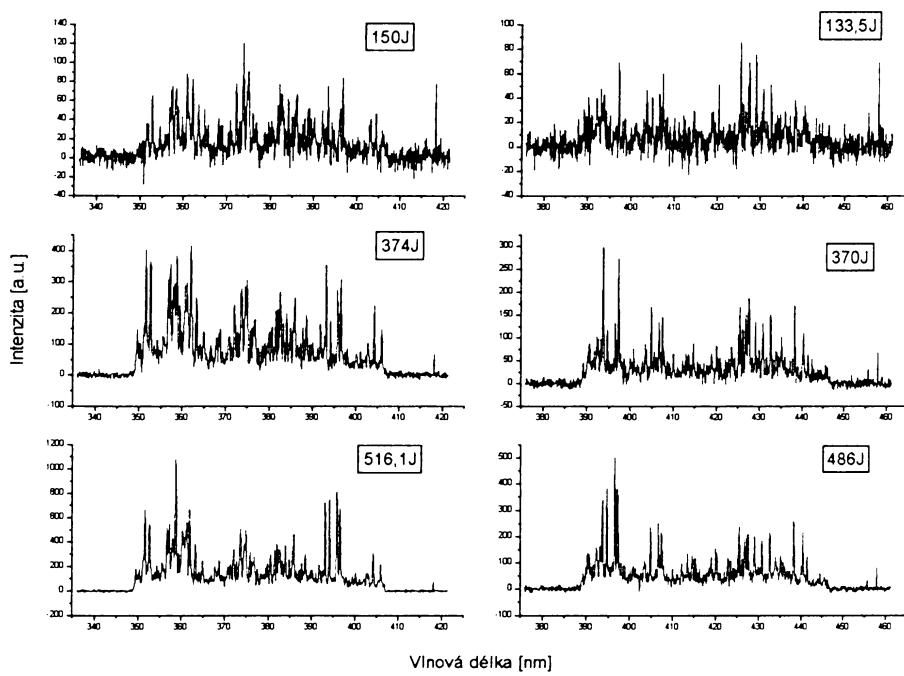
Nastavení spektrometru bylo stejné jako při měření emisních spekter v kyvetě. Optický signál byl akumulován po dobu 1 s od časového spínače laseru. Na obrázku 4.3.2.1-A je optické LIDB spektrum směsi CO-N₂ měřené v pulzní trysce ($E_p \sim 516$ J) porovnané s LIDB spektrem směsi CO-N₂-H₂O měřené ve skleněném kyvetě ($E_p \sim 170$ J); obr. 4.3.2.1.



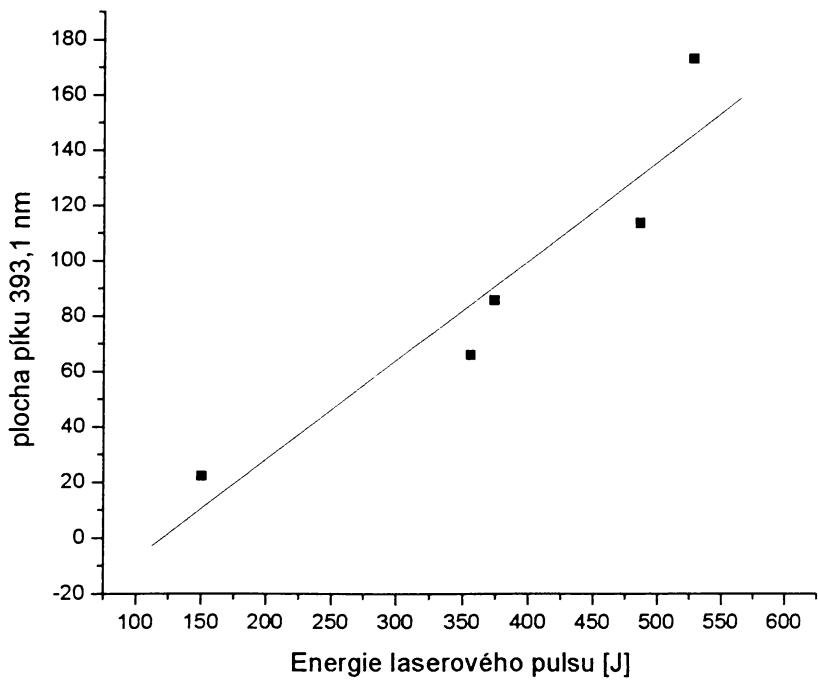
Obr. 4.3.2.1: A) LIDB optické spektrum směsi CO-N₂, měřené v pulzní trysce (B) LIDB spektrum směsi CO-N₂-H₂O, měřené ve skleněném kyvetě.

Je jasně patrné, že silné pásy CN radikálu ležící v oblasti 358 a 388 nm se ve spektru nevyskytují. To poukazuje, na možnost vzniku nových molekul v té fázi vývoje laserové jiskry, kdy plazma expanduje do okolního plynu. Tato fáze ovšem není v tomto experimentálním uspořádání přítomná, protože zde LIDB plazma expanduje přes tenkou vrstvu helia přímo do vakua. Spektrum je dosti složité a jednotlivé linie nebylo možné identifikovat. S největší pravděpodobností se jedná o iontové linie mnohonásobně nabitych iontů uhlíku, kyslíku a dusíku.

Dalším cílem bylo zjistit jak se mění intenzita emisního záření s velikostí energie laserového pulzu. Emisní spektra byla měřena při stejném nastavení spektrometru, stejně šířce vstupní štěrbiny a stejně centrální vlnové délce. Naměřená spektra jsou zobrazena na obrázku 4.3.22 spolu s energií laserového pulzu.



Obr.4.3.22: LIDB optická emisní spektra směsi CO-N₂ měřená v pulzní trysce.

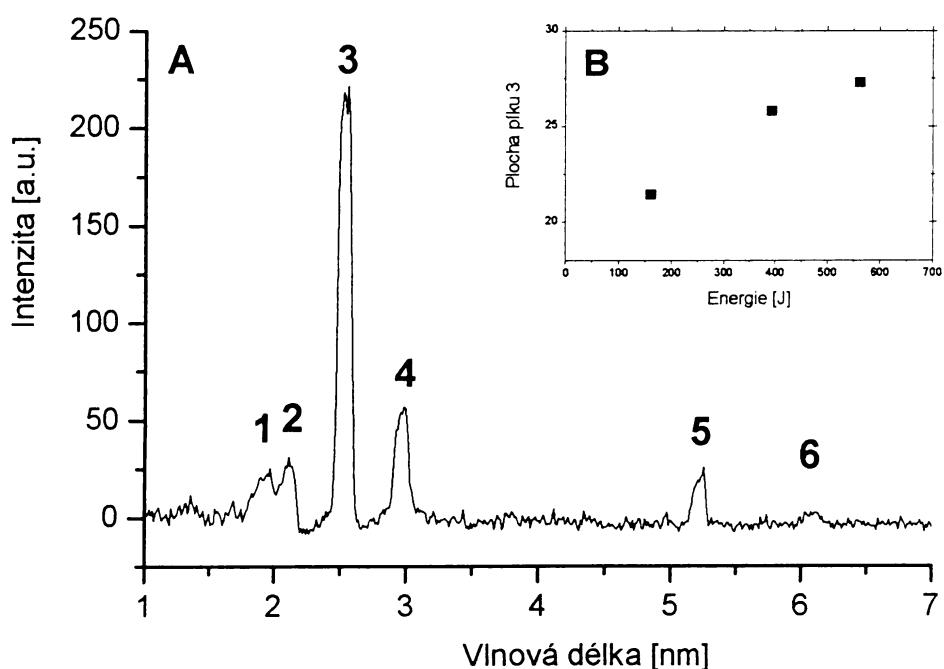


Obr. 4.3.23: Závislost plochy 393,1 nm na energie laserového pulzu.

