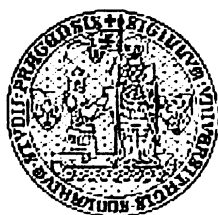


Disertační práce

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

Mgr. Dagmar Babánková

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 Civišovi, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky k mé práci a všestrannou 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. Josefu 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

<b>1. Úvod a cíle práce.....</b>	<b>6</b>
<b>2. Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Chemická evoluce .....</b>	<b>9</b>
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
<b>2.2 Laserové jiskry .....</b>	<b>29</b>
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
<b>2.3 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4 Optická emisní spektroskopie.....</b>	<b>40</b>
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

<b>3. Experimentální část.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Použité chemikálie.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2 Přístrojové vybavení.....</b>	<b>47</b>
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
<b>3.3 Pracovní postupy .....</b>	<b>55</b>
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
<b>4. Výsledky a diskuse.....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Generace velkých laserových jisker.....</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Chemická analýza stálých produktů.....</b>	<b>62</b>
4.2.1 Detekce aminokyselin.....	63
<b>4.3 Emisní spektroskopie LIDB plazmatu.....</b>	<b>67</b>
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 <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	84
4.3.1.2.2.1 Stanovení vibrační teploty.....	86
4.3.1.2.3 Směs NH <sub>3</sub> -CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 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
<b>5. Závěr .....</b>	<b>98</b>
<b>6. Literatura.....</b>	<b>103</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratek.....</b>	<b>114</b>
<b>Seznam publikací.....</b>	<b>116</b>

## 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 střípků. 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 pracovní 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 chápat 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 poskytují 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 všechny 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 naší 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, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>) 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

*Ing. Marie Babánková*



## 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 let<sup>1</sup>. Jejich izotopické složení uhlíku ukazuje, že poměr organického uhlíku a uhličitánů v sedimentech je podobné tomu současnému, což ukazuje na přítomnost fotosyntetizujících organismů. Některé magmatické skály jsou ještě starší, ty ale neobsahují skoro žádné informace o složení původní atmosféry a oceánu<sup>1</sup>. 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 planet<sup>1</sup>.

Tab. 2.1.1: Složení atmosféry okolních planet.

Planeta	Celkový tlak [10 <sup>5</sup> Pa]	CO <sub>2</sub> [%]	N <sub>2</sub> [%]	Ne [ppm]	Ar	<sup>36</sup> Ar	Kr	Xe	H <sub>2</sub> 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. Oparina<sup>2</sup> a Američana Harolda Ureye<sup>3</sup>. Geochemik Urey zastával názor, že raná zemská atmosféra byla tvořena hlavně vodíkem, methanem a amoniakem. Stejně plyny totiž tvoří atmosféru největších planet naší sluneční soustavy Jupiteru a Saturnu. Svůj názor zdůvodňoval tím, že všechny planety měly na počátku stejné 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 Miller<sup>4</sup>. Miller ukázal, že je možné syntetizovat aminokyseliny a jiné jednoduché organické látky pomocí elektrického výboje ve směsi  $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ <sup>4,5</sup>.

Odlíšnou teorii vyslovil jiný americký geochemik Williamem Rubey<sup>6,7</sup>. 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 Holland<sup>8</sup>, který vyslovil ideu, že zemská atmosféra prošla dvěma různými stadii: 1) silně redukčním stadiem 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 kůra neobsahovala kovové železo. Předpokládal, že se methan a amoniak mohly uvolňovat z nitra planety pouze před tím, než se kovové železo přesunulo ze zemské kůry do zemského jádra.

V současnosti je všeobecně akceptována teorie, že terestriální (Zemi podobné) planety vznikly ze zbytků pevného materiálu zkondenzovaného ze sluneční mlhoviny (takzvaný protoplanetární disk)<sup>9</sup>. 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<sup>6,8</sup>, 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, metan 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 modely<sup>10</sup> předpokládají, že se Země formovala až několik desítek miliónů 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<sup>11,12</sup>, 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 oxidační<sup>13</sup>.

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)<sup>14</sup> 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 dusného<sup>15</sup>.

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 sterilizoval<sup>1</sup>. Z toho vyplývá, že ačkoliv první živé organismy mohly vzniknout kdykoliv v průběhu historie Země, patně by toto období nepřežily. Nejstarší dobře zachované mikrofosílie, které mají strukturu podobnou dnešním zeleným řasám jsou staré asi 3.5 miliardy let<sup>16</sup>. 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 patně záviselo převážně na tom, jaký byl momentální oxidační stav vrchní části

zemské kůry<sup>17</sup>. 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<sup>14,18,19</sup>. Walker<sup>18</sup> dokonce předpokládal, že parciální tlak oxidu uhličitého v rané zemské atmosféře mohl být větší než 10 barů. Koncept CO<sub>2</sub> bohaté atmosféry byl také podpořen fotochemickými studiemi<sup>20-26</sup>, které ukázaly, že methan a oxid uhelnatý by byly okamžitě oxidovány hydroxylovými radikály, produkovanými fotolýzou vodní páry<sup>27</sup>. Amoniak je značně rozpustný ve vodě, z tohoto důvodu by se ztrácel z atmosféry vymýváním deště. 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 geochemiky<sup>28-29</sup>.

Významným faktem však je, že silně redukční atmosféra je daleko příznivější pro syntézu bioorganických látek než atmosféra tvořená směsí CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Schelsinger a Miller<sup>30</sup> publikovali, že výtěžek aminokyselin ze směsi CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O je 1% zatímco ze směsi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O je pouze 0.0006%. Autoři<sup>31</sup> tvrdí, že zemská kůra a oceány se utvářeli před 4.3 miliardami let. To by znamenalo, že precipitace CO<sub>2</sub> ve formě CaCO<sub>3</sub> nebo MgCO<sub>3</sub> mohla začít už před vznikem života, tím mohl být parciální tlak CO<sub>2</sub> v době vzniku života na Zemi mnohem nižší než se předpokládalo<sup>18</sup> a mohla existovat N<sub>2</sub> dominantní atmosféra<sup>32</sup>. Autoři<sup>32,14</sup> předpokládají, že dopady vesmírných objektů mohly na Zemi indukovat CO dominantní atmosféru, která je pro syntézu bioorganických látek příznivější než CO<sub>2</sub> 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 uhličitý<sup>14</sup>. 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 vzniku<sup>33</sup>. 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 2.1.2<sup>34</sup>.

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

<b>Atom</b>	<b>Molekula</b>	<b>Polymer</b>	<b>Buňka</b>
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 doplňována. 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 vodných roztocích a termální degradace účinkem sopečné činnosti<sup>35</sup>. 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 látek<sup>35</sup>. 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 uhlikaté 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).

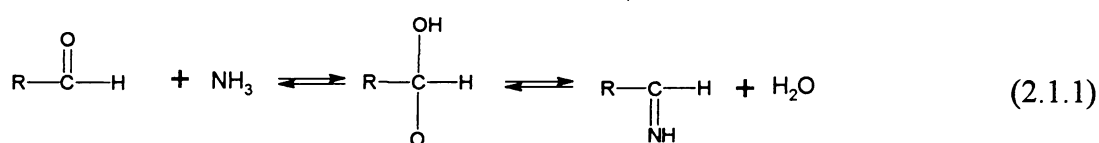
V roce 1958 Fox a Harada<sup>36</sup> zahřívali a dehydratovali směs aminokyselin a zjistili, že okolo stovky aminokyselin bylo propojeno různými typy vazeb mezi nimiž nechyběly ani peptidové vazby. Usher<sup>37</sup> v roce 1977 ukázal, že relativně nízké teploty mohou řídit vznik fosfodiesterových vazeb mezi dvěma již existujícími oligonukleotidy. Hargreaves a kol.<sup>38</sup> a Oró se spolupracovníky<sup>39</sup> 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 aminokyseliny<sup>4</sup>. V současnosti existuje několik známých syntéz, které vedou ke vzniku aminokyselin.

Nejstarší známou organickou syntézou aminokyselin je Streckerova syntéza

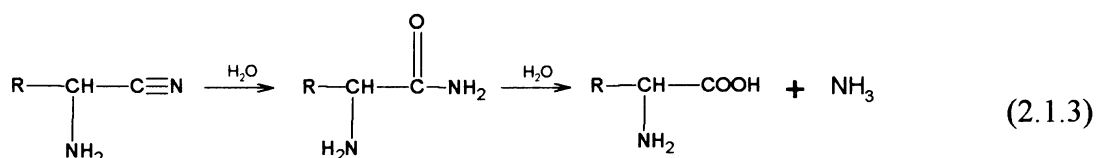
V první fázi této syntézy dochází k adici amoniaku na aldehyd za vzniku iminu:



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



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



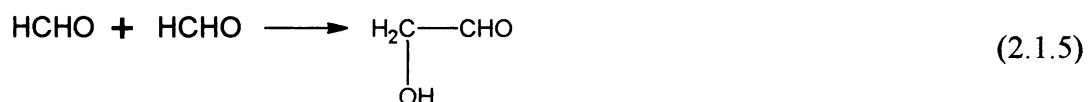
V syntetické organické chemii je Steckerova syntéza obvykle dokončena hydrolyzou aminonitrilu silnou kyselinou (občas se používá i zásada). V primitivním oceánu o pH = 8 by však hydrolyza probíhala velmi pomalu. Toto není vážný problém protože tato reakce by rozhodně proběhla do 10 000 let, což je krátký časový interval vzhledem k času, který je k dispozici pro prebiotickou syntézu. Pro Streckerovu syntézu aminokyselin jako jsou glycin, 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 účinnější pro syntézu jednoduchých alifatických aldehydů, zatímco při elektrickém výboji vzniká více kyanovodíku<sup>40</sup>.

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

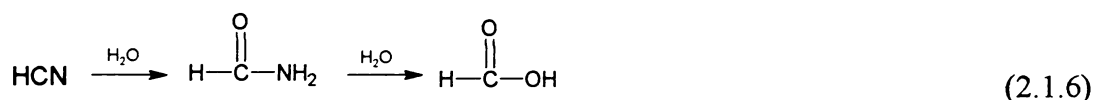


Například glykolaldehyd může být syntetizován kondenzací dvou molekul formaldehydu

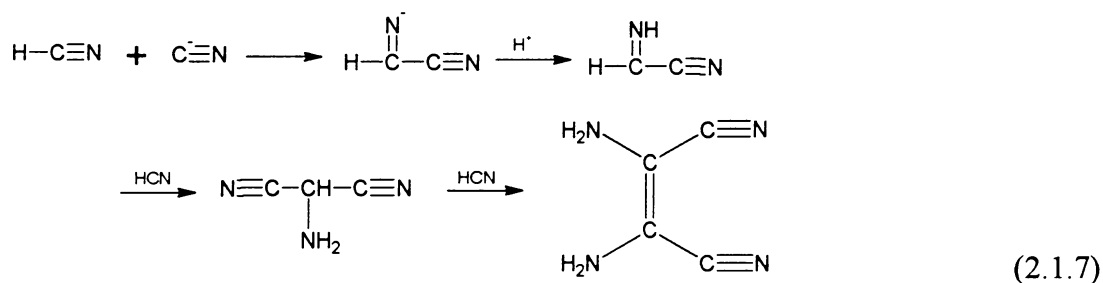


Alternativa Streckerovy syntézy byla publikována Ponnamperumou<sup>41</sup>, kdy v obloukovém elektrickém výboji ve směsi methanu a amoniaku přímo vznikaly nitrily glycinu, alaninu a sarcosinu (CH<sub>3</sub>-HN-CH<sub>2</sub>-CN).

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

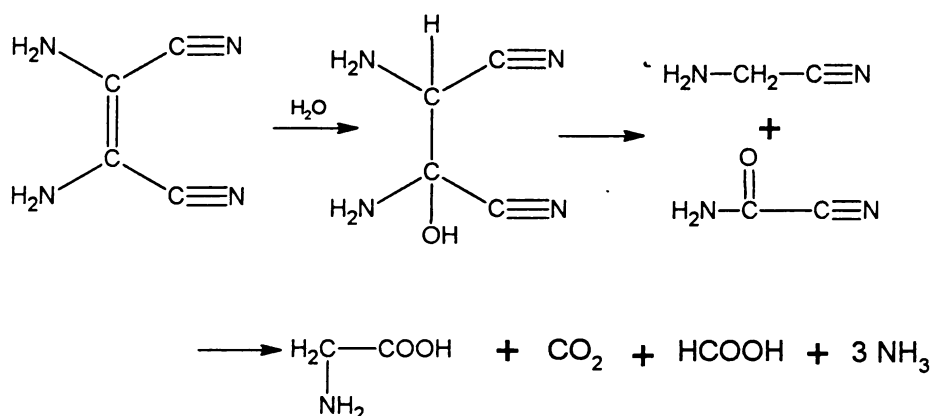


Ve více koncentrovaných roztocích při pH blížících se 9 dochází k polymerizačním reakcím. Rychlost určujícím krokem je patrně nukleofilní atak CN<sup>-</sup> na HCN. Vzniklý dimer (iminoacetonitril) se aduje na další molekulu HCN a vzniká tak trimer (aminomalononitril) a dále až tetramer (diaminomaleonitril-DAMN), což je jediný izolovatelný oligomer vzniklý ireverzibilně ve vodném roztoku 0.1-1M HCN<sup>42</sup>.