Ze závislostí plochy píku na energii laserového pulzu vyplývá, že v této oblasti energií je závislost téměř lineární.

4.3.2.2 Krátkovlnná spektra

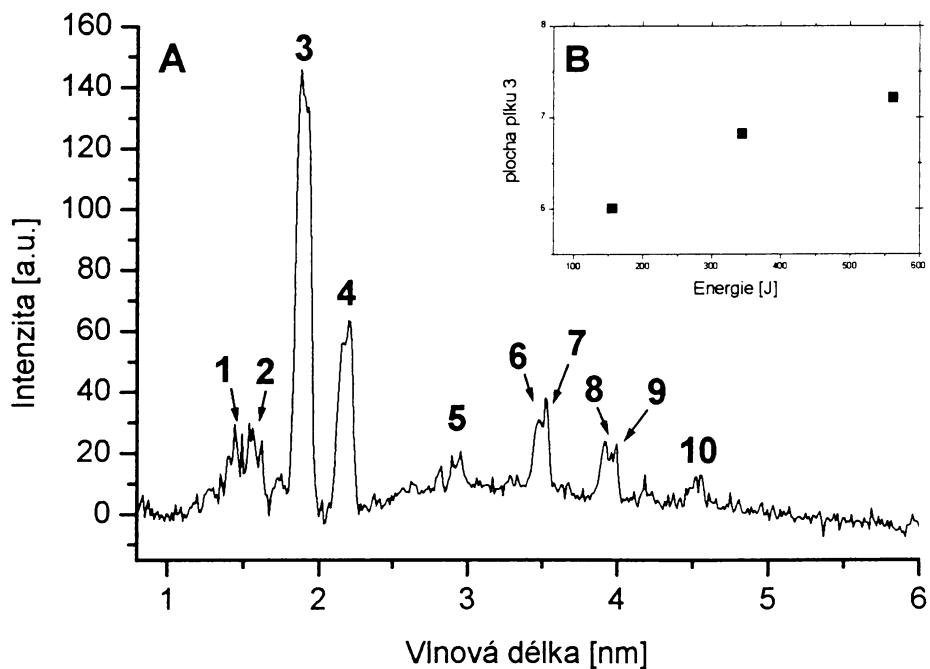
Krátkovlnné záření bylo sledováno za účelem otestování množství vysoce nabitých iontů a silného krátkovlnného záření z horkého jádra laserové jiskry. Je samozřejmé, že samotná LIDB plazma, ještě před expanzí do chladného okolního plynu, má vysokou elektronovou teplotu a tedy, že její účinek je pouze destruktivní. Všechny přítomné molekuly jsou disociovány na atomy a atomové ionty. Právě toto krátkovlnné může hrát podstatnou roli v iniciaci fotochemických a radiačních reakcí v okolním plynu. Krátkovlnná spektra samotných plynů N₂ a CO jsou na obrázku 4.3.24 a 4.3.25, spektrum plynnej směsi N₂-CO je na obrázku 4.3.26. Přehled a přiřazení jednotlivých linií jsou uvedeny v tabulkách 4.3.6-8^{129,151}.



Obr.4.3.24: A) Měkké rentgenové emisní spektrum N₂ při energii laserového pulzu 392 J , B) závislost plochy píku 3 na energii laserového pulzu.

Tab.4.3.6: Přiřazení jednotlivých linií v krátkovlnném LIDB spektru dusíku.

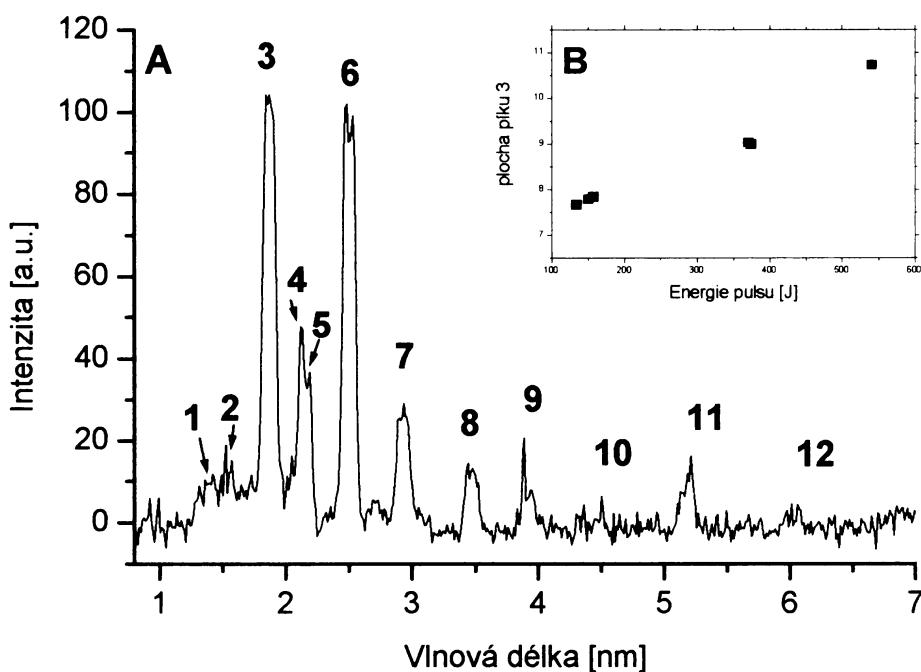
Číslo píku	Vlnová délka [nm]		Částice	Konfigurace	Identifikace linie	
	naměřená	tabelovaná			Term	E _{ex} [eV]
1	1,95	1,93612	NVII	1s-5p	$^2S-^2P^o$	640,4
		1,93614	NVII	1s-5p	$^2S-^2P^o$	640,4
		1,98257	NVII	1s-4p	$^2S-^2P^o$	625,4
		1,98261	NVII	1s-4p	$^2S-^2P^o$	625,4
2	2,11	2,09095	NVII	1s-3p	$^2S-^2P^o$	593,0
		2,09106	NVII	1s-3p	$^2S-^2P^o$	593,0
3	2,51	2,47792	NVII	1s-2p	$^2S-^2P^o$	500,4
		2,47846	NVII	1s-2p	$^2S-^2P^o$	500,2
		2,48980	NVI	$1s^2-1s(^2S)3p$	$^1S-^2P^o$	498,0
4	2,94	2,87870	NVI	$1s^2-1s(^2S)2p$	$^1S-^1P^o$	430,7
5	5,11				2.-řad linie 3	
6	6,05				2.-řad linie 4	



Obr.4.3.25: A) Měkké rentgenové emisní spektrum CO při energii laserového pulzu 343 J , B) závislost plochy píku 3 na energii laserového pulzu.

Tab.4.3.7: Přiřazení jednotlivých linií v krátkovlnném LIDB spektru oxidu uhelnatého.

Číslo píku	Vlnová délka [nm]		částice	Konfigurace	Identifikace linie	
	naměřená	tabelovaná			Term	E _{ex} [eV]
1	1,48	1,5176	OVIII	1s-4p	$^2S-^2P^o$	817,0
2	1,58	1,6006	OVIII	1s-3p	$^2S-^2P^o$	774,6
		1,6007	OVIII	1s-3p	$^2S-^2P^o$	774,6
3	1,88	1,8637	OVII	1s-3p	$^2S-^2P^o$	665,6
		1,8967	OVIII	1s-2p	$^2S-^2P^o$	653,7
		1,8972	OVIII	1s-2p	$^2S-^2P^o$	653,7
		1,8637	OVII	1s ² -1s3p	$^1S-^2P^o$	665,2
4	2,15	2,1602	OVII	1s ² -1s2p	$^1S-^1P^o$	573,9
5	2,87	2,8466	CVI	1s-3p	$^2S-^2P^o$	435,6
6	3,40	3,3734	CVI	1s-2p	$^2S-^2P^o$	367,5
		3,3740		1s-2p	$^2S-^2P^o$	367,5
7	3,45	3,4973	CV	1s ² -1s(2S)3p	$^1S-^1P^o$	354,5
8	3,90			2.-řad linie 3		
9	3,98	4,0267	CV	1s ² -1s(2S)2p	$^1S-^1P^o$	307,9
10	4,45			2.-řad linie 4		



Obr.4.3.26: A) Měkké rentgenové emisní spektrum směsi CO-N₂ při energii laserového pulzu 374 J , B) závislost plochy piku 3 na energii laserového pulzu.

Tab.4.3.8: Přiřazení jednotlivých linií v krátkovlnném LIDB spektru plynné směsi CO-N₂.

Číslo píku	Vlnová délka [nm]		Částice	Identifikace linie		E _{ex} [eV]
	naměřená	tabelovaná		Konfigurace	Term	
1	1,45	1,5176	OVIII	1s-4p	² S- ² P°	817,0
2	1,57	1,6006	OVIII	1s-3p	² S- ² P°	774,6
		1,6007	OVIII	1s-3p	² S- ² P°	774,6
3	1,88	1,8637	OVII	1s-3p	² S- ² P°	665,6
		1,8967	OVIII	1s-2p	² S- ² P°	653,7
		1,8972	OVIII	1s-2p	² S- ² P°	653,7
		1,8637	OVII	1s ² -1s3p	¹ S- ² P°	665,2
4	2,11	2,0909	NVII	1s-3p	² S- ² P°	593,0
		2,0910	NVII	1s-3p	² S- ² P°	593,0
5	2,18	2,1602	OVII	1s ² -1s2p	¹ S- ¹ P°	573,9
6	2,49	2,4779	NVII	1s-2p	² S- ² P°	500,4
		2,4784	NVII	1s-2p	² S- ² P°	500,2
		2,4898	NVI	1s ² -1s(² S)3p	¹ S- ² P°	498,0
7	2,89	2,8466	CVI	1s-3p	² S- ² P°	435,6
		2,8787	NVI	1s ² -1s(² S)2p	¹ S- ¹ P°	430,7
8	3,42	3,3734	CVI	1s-2p	² S- ² P°	367,5
		3,3740		1s-2p	² S- ² P°	367,5
		3,4973	CV	1s ² -1s(² S)3p	¹ S- ¹ P°	307,9
9	3,87			2.-řad linie 3		
10	4,50			2.-řad linie 4 a5		
11	5,21			2.-řad linie 6		
12	6,02			2.-řad linie 7		

Emisní spektra jsou tvořena několikanásobně nabitémi ionty uhlíku, kyslíku a dusíku a to až na ionty vodíkového typu, tedy obsahující ve svém elektronovém obalu jen jeden elektron. Výskyt těchto častic je spojen se zářením ve spektrální oblasti 1-10 nm tedy v extrémní ultrafialové a měkké rentgenové oblasti. Toto vysokoenergetické záření je však ihned absorbováno okolním chladným plynem kde může indukovat fotochemické a radiačně-chemické reakce. Ze spekter je dále vidět, že s rostoucí energií laserového pulzu rostou lineárně plochy jednotlivých linií. Jelikož se nepodařilo získat účinostní křivku používaného CCD detektoru v této spektrální oblasti, poskytují naměřená spektra pouze kvalitativní informaci a nebylo možné z nich získat další informace týkající se vlastností plazmatu jako např. teplota nebo stupeň ionizace plazmatu.

5. Závěr

Cílem předkládané disertační práce bylo zjistit zda lze z jednoduchých anorganických plynů (CO, CO₂, H₂O, CH₄, NH₃, H₂ a N₂) syntetizovat pomocí velkých laserových jisker jednoduché organické molekuly, které se mohly účastnit vzniku života na rané Zemi.

Byly provedeny laserem indukované dielektrické průrazy s laserovými pulzy o energiích $\leq 1\text{kJ}$ ve směsích molekulárních plynů, představující různé složení původní atmosféry Země. Pro tyto účely byl využíván jódový fotodisociační laser PALS, pracující na základní vlnové délce 1315 nm, poskytující krátké, 0,5 ns trvajících laserové pulzy o energiích až 1kJ. Značnému energetickému obsahu odpovídá při dané délce pulzu vysoká intenzita. Je-li takovýto svazek fokusován v plynné směsi, dosáhneme průrazové intenzity na podstatně delší vzdálenosti od ohniska, kde je průměr svazku mnohem větší. S výkonovým, 100-J pulzem lze tedy vyprodukrovat řádově větší objemy LIDB plazmatu, než s dosud pro tyto účely užívanými laserovými pulzy o energiích $\sim 0.1\text{-}1\text{ J}$.

Do této doby byly k témtoto experimentům používány malé lasery s vysokou opakovací frekvencí, poskytující pulzy o nízkých energiích nebo elektrické výboje. Velké laserové jiskry by mohly být lepším laboratorním prostředkem simulujícím děje o vysoké hustotě energie jako jsou bleskové výboje nebo dopady mimozemského tělesa do zemské atmosféry. Při těchto atmosférických dějích je horké plazma do značné míry odděleno v prostoru a čase od konečných produktů reakcí, jím v atmosférických plynech iniciovaných. Tuto podmínu umožňují naplnit pulzy s velkým energetickým obsahem. Pomocí několika vysokoenergetických laserových pulzů lze deponovat v plynné směsi stejně množství energie jako s tisíci pulzy s nízkou energií, lze se však vyhnout nežádoucímu působení následujících laserových pulzů na již vzniklé produkty, což je v případě nízkoenergetických laserových pulzů nevyhnutelné. Při dostatečně vysoké energii laserového pulzu lze takovýto experiment teoreticky realizovat s jedním pulzem. Při použití elektrických výbojů je nutná přítomnost elektrod v reakční směsi, což je v rozporu s reálnými přírodními podmínkami a zároveň zvyšuje pravděpodobnost kontaminace reakční směsi povrchem elektrod.

Zkoumány byly tři druhy plynných směsí, simulujících složení rané atmosféry Země. Směs NH₃-CH₄-N₂-H₂O, simulující atmosféru silně redukční, směs středně redukční CO-N₂-H₂O a směs slabě redukční CO₂-N₂-H₂O.

Procesy vedoucí ke vzniku organických molekul byly sledovány třemi způsoby. Jednak to byla indikace a stanovení stálých produktů v kapalné fázi pomocí vysoce citlivé instrumentální analytické techniky - vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostním

spektrometrickým detektorem, dále sledování změn složení plynné fáze vysoce rozlišujícím absorpcním spektrometrem s Fourierovou transformací a nakonec studium nestabilních částic využívající optické a rentgenové emisní spektroskopie

Kromě konvenčních experimentů ve statické skleněné kyvetě byla realizována měření s pulzní tryskou, která poskytnula jedinečnou příležitost studovat LIDB plazma v počátečním stadiu jeho vývoje a sledovat krátkovlnné záření v extrémní ultrafialové (XUV) a měkké rentgenové oblasti spektra, emitované plazmatem, které je za normálních (statických) podmínek absorbováno molekulami chladného plynu obklopujících jiskru.