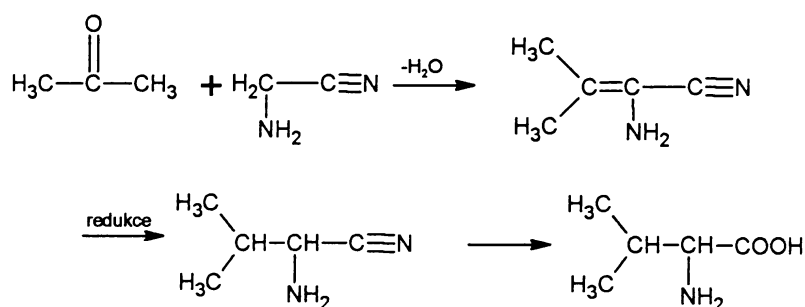
Hydrolyzou jak trimeru tak tetrameru vzniká glycin, ale v koncentrovanějších roztocích je důležitějším meziproduktem tetramer HCN. Vznik glycinu z tetrameru HCN reakcí s vodou vyjadřuje reakce :



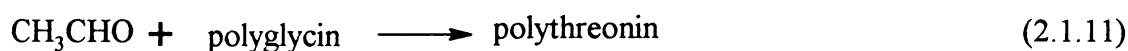
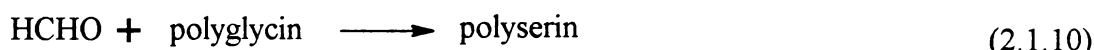


(2.1.8)

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:

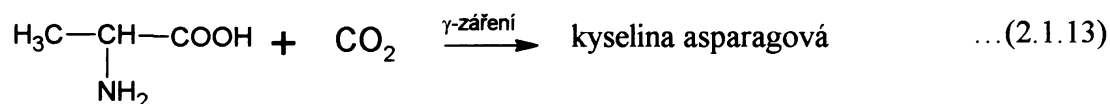


Ultrafialové záření katalyzuje reakci kdy je k polyglycinu, naadsorbovaném na bentonitu (zvláštní druh jílu), přidán alken<sup>40</sup>:



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  $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

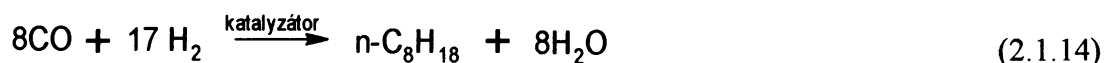
Účinkem ultrafialového záření nebo jiného vysoce energetického záření může ve vodných roztocích docházet ke konverzím mezi aminokyselinami například:



Miyakawa a Tamura<sup>32</sup> popsali syntézu aminokyselin i jiným mechanismem bez přispění HCN,  $\text{H}_2\text{CO}$  nebo  $\text{NH}_3$  a to, přidáním vody k amorfnímu filmu, vzniklému působením velmi teplého, hustého, silně ionizovaného plazmatu, ve směsi CO a  $\text{N}_2$ . Každý výboj působil energií 180 J na  $1 \text{ cm}^3$  plynné směsi po dobu 1 ms, přičemž při každém pokusu bylo použito 5000 výbojů. Amorfní CNO film měl velmi komplikovanou třidimenzionální strukturu obsahující nenasycené vazby a zachycené radikály<sup>43</sup>. Tyto druhy filmů velmi ochotně adsorbují vodu z atmosféry<sup>43</sup>, takže některé reakce nastávají ihned jakmile je film vystaven atmosférické vlhkosti<sup>32</sup>. Filmy získané polymerizací  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2$  nebo  $\text{CO-N}_2$  směsi byly nerozpustné ve vodě ani v ethanolu, což dokazuje že se jedná o amorfní látky s vysoce rozvětvenou strukturou. Nepatrný rozdíl v množství aminokyselin vzniklých ze směsi  $\text{CO-N}_2$  a  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2$  ukazuje, že vodíkové atomy významně nepřispívaly ke vzniku aminokyselin.

### 2.1.2.2 Syntéza jiných biologicky důležitých látek

Fisherovo-Tropschovou syntézou vznikají uhlovodíky z oxidu uhelnatého a vodíku například<sup>40</sup>:

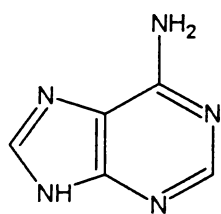


Jako katalyzátor se používají nejčastěji železo nebo nikl. Anders a jeho kolegové<sup>44</sup> ukázali, že touto reakcí se připraví řadu látek zejména množství alifatických a aromatických uhlovodíků a alkoholů. Pokud je výchozí směs tvořena oxidem uhlíčitým, vodíkem a amoniakem, vznikají touto reakcí aminokyseliny, puriny, pyrimidiny a velké množství jiných látek.

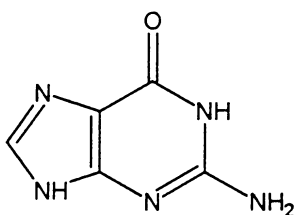
Reakční mechanismus není příliš jasný ale jelikož je hlavním produktem reakce  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$  kyanovodík, je pravděpodobné, že je reakční mechanismus podobný syntézám aminokyselin, purinu a pyrimidinu. Předpokládá se se, že stejný typ reakcí probíhá v mezihvězdných oblacích a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

#### 2.1.2.2.1 Syntéza purinů a chemie HCN

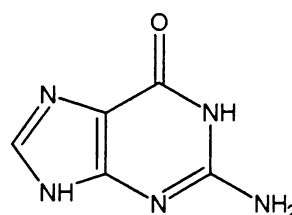
Nejdůležitější puriny jsou adenin a guanin, což jsou hlavní složky jak DNA tak i RNA. Hypoxantin je v malém množství přítomen v t-RNA