Shrnutí dosažených výsledků:

- Byla vypracována metoda stanovení aminokyselin pomocí HPLC/MS. Metoda byla optimalizována pro pět aminokyselin: glycín, alanin, valin, serin a kyselina asparagová. Analýza kapalné fáze směsi tvořené $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, vystavené účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$), bylo identifikováno několik aminokyselin. Konkrétně to byl glycín, alanin, serin a kyselina asparagová. Množství aminokyseliny v reálném vzorku bylo stanoveno z odezvy detektoru pro příslušnou standardní aminokyselinu. Množství dansylalaninu bylo přibližně $1 \times 10^{-6} \text{ mol/ml}$, ostatní identifikované aminokyseliny byly přítomny v množství blížící se detekčnímu limitu, tedy přibližně $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol/ml}$. Byla také provedena analýza ozářeného vzorku ze směsi tvořené $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$, která představuje redukční atmosféru Země a při iniciaci elektrickým výbojem je pro syntézu organických látek nejpříhodnější. Při iniciaci laserovou jiskrou nebylo v této směsi prokázáno detektovatelné množství aminokyselin. Další experimenty byly realizovány v plynné směsi tvořené $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$. Analýza kapalné fáze vzorku z této směsi vystavené účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85 \text{ J}$), ukázala přítomnost aminokyseliny alaninu v množství přibližně stejném jako v předchozí směsi tedy $1 \times 10^{-6} \text{ mol/ml}$. Tyto výsledky ukazují, že je možné syntetizovat jednoduché organické látky - aminokyseliny, pomocí jen několika velkých laserových jisker ze směsi jednoduchých anorganických plynů. Vzniklé aminokyseliny, kromě alaninu, byly přítomny v množství ne příliš vzdáleném od detekčního limitu použitých analytických přístrojů a metod. Je možné, že i v ostatních vzorcích byly přítomny, ale nepodařilo se je danou metodou stanovit. Proto bude

muset být v budoucnu reakční mechanismus vedoucí k jejich vzniku detailněji prozkoumán a podmínky experimentu optimalizovány tak, aby výtěžek aminokyselin byl co největší.

- Chemické změny složení plynné směsi byly zkoumány pomocí vysoce rozlišující infračervené absorpční spektroskopie s Fourierovou transformací. Spektrometr Bruker IFS 120 byl získán až v závěru práce a pro tuto disertaci byl využit pouze pro sledování změn jedné plynné směsi. Konkrétně šlo o směs CO-N₂-H₂O vystavená účinkům deseti laserových jisker ($E_p \sim 85$ J). Vzorek směsi byl proměřen před a po působení jiskry. Původní směs obsahovala pouze absorpční pásy vody, oxidu uhelnatého a malé množství oxidu uhličitého. V ozářené směsi jsme nalezli absorpční pásy vody, oxidu uhličitého a acetylu. Tento výsledek ukázal, že působení laserové jiskry způsobuje v reakční směsi celkovou změnu jejího složení. Tedy i analýza plynné fáze jednoznačně dokázala, že lze působením velkých laserových jisker ve směsi CO-N₂-H₂O syntetizovat jednoduchou organickou látku, konkrétně acetylen.
- Pomocí emisní spektroskopie byly sledovány nestabilní částice vznikající působením velkých laserových jisker v plynných směsích různého složení. Ve všech emisních spektrech dominovaly molekulární emisní pásy. Ve směsi CO-N₂-H₂O to byly pásy C₂ radikálu (Swan systém, elektronový přechod D³Π_g-A³Π_u) a Deslandres-D'Azambuja systém, elektronový přechod C¹Π_g-A¹Π_u) C₃ radikálu (Swings systém, elektronový přechod A¹Π_u-X¹Σ_g) a CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B²Σ⁺_u-X²Σ⁺_g). Ve směsi CO₂-N₂-H₂O byly identifikovány pouze pásy náležící CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B²Σ⁺_u-X²Σ⁺_g). Ve směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O dominovaly pásy C₂ radikálu (Swan systém, elektronový přechod D³Π_g-A³Π_u) a méně intenzivní pásy CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B²Σ⁺_u-X²Σ⁺_g). V této směsi byly identifikovány dvě velmi silné linie atomárního vodíku H_α a H_β. Identifikované molekulární pásy byly využity pro stanovení parametrů vznikajícího plazmatu.

Vibrační teplotu jsme stanovili metodou proložení pyrometrické přímky a simulací počítačovým programem LIFBASE. Výpočet byl proveden ze sekvence $\Delta v=0$ CN a C₂ radikálu. Rotační teplota byla stanovena z poměru mezi normovanou intenzitou hlavy pásu (0,0) C₂ radikálu, emitovaného při 516,5 nm a lokálním maximem v oblasti 516 -

513,5 nm, tedy mezi vibrační linií (0,0) a (1,1) C₂ Swan pásu. U směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O a u vodních par bylo možné stanovit excitační teplotu a to z relativních intenzit vodíkových atomárních linií Balmerovy série. Hodnoty jednotlivých teplot byly u dané plynné směsi ve velmi dobré shodě, což ukázalo, že se systémy nacházely v lokální termodynamické rovnováze. Vibrační teplota samotného oxidu uhelnatého měla hodnotu 4200 K. Hodnoty vibračních teplot u směsi CO-N₂-H₂O a CO₂-N₂-H₂O, u obou byl parciální tlak vodní páry 2,3 kPa, byly 6535 a 6169 K. Vibrační teplota směsi CO-N₂-H₂O s parciálním tlakem vodní páry 12,3 kPa a s přídavkem xenonu byla 5194 K. U směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O, s parciálním tlakem vodních par 12,3 kPa měla vibrační teplota hodnotu 8050 K.

- Experiment s pulzní tryskou umožnil sledovat přímo horké jádro expandujícího plazmatu. Získaná spektra potvrdila očekávanou silnou emisi v extrémní ultrafialové a měkké rentgenové oblasti. Pomocí spektrometru s transmisní mřížkou byla zaznamenána spektra několikanásobně nabitych iontů uhlíku, dusíku a kyslíku a to až na ionty vodíkového typu, obsahující ve svém elektronovém obalu jen jeden elektron. Při tomto experimentu byla sledována i emisní spektra ve viditelné oblasti. V nich nebyly identifikovány žádné molekulární pásy. Tento výsledek dokazuje, že právě přítomnost okolního chladného plynu, obklopující horké jádro plazmatu je důležitá pro vzájemnou interakci krátce žijících radikálů s neutrálními molekulami a následnou tvorbu složitějších molekulárních systémů.

Náměty pro budoucí experimenty:

V rámci této práce byly realizovány první série experimentů, snažící se najít odpověď na otázku zda lze využít velké laserové jiskry k syntéze jednoduchých organických látek z anorganických plynů. Závěrem si dovoluji navrhnout další směry výzkumu, vyplývající z mých závěrů.

- Se získáním vysoce rozlišujícího infračervého absorpčního spektrometru s Fourierovou transformací, se otevřely nové možnosti studia chemických změn v plynné fázi soustavy vystavené účinku laserových jisker. Proto bych navrhla soustředit se nyní právě na chemické změny plynné fáze v závislosti na složení plynné směsi,

počtu a parametrech použitých laserových pulzů. Výhoda analýzy plynné fáze je její rychlost, stačí odebrat část plynné směsi do kyvety a změřit spektra. Velká výhoda je také, že plynná fáze není tak citlivá na možnou kontaminaci reakční směsi jako je tomu v případě kapalné fáze.

- Bylo by zajímavé doměřit LIDB spektra jednotlivých složek směsi NH₃-CH₄-H₂-H₂O a CO₂ a také doplnit spektra všech tří užívaných směsí s různě se měnícími parametry (parciální tlak vodních par nebo přídavek xenonu).
- Plně využít možností nabízených ICCD spektrometrem a zaměřit se na studium časově rozlišených LIDB spekter a také na změnu LIDB spekter v závislosti na počtu laserových pulzů.