adenin



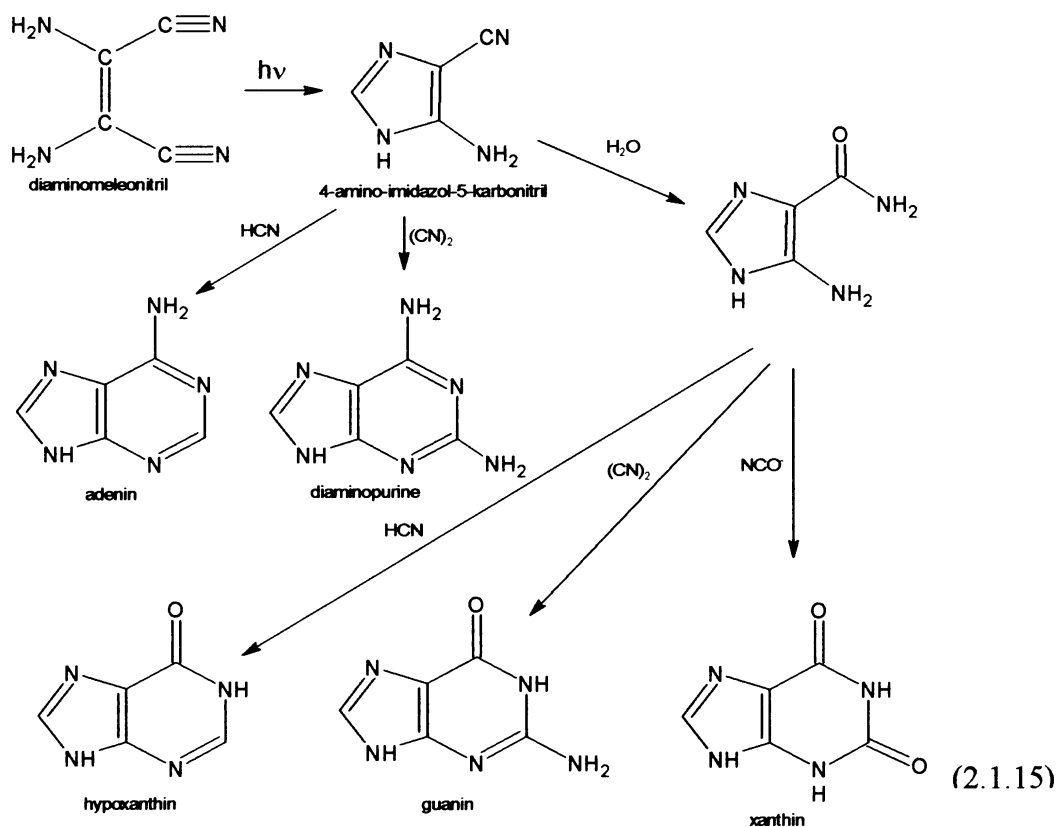
guanin



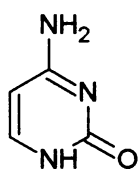
hypoxantin

Oró<sup>45</sup> v 60 letech syntetizoval adenin zahříváním roztoku kyanidu amonného (>1.0M) při 70°C po dobu několika dnů a poté hydrolyzoval 6 M HCl.

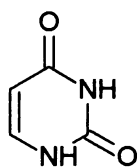
Ferris a Orgel<sup>46</sup> objasnili mechanismus Oróva experimentu objevili jeho fotochemickou alternativu. Jako výchozí látka slouží tetramer HCN, což je produkt jeho samokondenzační reakce viz reakce 2.15.



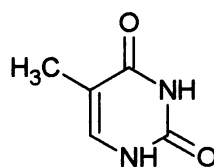
#### 2.1.2.2.2 Syntéza pyrimidinů



cytosin



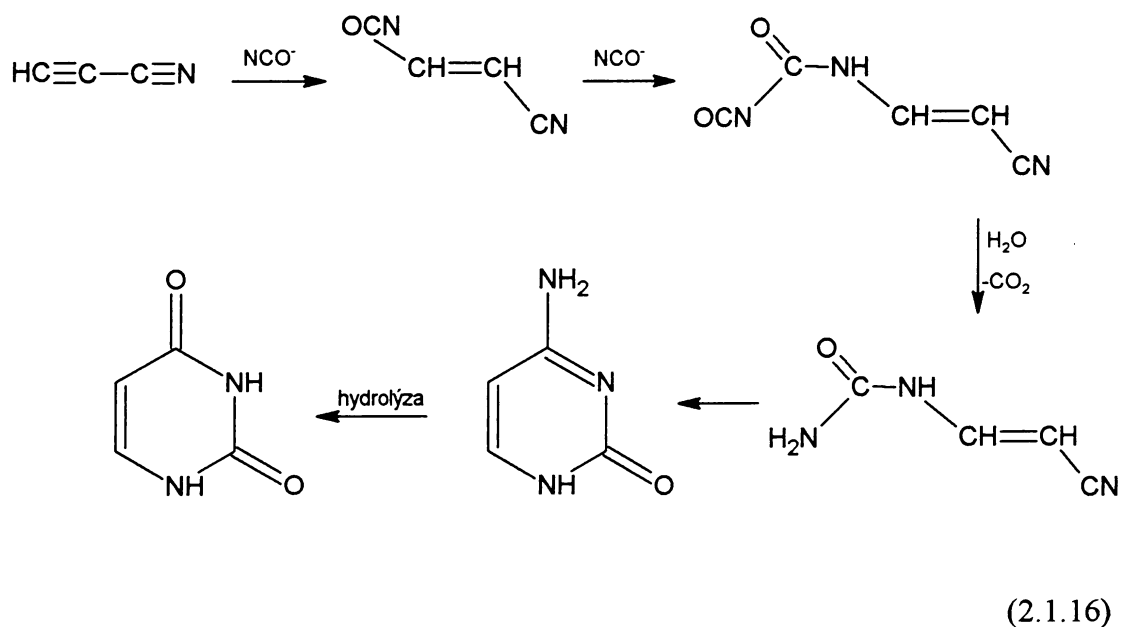
uracil



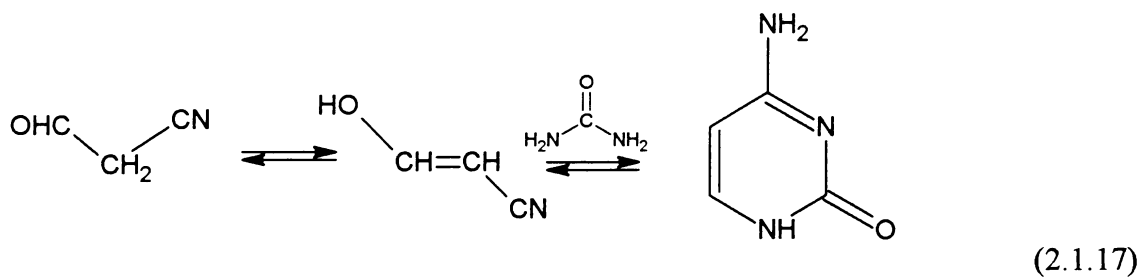
tymin

Jako výchozí látka pro syntézu pyrimidinů je považován kyanoacetylen<sup>40</sup>. 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 uracil<sup>47</sup>. Proto se také většina pokusů zaměřuje na syntézu cytosinu. ◦

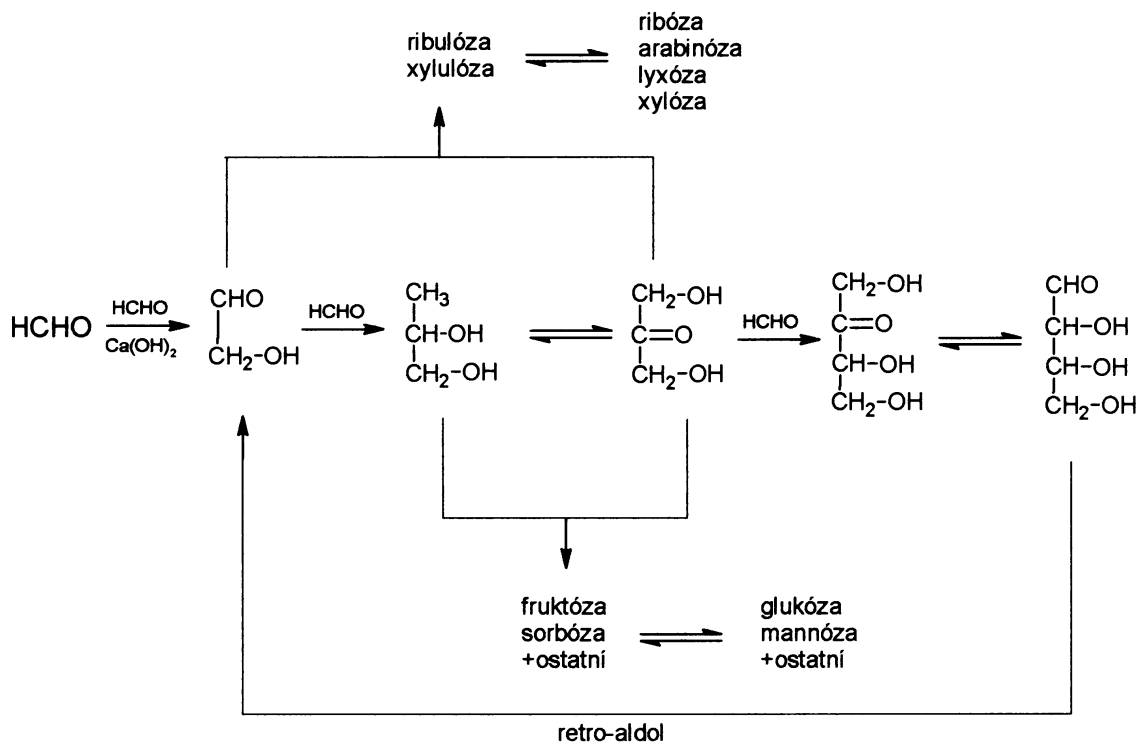


Jiný způsob syntézy pyrimidinů byl publikován Robertsonem a Millerem<sup>48</sup>. Reakcí kyanoacetaldehydu (vzniká hydratací kyanoacetyleny) s močovinou (což je velmi pravděpodobná prebiotická sloučenina vzniklá z kyanatanu<sup>49</sup>) vzniká cytosin.



### 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 Butlerow<sup>50</sup>, 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<sup>40,51</sup>. 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 látky<sup>52</sup>. Určení kvantitativně dominantního zdroje pro syntézu organických sloučenin je také silně závislé na složení tehdejší atmosféry Země. V tabulce 2.1.3<sup>33,40</sup> 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 <sup>2</sup> /rok)
Celkové sluneční záření	1090000
Ultrafialové záření	
<300 nm	14000
<250 nm	2360
<200nm	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 absorbují primitivní atmosférické komponenty jako oxid uhelnatý, oxid uhličitý, methan, voda a amoniak. Pokud by byly vytvořeny více komplexní molekuly, hodnota jejich absorpce 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 absorpce ve viditelné oblasti. Je pravděpodobné, že ultrafialové záření hrálo významnou roli v syntéze organických látek<sup>33</sup>. Většina fotochemických reakcí při těchto 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<sup>33,53</sup>. Proto se naskytuje otázka zda rychlost dekompozice látek v atmosféře byla větší nebo menší než rychlost transportu látek do oceánu. V současné atmosféře ultrafialové záření o vlnových délkách pod 300 nm nedosáhne povrch Země<sup>40</sup>. Záření o vlnových délkách pod 220 nm je absorbováno molekulami O<sub>2</sub> a molekuly O<sub>3</sub> 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<sup>-2</sup> rok<sup>-1</sup> z výbojů korónových<sup>40</sup>. 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. Autoři<sup>54</sup> 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<sup>-2</sup> rok<sup>-1</sup>. Poslední vědecké práce<sup>54</sup> 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 současným<sup>54</sup>. V tabulce 2.1.4<sup>54</sup> 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<sup>-1</sup>).

	Bleskové výboje	Korónové výboje
Miller a Urey <sup>56</sup> (1959)	2 x 10 <sup>19</sup>	6 x 10 <sup>19</sup>
Hill a spol. <sup>57</sup> (1980)	2 x 10 <sup>17</sup>	-
Chameides a Walker (1981)	2 x 10 <sup>18</sup>	-
Borucki a Chameides (1984)	1 x 10 <sup>18</sup>	-
Chyba a Sagan <sup>55</sup> (1991)	1 x 10 <sup>18</sup>	5 x 10 <sup>17</sup>



Na rozdíl od ultrafialového záření je elektrický výboj účinný při syntéze HCN ze směsi  $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ . 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<sup>33,40</sup> 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.<sup>51</sup>. 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 poskytoval<sup>53</sup> před  $4 \times 10^9$  lety  $12 \text{ J cm}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ , což je téměř čtyřnásobek jeho současné 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  $1 \text{ km}^3$  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  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  nebo vyšší a vzniklé produkty jsou okamžitě zchlazeny<sup>40</sup>. 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 hydrosféře<sup>51</sup>.

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

V roce 1992 provedli autoři<sup>55</sup> 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.

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

Autoři<sup>55,60</sup> 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 abiogeneze<sup>3</sup>. 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<sup>30,42,46,61-67</sup> 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 cukrů<sup>5</sup>. 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  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ <sup>68,69</sup>.

#### 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 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ) absorbuje sluneční světlo téměř výlučně při vlnových délkách pod 200 nm. Jen malá část (0,015 %)<sup>70</sup> 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<sup>66,71</sup>. Záření o delších vlnových délkách  $\lambda > 200\text{nm}$  používali při svých experimentech Sagan a Khare<sup>72</sup>. 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 Streckerově 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. Ponnampereuma prokázal, že kromě aminokyselin vzniká během ozařování ultrafialovými paprsky i ribóza a deoxyribóza<sup>73</sup>.