6. Literatura:

1. A. Brack: *The Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, (1998).
2. A. I. Oparin: *The Origine of Life*, New York (1938) (nově vydáno roku 1953, New York Dover).
3. H. C. Urey: *The Planets: Their Origin and Development*, Yale University Press, New Haven, Conn. (1952).
4. S.L. Miller: Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Condition, *Science* **117**, 528 (1953).
5. S.L. Miller: Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Condition, *J. of the Amer. Chem. Soc.* **77**, 2351 (1955).
6. W.W. Rubey: Geologic History of Sea Water, *Geol. Soc. Am. Bull.* **62**, 1111 (1951).
7. W.W. Rubey: Development of the Hydrosphere and Atmosphere, with Special Reference to Probable Composition of the Early Atmosphere, *Geol. Soc. Am.*, New York, 631 (1955).
8. H. D. Holland: Model for the Evolution of the Earth's Atmosphere, *Petrologic Studies: A Volume to Honor A. F. Buddington*, Geol. Soc. Am., New York 447 (1962).
9. V.S. Safronov: Evolution of Protoplanetary Cloud and Formation of Earth and the Planets, *NASA Rep. TT F,677* (1972).
10. G.W. Weatherill: Formation of the Earth, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **18**, 205 (1990).
11. J.C.G. Walker: *Implication for Atmospheric Evolution of the Inhomogeneous Accretion Model of the Origin of the Earth*, *The Early History of the Earth*, John Wiley and Sons, New York, 537 (1976).
12. J.C.G. Walker: *Evolution of the Atmosphere*, Mac Millan, New York, 318 (1977).
13. H.E. Newsom, K.W.W. Sims: Core Formation During Early Accretion of the Earth, *Science* **252**, 926 (1991).
14. J.F. Kasting: Bolide Impacts and the Oxidation-State of Carbon in the Earths Early Atmosphere, *Orig. Life Evol. Biosph.* **20**, 199 (1990).
15. J.F. Kasting: Earth's Early Atmosphere, *Science* **259**, 920 (1993).
16. L.E. Orgel: The Origin of Life- a Review of Facts and Speculations, *Trends in Biochemical sciences* **23**, 491 (1998).

17. H.D.Holland: Flow-Rates in the Axial Hot Springs of the East Pacific Rise (21-Degrees-n)-Implification for the Heat-Budget and the Formation of Massive Sulfide Deposit, *Earth and Planetary Science Letters* **69**, 159 (1984).
18. J.C.G.Walker: Carbon Dioxide on the Early Earth, *Origins of Life* **16**, 117 (1985).
19. J.F.Kasting v knize A. Brack: *The Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, (1998).
20. W.R. Kuhn, S.K. Atreya: Ammonia Photolysis and the Greenhouse Effect in the Primordial Atmosphere of the Earth, *Icarus* **37**, 207 (1979).
21. J.P. Ferris, D.E. Nicodem: Ammonia Photolysis and Role of Ammonia in Chemical Revolution, *Nature* **238**, 268 (1972).
22. J.S.Levine, T.R. Augustsson, J.M. Hoell: The Vertical-Distribution of Tropospheric Ammonia, *Geophys. Res. Lett.* **7**, 317 (1980).
23. A.C.Lasaga, H.D. Holland, M.J. Dwyer: Primordial Oil Slick, *Science* **174**, 53 (1971).
24. W.E. McGovern: Primitive Earth-Thermal Models of Upper Atmosphere for a Methane-Dominated Environment, *J. Atmos. Sci.* **26**, 623 (1969).
25. J.P.Ferris, C.T. Chen: Chemical Evolution XXVI. Photochemistry of Methane, Nitrogen, and Water Mixtures as a Model for the Atmosphere of the Primitive Earth, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 2962 (1975).
26. J.S. Levine: The Prebiological Paleoatmosphere: Stability and Composition, R.E. Boughner, *Icarus* **39**, 310 (1979).
27. J.S. Levine, T.R. Augustsson, M. Natarajan: The Prebiological Paleoatmosphere-Stability and Composition, *Origins of Life* **12**, 245 (1982).
28. R.A. Kerr: Origin of Life-New Ingredients Suggested, *Science* **210**, 42 (1980).
29. J.S. Levine, T.E. Graedel: Photochemistry in Planetary Atmospheres, *Trans. Amer. Geophys. Union* **62**, 1177 (1981).
30. G.Schlesinger, S.L. Miller: Prebiotic Synthesis in Atmospheres Containing CH₄, CO, and, CO₂, *J. Mol. Evol.* **19**, 376 (1983).
31. S.J. Mojzsis, T.M. Harrison, R.T. Pidgeon: Oxygen-Isotope Evidence from Ancient Zircons for Liquid Water at the Earth's Surface 4,300 Myr Ago, *Nature* **409**, 178 (2001).
32. S.Miykawa H. Tamura, A. B. Sawaoka: Amino Acid Synthesis Amorphous Substance Composed of Carbon, Nitrogen, and Oxygen, , *Appl. Phys.s Lett.* **72**, 990 (1998).

33. S.L.Miller: The Endogenous Synthesis of Organic Compound, v knize *The Molecular Origins of Life*, Cambridge University Press, (1998).
34. M. Calvin: *Chemical Evolution*, Oxford University Press (1969).
35. D.W.Deamer, G.R.Fleischaker: *Origins of life: the central concept*, Jones and Barlet Publishers, Inc.(1994).
36. S.W. Fox a K.Harada: Thermal Copolymerization of Amino Acids to a Product Resembling Protein, *Science* **128**, 1214 (1958).
37. D.A. Usher: Early Chemical Evolution of Nucleic Acids: A theoretical Model, *Science* **196**, 311 (1977).
38. W.R. Hargreaves, S. Mulvihill, D.W. Deamer: Synthesis of Phospholipids and Membranes in Prebiotic Condition, *Nature* **266**, 78 (1977).
39. J.Oró, E. Sherwood, J. Eichberg, D.E. Epps: Formation of Phospholipids under Primitive Earth Condition and the Role of Membranes in Prebiological Evolution, v knize *Light-Transducing Membranes: Structure, Function and Evolution*, D.W. Deamer, ed., New York: Academic Press, 1 (1978).
40. S.L. Miller, L.E. Orgel: *The Origins of Life on the Earth*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall (1974).
41. C.Ponnamperuma, R.M. Lemmon, R.Mariner, M.Calvin: Formation of Adenine by Electron Irradiation of Methane, Ammonia and Water, *Proc. Nat. Acad.Sci. U. S.* **49**, 737 (1963).
42. R.A. Sanchez, J.P. Ferris, L.E. Orgel: Synthesis of Purine Precursors and Amino Acids from Aqueous Hydrogen Cyanide, *J. Mol. Biol.* **30**, 223 (1967).
43. M. Shen, A.T. Bell, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **19**, 435 (1978).
44. E.Anders: Chemical Processes in the Early Solar System, as Inferred from Meteorites, *Acc.Chem.Res.* **1**, 289 (1968).
45. J. Oró: Synthesis of Adenine from Ammonium Cyanide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2**, 407 (1960).
46. R.A. Sanchez, J.P.Ferris, L. E Orgel: Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis, *Science* **154**,784 (1966).
47. R.Shapiro, R.S.Klein: The Deamination of Cytidine and Cytosine by Acidic Buffer Solutions. Mutagenic Implications, *Biochemistry* **5**, 2358 (1966).
48. M.P.Robertson, S.L. Miller: An Efficient Prebiotic Synthesis of Cytosine and Uracil, *Nature* **375**, 772 (1995).

49. F.Wöhler: On the Artificial Production of Urea, *Poggendorfs Ann.Phys. Chem.* **12**, 253 (1828).
50. A.Butlerow: Synthetical Formation of Sugars, *Ann. Chem.* **120**, 295 (1861).
51. K. Kobayashi, T. Saito: Energetics for Chemical Evolution on the Primitive Earth, In: The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life, v knize *The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life* Kyoto University Press, Japan (2000).
52. L. Garzón, M.L. Garzón: Radiactivity as a Significant Energy Source in Prebiotic Synthesis, *Orig. Life Evol. Biosph.* **31**, 3 (2001).
53. E. Bullard: *The Earth as a Planet*, G.P. Kuiper, Ed. University of Chicago Press, Chicago (1954).
54. C. Chyba, C. Sagan: Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth, *Orig. Life Evol. Biosph.* **21**, 3 (1991).
55. C. Chyba, C. Sagan: Endogenous Production, Exogenous Delivery and Impact Shock Synthesis of Organic Molecules: an Inventory for the Origins of Life, *Nature* **355**, 125 (1992).
56. S.L.Miller, H.C.Urey: Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth, *Science* **130**, 245 (1959).
57. R.D. Hill, R.G. Rinker, H.D. Wilson: Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *J.Atmos. Sci.* **37**, 179 (1980).
58. W.L. Chameides, J.C.G. Walker: Rates of Fixation by Lightning of Carbon and Nitrogen in Possible Primitive Terrestrial Atmospheres, *Origins of life* **11**, 291 (1981).
59. W.J. Borucki: Lightning-Estimates of the Rates of Energy Dissipation and Nitrogen Fixation, *Rev. Geophys. Space Phys.* **22**, 363 (1984).
60. K. Kobayashi, C. Ponnamperuma: Trace Elements on Chemical Evolution I,II, *Origins of life* **16**, 41 (1985).
61. Y.Wolman, H. Haverland, S.L.Miller: Nonprotein Amino Acids from Spark Discharges and their Comparison with the Murchison Meteorite Amino Acids, *Proc.Natl. Acad.Sci. U.S.A* **69**, 809 (1972).
62. J.Oró, A.P. Kimball: Synthesis of Purines under Primitive Earth Conditions, *Arch. Biochem. Biophys.* **94**, 221 (1961).
63. J.P.Ferris, A. Sanchez, L.E.Orgel: Studies in Prebiotic Synthesis.III. Synthesis of Pyrimidines from Cyanoacetylene and Cyanate, *J.Mol.Biol.* **33**, 693 (1968).

64. S. Miyakawa, A.B. Sawaoka, K.Ushio, K.Kobayashi: Mechanisms of Amino Acid Formation Using Optical Emission Spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **85**, 6853 (1999).
65. P.H. Abelson: Amino Acid Composition of Some Calcified Proteins, Carnegie Institute of Washington **55**, 71 (1956).
66. T.E. Pavlovskaya, A.G. Posynskii, *Proceedings of the international symposium of the origin of life on earth*, Pergamon Press New York 1, 151 (1959).
67. J. Oró: Synthesis of Organic Compounds by Electric Discharges, *Nature* **197**, 862 (1963).
68. K. Planksteiner, H. Reiner, B. Schranz, B.M.Rode: Prebiotic Formation of Amino Acids in a Neutral Atmosphere by Electric Discharge, *Angew.Chem.Int. Ed.* **43**, 1886 (2004).
69. F.Hanič, M. Morová, I.Morva: Thermochemical Aspects of the Conversion of the Gaseous System CO₂-N₂-H₂O into Solid Mixture of Amino Acids, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* **60**, 1111 (2000).
70. S.L. Miller, H.C. Urey, J. Oró: Origin of Organic Compounds on the Primitive Earth and in Meteorites, *J.Mol.Evol.* **9**, 59 (1976).
71. W.E. Groth, H. Weyssenhof: Photochemical Formation of Organic Compounds from Mixtures of Simple Gases, *Planet. Space Sci.* **2**, 79 (1960).
72. C. Sagan, B.N.Khare: Long-Wavelength Ultraviolet Photoproduction of Amino Acids on the Primitive Earth , *Science* **173**, 417 (1971).
73. C.Ponnamperuma v knize *The Origins of Prebiological Systems and their Molecular Matrices*, Academic Press Inc.,London (1965).
74. Y.Utsumi, J. Takahashi: Synthesis of Amino Acids from N₂,H₂O Vapor ond CO₂ Gas Mixture by Synchrotron Radiation Induced Photochemical Reaction at Atmospheric Pressure, *Jpn. J. Appl. Phys* **37**, 1268 (1998).
75. Y.Utsumi, T.Hattori: Synthesis of Ammonium and Organic Compounds from N₂, H₂O Vapor, and CO₂ Gas Mixtures by Synchrotron Radiation Induced Photochemical Reactions at Atmospheric Pressure and at Room Temperature, *Review of Scientific Instruments* **73**, 1387 (2002).
76. K.Harada, S.W.Fox: Thermal Synthesis of Natural Amino Acids from Postulated Primitive Terrestrial Atmosphere, *Nature* **201**,335 (1964).
77. C. Ponnamperuma, R.M.Lemmon, M. Calvin: Radiation Decomposition of Adenine, *Radiation research* **18**, 540 (1963).

78. K. Kobayashi, N. Tsuchiya: Abiotic Synthesis of Amino Acids and Imidazole by Proton Irradiation of Simulated Primitive Earth Atmospheres, *Orig. Life Evol. Biosph.* **20**, 99 (1990).
79. A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S.H. Bauer, C.Sagan: Shock Synthesis of Amino Acids in Simulated Primitive Enviromnets, *Science* **168**, 470 (1970).
80. A. Bar-Nun, A. Shavin: Dynamics of Chemical Evolution of Earth Primitive Atmosphere, *Icarus* **24**, 197 (1975).
81. A. Shaviv, A. Bar-Nun: The Oxidation of Hydrocarbons by Water Vapor behind High Temperature by Shock Waves, *Intern. J. Chemical Kinetics* **7**, 661 (1975).
82. E.K. Damon, R.G. Tomlinson: Observation of Ionization of Gases by a Ruby Laser, *Applied Optics* **2**, 546 (1963).
83. R.G. Meyerand, A.F. Haught: Gas Breakdown at Optical Frequencies, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 401 (1963).
84. R.W. Minck: Optical Frequency Electrical Discharge in Gases, *J. of Appl. Phys.* **35**, 252 (1964).
85. L.J. Radziemski, D.A. Cremers: *Laser-Induced Plasmas and Application*, Marcel Dekker Inc., New York (1989).
86. R. Navarro-González, M. Villagrán-Muniz, H. Sobral, L. T. Molina, M. J. Molina: The Physical Mechanism of Nitric Oxide Formation in Simulated Lightning, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 3867 (2001).
87. M. Rahman, V. Cooray: NO_x Generation in Laser-Produced Plasma in Air as a Function of Dissipated Energy, *Opt. Laser Technol.* **35**, 543 (2003).
88. Y. B. Zel'dovich, Y. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, New York (1966).
89. W. L Chameides: *The Earth's Electrical Environment*, National Academy Press, Washington D.C. (1986).
90. Y. Langsam, A. M. Ronn: The Kinetics and Mechanism of Dissociation of Metal Carbonyls in High Infrared Laser Fields, *Chem. Phys.* **54**, 277 (1981).
91. T. W. Scattergood, C. P McKay, W. J. Borucki, L. P. Giver, H. Van Ghysghem, J. E. Parris, S. L. Miller: Production of Organic Compounds in Plasmas-a Comparison Among Electric Sparks, Laser-Induced Plasmas, and UV-light, *Icarus* **81**, 413 (1989).
92. C. P. McKay, W. J. Borucki: Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks, *Science* **276**, 390 (1997).