Pro syntézu organických látek byly použity i další energetické zdroje záření. Takahashi<sup>74</sup> a Utsumi<sup>75</sup> použili synchrotronové záření. Energie synchrotronového záření je spojitá 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 nejefektivnějších zdrojů pro syntézu organických látek<sup>74</sup>, ve směsi atmosférických plynů. Autoři si zvolili ozařovací směs slabě redukční, reprezentovanou CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. 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 uvažováno například sopečné teplo<sup>36,76</sup>, kdy bylo v produktech vzniklých zahříváním směsi NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O identifikováno několik aminokyselin. Jsou popsány experimenty, v nichž byl jako zdroj používán svazek elektronů, simulující radioaktivní záření zemské kůry<sup>77</sup>. Autoři ozařovali směs methanu, amoniaku, vodní páry a vodíku. Následná analýza potvrdila přítomnost adeninu. Kobayashi a kol.<sup>78</sup> pomocí svazku protonů o energiích 2.5-4.0 MeV a 40 MeV, heliových jader (65 MeV) a elektronů (400 MeV –1 GeV), tedy částic simulujících kosmické záření, připravili ve směsi CO, N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O celou řadu různých aminokyselin. Ukázali, že množství produktů je úměrné celkové energii, deponované v reakční směsi a je nezávislé na druhu použitých částic

Z hlediska našeho studia jsou zajímavé práce autorů Bar-Nuna a Shaviva<sup>79-81</sup>, 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 zjištěno<sup>82-84</sup>, 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 fokusu<sup>85</sup>. Kvantitativní zkoumání zahrnuje měření zeslabení laserového svazku a stupeň ionizace v ohniskové oblasti.

Jsou známy dva základní mechanismy vzniku a nárustu počtu elektronů<sup>85</sup>. První mechanismus zahrnuje absorpci 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  $\varepsilon_I$  ionizační potenciál, počet fotonů  $n$  musí přesáhnout celou část  $\varepsilon_I/h\nu + 1$ . 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. CO<sub>2</sub> laserem ( $h\nu = 0,1 \text{ eV}$ ) nutná současná absorpce více než 100 fotonů a to je velmi nepravděpodobné.

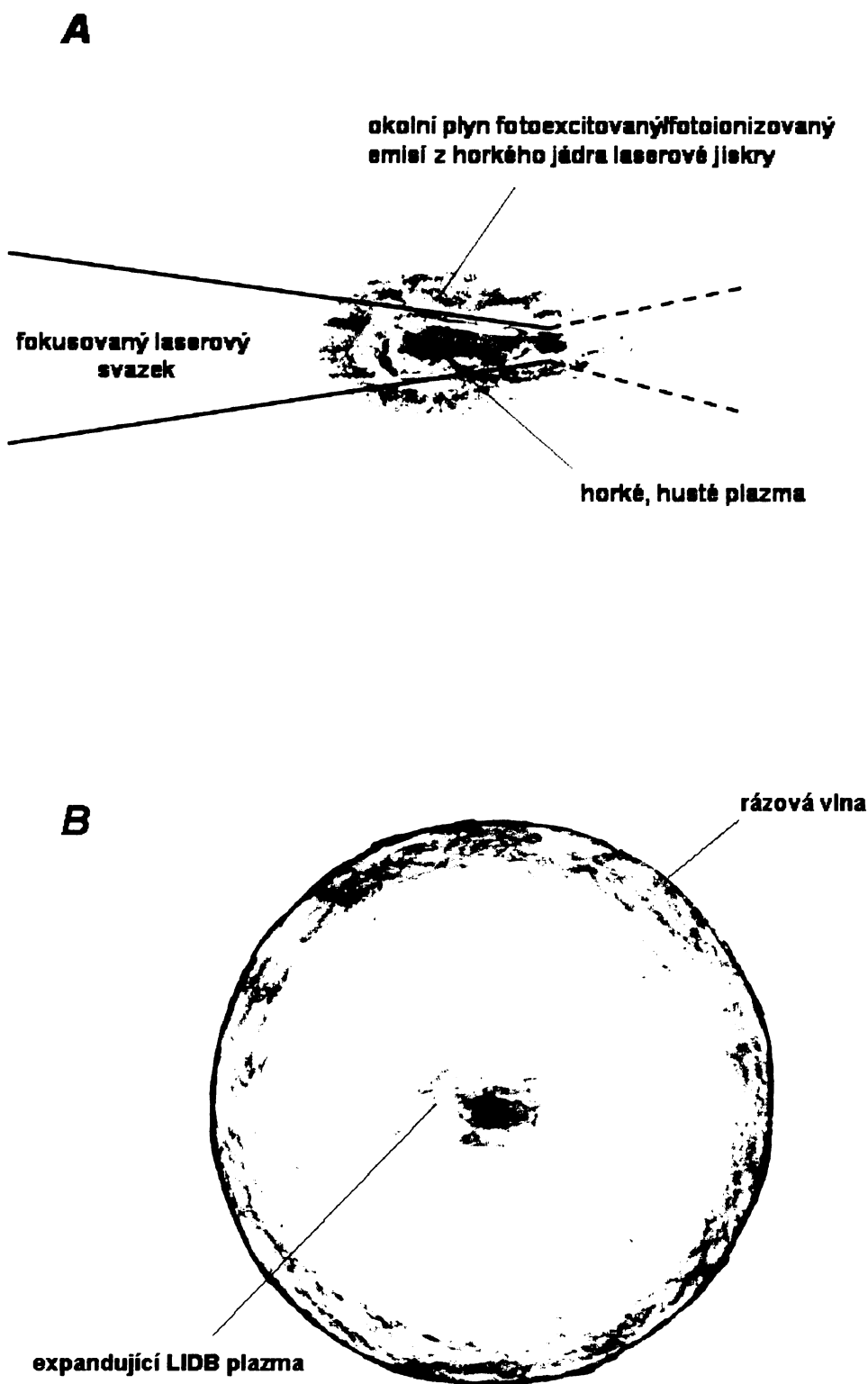
Jak LIDB tak i MPI vyžadují v homogenní plynné soustavě vysoké intenzity laseru, obvykle větší než  $10^8 \text{ W/cm}^2$ . Pro pevné látky stačí většinou pouze  $10^6 \text{ W/cm}^2$ .

## 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.



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

Tvorba oxidů dusíku (NO a NO<sub>2</sub>) ve vzduchu, jímž prochází bleskový kanál, byla úspěšně simulována laserovou jiskrou<sup>86,87</sup>. Dle Zeldoviče<sup>88</sup> vzniká NO ve vysoce přehřátém vzduchu následovně:



NO<sub>2</sub> se pak vytváří z NO reakcemi<sup>88</sup>:



Přestože byl tento, z hlediska chemie atmosféry velmi důležitý<sup>89</sup>, proces laboratorně studován převážně s využitím elektrických výbojů (viz práce v cit.<sup>86,87,89</sup>), studie s laserovou jiskrou<sup>86,872</sup> 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.<sup>86</sup>. 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 stinografie 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 Cooray<sup>87</sup> sledovali pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru produkci NO a NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub>, který byl roven 2,2. Poměr vyšší než jedna je v logice vzniku NO<sub>2</sub> z NO reakcemi (2.2.6) a (2.2.7). Zajímavé je, že se účinkem elektrických výbojů tvoří NO<sub>2</sub> jen 10 mol% z celkového množství NO a NO<sub>2</sub>. Poměr výtěžků NO a NO<sub>2</sub> s laserovou jiskrou je tedy výrazně nižší než při elektrickém výboji, i když celkový výtěžek NO<sub>x</sub> je v obou případech prakticky totožný. Proč tomu tak je, není zatím jasné. Hlavním cílem práce<sup>87</sup> 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 nestačil rozložit, rovnováha se zabrzdí (zamrzne) ve stavu typickém pro teploty  $\geq 3000$  K. K tomu dochází při expanzi LIDB plazmatu do chladného okolního plynu. Model expanze laserové jiskry užitý v práci<sup>87</sup> umožňuje vypočítat pro danou energii laserového pulzu objem vzduchu zahřátého na teplotu  $\geq 3000$  K. Hodnoty výtěžku NO<sub>x</sub> 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 Ronn<sup>90</sup> v různých karbonylech kovů excitaci výchozích látek a produktů UV-Vis zářením plazmatu vytvořeného fokusací TEA CO<sub>2</sub> laseru. Ke stanovení podílu fotochemických účinků UV záření LIDB plazmatu na celkových chemických změnách v okolním plynu byla využita<sup>91,92</sup> dvojitá kyveta, jejíž části byly od sebe odděleny MgF<sub>2</sub> okénkem propouštějícím UV záření. Tímto způsobem zjistili, že fotochemicky vzniká čtvrtina celkového množství C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, polovina C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a desetina HCN vytvořeného laserovou jiskrou ve směsi plynů bohaté na CH<sub>4</sub>.

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<sup>93,75</sup>. 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 přetlak<sup>74</sup>. 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 nabitě částice emitované horkým plazmatem jiskry. Rozsah vlivu nabitých částic plazmatu jiskry na okolní plyn je dán v první řadě tlakem tohoto plynu a elektronovou hustotou a teplotou LIDB plazmatu. Langsam a Ronn<sup>90</sup> 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<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> a SiF<sub>4</sub>) vyšetřovali Jeleckij, Klimov a

Legasov<sup>94</sup>; dospěli k závěru, že při dostatečně nízkých tlacích ( $p < 2,7$  kPa) je pozorovaný, poměrně účinný rozklad  $\text{SF}_6$  a  $\text{NF}_3$  způsoben hlavně reaktivním záchytem volných elektronů z LIDB plazmatu.  $\text{SiF}_4$  se za daných podmínek rozkládal velmi neochotně. Autoři<sup>94</sup> to vysvětlují tím, že reaktivní elektronový záchyt na  $\text{SiF}_4$  nabývá nezanedbatelných hodnot účinných průřezů jen v úzkém rozsahu kinetických energií elektronů.

### 2.2.3 Chemické projevy laserových jisker

Již v roce 1966 bylo prokázáno<sup>95</sup>, 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 rozkladných a ionizačních procesů ( $\text{C}$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{O}^+$ ). Ovšem i v jednouhlíkových molekulárních plynech došlo k tvorbě  $\text{C}_2$ . To svědčilo o otevření reakčních cest vedoucích ke vzniku víceuhlíkových molekul. Pomocí hmotnostní spektrometrie a plynové chromatografie byly v  $\text{CCl}_4$  a  $\text{CHCl}_3$  vystavených účinkům laserových jisker skutečně identifikovány molekuly tetrachlorethenu, hexachlorethanu, hexachlorbenzenu a oktachlornaftalenu.

Přestože výzkum chemických projevů laserových jisker byl zahájen ozařováním organických molekul<sup>95</sup>, pokračoval od poloviny sedmdesátých let hlavně s anorganickými plyny. Touto problematikou se soustavně zabýval Ronn se spolupracovníky<sup>90,96-99</sup>. Využívali výkonového pulzního  $\text{CO}_2$  laseru, generujícího intenzivní IČ záření (pokud není uvedeno jinak, byl laser naladěn na  $10,6 \mu\text{m}$ ) v pulzech délek  $\sim 100$  ns nesoucích energii  $\sim 1$  J. Praktickým cílem těchto experimentů byla příprava malých pevných částic síry<sup>96</sup> a různých kovů (Fe, Mo, Cr) působením laserové jiskry na sulfid karbonylu<sup>96,97</sup>, fluorid sírový ve směsi s molekulárním vodíkem<sup>98</sup> a na karbonyly uvedených kovů<sup>90</sup>. Ronn a Earl<sup>99</sup> stimulovali LIDB reakci



Z ozářené směsi se vyloučily jemné částice  $\text{UF}_5$ .

K renesanci zájmu o LIDB metodu syntézy malých pevných částic došlo s rozvojem výzkumu pevných nanočástic a nanočásticových materiálů. Majima se spolupracovníky<sup>100</sup>

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  $\text{CO}_2$  laserem indukovaným rozkladem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  fotosensibilizovaným  $\text{SF}_6$ , kterým se autoři zabývali dříve, několik podstatných výhod. Především není třeba vytvářet homogenní směs  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a  $\text{SF}_6$ , která je nestabilní už při laboratorní teplotě. Laserová jiskra poskytuje železo rozkladem čistého  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , což vylučuje kontaminaci vytvořených nanočástic železa nežádoucím  $\text{FeF}_2$ . 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 částic 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 částic na nich v takové míře, kterou musíme uvažovat vždy při ozařování silně absorbujícího reagujícího plynu (např. zmíněný  $\text{SF}_6$ ) v kyvetě. Tento výčet umožňuje na konkrétním případě demonstrovat hlavní výhody LIDB chemie ve srovnání s příslušnými postupy konvenční laserové chemie.