93. L. Juha: Podílelo se Měkké Rentgenové Záření na Chemické Evoluci?, *Čs. čas. fyz.* **49**, 259 (1999).
94. A. V.Jeleckij, V. D.Klimov, V. A. Legasov: Mechanism of Decomposition of Inorganic Fluorides in Optical-Breakdown Plasmas Caused by Pulsed CO₂-Laser Radiation, *Chim. Vys. Energ.* **13**, 459 (1979).
95. A.H. Adelman: Laser-Induced Breakdown of Organic Vapors, *J. Chem. Phys.* **45**, 3152 (1966).
96. A. M. Ronn: Particulate Formation Induced by Infrared Laser Dielectric Breakdown, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 202 (1976).
97. A.Schwebel, A. M.Ronn: Infrared Laser Chemistry in OCS, *J. Phys. Chem.* **87**, 4375 (1983).
98. S. T.Lin, A. M. Ronn: Laser Induced Sulfur Particulate Formation, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 414 (1978).
99. A. M.Ronn, B. L. Earl:Laser Induced Dielectric Breakdown Studies of the Reaction UF₆ + H₂, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 556 (1977).
100. T. Majima, T.Miyahara, K. Haneda, T. Ishii , M.Takami: Preparation of Iron Ultrafine Particles by the Dielectric-Breakdown of Fe(CO)₅ Using a Transversely Excited Atmospheric CO₂ Laser and their Characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4759 (1994).
101. H. Kojima , K.Naito: High-Temperature Pyrolysis by Laser Gas Breakdown, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 396 (1981).
102. J. Blazejowski, F. W.Lampe: CO₂-Laser-Induced Breakdown in Mono- and Diatomic Gases, *Appl. Phys. B* **41**, 109 (1986).
103. A. H. Schwebel, A.M. Ronn: Spectroscopy of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Gas Mixtures, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 178 (1983).
104. M.Quinn, Z. Sabet, N.Alyassini: High-Power Carbon Dioxide Laser-Induced Reactions of Cyclohexane, Methylcyclohexane, Hexane, and Benzene, *J. Phys. Chem.* **86**, 2880 (1982).
105. R.Fantoni, E. Borsella, L.Caneve, S.Piccirillo: Resonant CO₂ Laser-Induced Breakdown in Polyatomic Molecules, *Nuov. Cim. D* **11**, 479 (1989).
106. A.Ouchi, M.Sakuragi: Dehydrochlorination of 1,2-Dichloropropane by CO₂ Laser-Induced Breakdown, Comparison with Thermal Elimination, *Eur. J. Org. Chem.* 2249 (1999).

107. T.Oyama , K. Takeuchi: Gas-Phase Synthesis of Crystalline B₄C Encapsulated in Graphitic Particles by Pulsed-Laser *Carbon* **37**, 433 (1999).
108. G. S. Fu, W.Yu, X. W.Li, L.Han, L. S.Zhang: Dynamic Processing of SiH₄ + CH₄ Plasma Induced by an Infrared Laser, *Phys. Rev. E* **52**, 5304 (1995).
109. T. X.Phuoc, F. P. White: Experimental Studies of the Absorption and Emissions from Laser-Induced Spark in Combustible Gases, *Combust. Flame* **119**, 203 (1999).
110. D. D.Davis, G. R.Smith, W. A. Guillory: Infrared Laser Photolysis-a New Tool for Study of Prebiotic Chemistry, *Orig. Life* **10**, 237 (1980).
111. S. J.Desch, W. J. Borucki, C. T.Russell, A. Bar-Num: Progress in Planetary Lightning, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 955 (2002).
112. C. P.McKay, T. W.Scattergood, J. B.Pollack, W. J.Borucki, H. T. Van Ghysghem: High-Temperature Shock Formation of N₂ and Organics on Primordial Titan, *Nature* **332**, 520 (1988).
113. R.Navarro-González, C. P. McKay, D. N. Mvondo: A Possible Nitrogen Crisis for Archaean Life Due to Reduced Nitrogen Fixation by Lightning , *Nature* **412**, 61 (2001).
114. J.Janča: Využití Molekulových Spekter v Diagnostice Plazmatu, *Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis. Physica* **14**(8), 109 (1973).
115. G.Herzberg : *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume I-Spectra of Diatomic Molecules*, R.E.Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1989).
116. Š.Veis: Prenos Žiarenia v Plazme, *Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis. Physica* **14**(8), 15 (1973).
117. J. Luque, D.R. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009 (1999).
118. J. Janča: Vibrational Temperature of Pulse-Excited Torch Discharge, *Czech. J. Phys. B* **15**, 662 (1965).
119. S.Pellerin, K.Musiol, O.Moret, B.Pokrzywka, J.Chapelle: Application of the (0,0) Swan Band Spectrum for Temperature Measurements, *J.Phys.D:Appl.Phys* **29**, 2850 (1996).
120. J.D.Shea: The Structure of the Swan Bands, *Phys. Rev.* **30**, 825 (1927).
121. A. Budó, *Zeitschr. für Physik* **105**, 579 (1937).

122. M.E.Pillow: Transition Probabilities in Band-System of Diatomic Molecules: A Modified Distortion Process for the Wave Functions, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 772 (1951).
123. K. Jungwirth, A. Cejnarová, L. Juha, B. Králíková, J. Krásá, E. Krouský, P. Krupičková, L. Láska, K. Mašek, T. Mocek, M. Pfeifer, A. Prág, O. Renner, K. Rohlena, B. Rus, J. Skála, P. Straka, J. Ullschmied: The Prague Asterix Laser System, *Phys. Plasmas* **8**, 2495 (2001).
124. H.Fiedorowicz, A.Bartnik, L.Juha, K.Jungwirth, B.Králíková, J.Krásá, P. Kubát, M.Pfeifer, L.Pína, P.Prchal, K.Rohlena, J.Skála, J.Ullschmied, M.Horvath, J.Wawer: High-Brightness Laser Plasma Soft X-ray Source Using a Double-Stream Gas Puff Target Irradiate with the Prague Asterix Laser System (PALS), *J. Alloys and Compounds* **362**, 67 (2004).
125. H. Fiedorowicz, A.Bartnik, R. Jarocki, R. Rakowski, M. Szurek : Enhanced X-ray Emission in the 1-keV Range from a Laser-Irradiated Gas Puff Target Produced Using the Double-Nozzle Setup, *Appl. Phys. B* **70**, 305 (2000).
126. N. Seiler, v: K.Blaau, J.M. Halket (Eds.), *Handbook of Derivates for Chromatography*, John Wiley, Chichester , 179 (1993).
127. P. Gavrilov, M. Pospíšilová, M. Vrbová: Prostorové Rozložení Svítivosti Laserové Jiskry, *Čs. Čas. Fyz.* **31**, 479 (1981)
128. R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley and sons Inc., New York (1963).
129. <http://www.nist.gov/>
130. V. Mortet, Z. Hubička, V. Vorlíček: Diamond Growth by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: Optical Emission Characterisation and Effect Argon Addition, *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **201**, 2425 (2004).
131. J.Luque, W.Juchmann, E.A.Brinkman, J.B. Jeffries: Excited State Density Distribution of H, C, C₂, and CH by Spatially Resolved Optical Emission in a Diamond Depositing Dc-Arcjet Reactor, *J. Vac.Sci. Technol.A* **16**, 397(1998).
132. D. Liu, Y. Xu. X. Yang, S. Yu, Q. Sun, A. Zhu, T. Ma: Diagnosis of Dielectric Barrier Discharge CH₄ Plasmas for Diamond-Like Carbon Film Deposition, *Diamond and Related Materials* **11**, 1491 (2002).
133. S.S. Harila, R.I. Issac, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan: Optical Emission Studies of C₂ Species in Laser-Produced Plasma From Carbon, *J.Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1703 (1997).