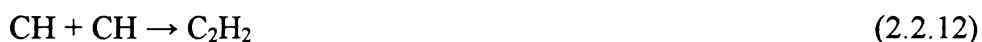
Prokázalo se<sup>96,972</sup>, že v jednoduché, účinkům LIDB plazmatu vystavené reakční soustavě, jakou je například plynný COS v kontaktu s produkty svého rozkladu, tj. oxidem uhelnatým a pevnými částicemi síry, se přednostně štěpí nejslabší vazba uhlík-síra za vzniku termodynamicky stálých produktů. 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 Naito<sup>101</sup> indukovali pulzním  $\text{CO}_2$  laserem jiskru v  $\text{CO}_2$  a směsi CO s  $\text{O}_2$ , s cílem zjistit vliv LIDB na reakci



Blazejowski a Lampe<sup>102</sup> použili stejný laser k realizaci jiskry ve směsi  $\text{H}_2$  s  $\text{D}_2$ , 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 práci<sup>96</sup> byla kromě zmíněných anorganických sloučenin studována i jedna organokovová. Šlo o ferrocen,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , rozkládající se působením laserové jiskry za vzniku depozitu železa. V práci<sup>103</sup>, 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  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Vzhledem k tomu, že v průřezovém spektru  $\text{CH}_4$  dominují radikály  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}$  a  $\text{H}$ , předpokládá se tento mechanismus tvorby acetylénu:



Při ozáření halogenderivátů methanu se ukázalo, že molekulární fragmenty jako  $\text{CF}_2$  a  $\text{CF}_3$  se ve spektrech projevují v závislosti na rostoucím počtu atomů halogenu v molekule, přičemž intensity linií přiřazených halogenovým atomům rostou, zatímco intenzita  $\text{CH}$  a  $\text{H}$  klesá. LIDB plazmatem působili na pět dalších nasycených uhlovodíků (ethan, propan, butan, isopentan a cyklohexan) Kojima a Naito<sup>101</sup>.  $\text{CH}_4$  zreagoval, obdobně jako v práci<sup>103</sup>, hlavně na  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Autoři<sup>101</sup> konstatovali, že tím se LIDB iniciace liší od radiolýzy, fotolýzy a působení některých elektrických výbojů. Ty totiž produkují jako hlavní produkt  $\text{C}_2\text{H}_6$ .  $\text{C}_2\text{H}_2$  dominuje produktům přeměny  $\text{CH}_4$  v rázové trubici. Vysoký výtěžek  $\text{C}_2\text{H}_2$  tedy dostáváme při náhlém ochlazení energetizovaného  $\text{CH}_4$ , což je pro laserovou jiskru, rychle expandující do okolního chladného plynu, dobře splněno.

Dosud nejsystematičtější studium LIDB rozkladu uhlovodíků realizovali Quinn, Sabet a Alyassini<sup>104</sup>. V závislosti na energii laserového pulzu, vlnové délce pulzního  $\text{CO}_2$  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. Autoři<sup>104</sup> odvozují, že se jedná o typické projevy

LIDB. Spektra slabé a silné emise jsou velmi podobná; odpovědny jsou za ně radikály  $C_2$  a  $CH$ . Všechny tři alifatické uhlovodíky poskytují v obou ozařovacích režimech jako hlavní produkty  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  a  $H_2$ . V režimu slabé emise jich ovšem vznikají pouze stopová množství. V benzenu vyprodukovala laserová jiskra  $C_2H_2$ ,  $H_2$  a pevné uhlíkové částice.

Quinn a spol.<sup>104</sup> 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 práce<sup>105</sup> bylo spektroskopické studium emise plazmatu produkovaného v  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CF_4$  a  $CH_3COCF_3$  fokusovaným zářením TEA  $CO_2$  laseru naladěného na čarách rezonujících s IČ aktivními módy příslušných molekul. Výhodou užití takového přístupu může být, že pro absorbující molekuly leží práh LIDB většinou na výrazně nižších energiích než pro neabsorbující plyn. Se stejným laserem tak lze generovat větší objem plazmatu.

Ouchi a Sakuragi<sup>106</sup> 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 Takeuchi<sup>107</sup> iniciovali ve směsi benzenu a chloridu boritého laserovou jiskrou, jejíž pomocí připravili částice o charakteristických rozměrech několika desítek nanometrů, složené z  $B_4C$  a grafitu. Fu a spol.<sup>108</sup> připravili ultrajemné částice  $SiC$  působením laserové jiskry ve směsi  $CH_4-SiH_4-H_2/Ar$ . Značná pozornost<sup>109</sup> je věnována studiu působení laserových jisker při zážehu palivových směsí, především methanových.

### 2.3 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce

Silný impuls současnému 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 Guillory<sup>110</sup>. 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 článku<sup>111</sup>. Následné chemické studie byly věnovány hlavně produkci organických sloučenin<sup>91,92,112</sup> nutných pro vznik života a oxidů dusíku<sup>86,87</sup> (NO a NO<sub>2</sub>, 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 ~ 1÷10 ns a energie ~ 100 mJ. Nízká energie pulzů je kompenzována vysokou opakovací frekvencí - typicky 10 Hz. Většinou<sup>86,91,92,112</sup> pracoval neodymový laser na fundamentální frekvenci ( $\lambda = 1064$  nm). Pouze jedna práce<sup>87</sup> 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 N<sub>2</sub> s příměsí CH<sub>4</sub>. Raná atmosféra Titanu byla ovšem směsí NH<sub>3</sub> a CH<sub>4</sub>. McKay a spol.<sup>112</sup> simulovali pomocí laserových jisker dopad velmi rychlého meteoritu do této atmosféry, s cílem zjistit, zda by takové dopady mohly účinně přeměňovat NH<sub>3</sub> rané atmosféry na N<sub>2</sub> a z CH<sub>4</sub> vytvářet další organické sloučeniny. Pomocí plynové chromatografie a IČ spektrofotometrie stanovili, že ve směsi NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> vzniká působením LIDB plazmatu N<sub>2</sub> s poměrně vysokým výtěžkem  $1,2 \times 10^{17}$  molekul/J. To prokazuje, že vysokorychlostní dopady meteoritů do rané atmosféry Titanu mohly úplně konvertovat NH<sub>3</sub> na N<sub>2</sub>, což se dříve přičítalo pouze účinkům slunečního UV záření. Výtěžek srovnatelný s N<sub>2</sub> byl stanoven rovněž pro HCN a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Jen o něco málo nižší hodnoty byly nalezeny pro uhlovodíky C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a CH<sub>3</sub>C≡CH. S nejvyšším výtěžkem,  $2,1 \times 10^{18}$  molekul/J, se vytvářel H<sub>2</sub>. Molární zlomek NH<sub>3</sub> měnili od 0,05 do 1,0; výše uvedené výtěžky se vztahují ke směsi NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> s molárním zlomkem NH<sub>3</sub> rovným 0,5. Vysokoteplotní rovnovážný model vystihuje naměřené hodnoty výtěžků N<sub>2</sub> a jejich závislost na molárním zlomku NH<sub>3</sub> 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