134. S. Arepalli, C. D. Scott, P. Nikolaev, R. E. Smalley: Electronically Excited C₂ from Laser Photodissociated C₆₀, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 26 (2000).
135. H. L. Wallaart, B. Piar, M. Y. Perrin, J. P. Martin: C₂ Formation in vibrationally excited CO, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 587 (1995).
136. A.N.Keszler, L.Nemes: Time Averaged Emission Spectra of Nd:YAG Laser Induced Carbon Plasmas, *J. Mol. Struct.* **695**, 211 (2004).
137. S.S. Harila, R.I. Issac, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan: Spatial Analysis of C₂ Band Emission from Laser Produced Plasma, *Plasma sources Sci. Technol.* **6**, 317 (1997).
138. E. A. Rohlfing: Optical Emission Studies of Atomic, Molecular, and Particulate Carbon Produced from a Laser Vaporization Cluster Source, *J. Chem. Phys.* **89**, 6103 (1988).
139. S. Arepalli, C. D. Scott: Spectral Measurements in Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 139 (1999).
140. G. V. Marr: The luminous Mantle of Fuel-Rich Oxy-Acetylene Flames, *Can. J. of Phy.* **35**, 1275 (1957).
141. N. H. Kiess, A. M. Bass: The 4050 Group of Cometary Spectra in the Acetylene-Oxygen Flame, *J. Chem. Phys.* **22**, 569 (1954).
142. H. Fiedorowicz, A. Bartnik, H. Daido, I. W. Choi, M. Suzuki, S. Yamagami: Strong Extreme Ultraviolet Emission from a Double-Stream Xenon/Helium Gas Puff Target Irradiated with a Nd.Yag Laser, *Optics communication* **184**, 161 (2000).
143. A. A. Voevodin, J. G.Jones, J. S.Zabinski: Plasma Characterization during Laser Ablation of Graphite in Nitrogen for the Growth of Fuleren-Like CN_x Films, *J. Appl. Phys.* **92-2**, 724 (2002).
144. N. R. Tawde, S.A. Trivedi: CN and AlO Bands in the Study of the Carbon Arc, *Proc. Phys. Soc.* **51**, 733 (1939).
145. M.E. Pillow: Band Intensities in CN Violet System, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 737 (1953).
146. H.Riascos, G.Zambrano, P. Prieto: Plasma Characterization of Pulsed-Laser Ablation Process Used for Fullerene-Like Thin Film Deposition, *Brazil. J Phys.* **34**, 1583 (2004).
147. <http://cfa-www.harvard.edu/hitran/>
148. G.Guelachvili, K.N. Rao: *Handbook of Infrared Standards*, Academic Press, New York (1986).

149. A.I. Maximov, L. S. Polak, A.F. Sergienko, D.I.Slovetskii: Mechanism of the Formation and Decomposition of CO₂ Molecules in a Glow-Discharge in Carbon-Monooxide, *High Energy Chemistry* **13**, 311 (1979).
150. W.L. Chameides, J.C.G. Walker: Rates of Fixation of Carbon and Nitrogen in Possible Primitive Atmospheres, *Orig. Life Evol. Biosph.* **11**, 291(1981).
151. <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kelly/kelly.html>

Seznam použitých symbolů a zkratek:

<i>A</i>	Einsteinův koeficient spontánní emise
<i>B</i>	rotační konstanta
<i>E</i>	energie stavu částice
E_P	energie laserového pulzu
E_R	rotační energie
E_v	vibrační energie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
<i>g</i>	stupeň degenerace stavu
<i>h</i>	Planckova konstanta
HPLC/MS	vysokoučinná kapalinová chromatografie s hmotnostním detektorem
<i>I</i>	intenzita spektrální linie
λ	vlnová délka
$\Delta\lambda$	rozlišení spektrometru
<i>i</i>	intenzitní faktor
ICCD	detektor s prvkem s nábojovou vazbou (intensified charge couple devices)
IČ	infračervená část spektra
I_l	intenzita laseru
<i>J</i>	rotační kvantové číslo
<i>k</i>	Boltzmanova konstanta
LIDB	laserem indukovaný dielektrický průraz
<i>m</i>	počet fotonů
MCP	mikrokanálová deska (microchanel plate)
MPI	mnohofotonová ionizace (multiphoton ionization)
<i>N</i>	počet částic
Nd:YAG	pevnolátkový laser, jehož aktivním prostředím je yttrito-hlinitý granát, v němž je část iontů Y^{3+} substituována Nd^{3+}
OES	optická emisní spektroskopie
$p(v, v')$	pravděpodobnost příslušného elektronicko-vibračního přechodu
PALS	pražský laserový systém Asterix
<i>R</i>	korelační koeficient
<i>T</i>	termodynamická teplota

TEA CO ₂	příčně buzený CO ₂ laser z atmosférickým tlakem plynové náplně (transversely excited atmospheric CO ₂ laser)
T_{exc}	excitační teplota
T_r	rotační teplota
T_v	vibrační teplota
UV	ultrafialová část spektra
ν	vibrační kvantové číslo
Vis	viditelná část spektra
VUV	vakuum ultrafialová část spektra
XUV	extrémní ultrafialová část spektra
ΔJ	počet nerozlišených rotačních čar
ε_l	ionizační potenciál
ν	vlnočet
τ_{pulzu}	doba laserového pulzu

Seznam publikací

- **Amino acid formation induced by high-power laser in CO₂/CO-N₂-H₂O gas mixtures**
S. Civiš, L. Juha, D. Babáneková, J. Cvačka, J. Jehlička, B. Králíková, J. Krásá, P. Kubát, A. Muck, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied
Chemical Physics Letters **386**, 169 (2004).
- **Chemické projevy laserových jisker**
D. Babáneková, S. Civiš, L. Juha
Chemické listy **99**, 109 (2005).
- **Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres**
D. Babáneková, L. Juha, S. Civiš, M. Bittner, J. Cihelka, A. Bartník, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryc, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied
Proceedings SPIE-The International Society of Optical Engineering **5906**, 336 (2005).
- **Chemical consequences of laser-induced dielectric breakdown in molecular gases,**
D. Babáneková, S. Civiš, L. Juha
Physical Chemistry Chemical Physics , podáno
- **Optical and x-ray emission spectroscopy of high-power laser-induced dielectric breakdown in molecular gases and their mixtures**
D. Babáneková, S. Civiš, L. Juha, M. Bittner, T. Šedivcová, A. Bartník, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryc, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied
Journal of Chemical Physics, podáno

Prezentace na konferencích:

- Optoelectronics and Spectroscopy of Nano-Structured Thin Films and Materials
Peking, Čína (2004)
S. Civiš, D. Babáková
Přednáška: Amino acid formation induced by high-power laser in CO₂/CO-N₂-H₂O gas mixtures
- The 18th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy
Praha, Česká republika (2004)
D. Babáková, S. Civiš, L.Juha, M.Bittner, T. Šedivcová
Poster:Optical Emission Spectroscopy of Large Laser Spark in Molecular Gaseous Mixture
- International Symposium on Optics & Photonics 2005, Conference on Astrobiology and Planetary Missions SPIE – The International Society for Optical Engineering
San Diego, USA (2005)
D.Babáková, L.Juha, S. Civiš, M.Bittner, J.Cihelka, A.Batník, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryć, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied
Poster:Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres
- The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy
Salamanca, Španělsko (2005)
D.Babáková, L.Juha, S. Civiš, M.Bittner, J.Cihelka, A.Batník, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryć, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied
Poster:Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres,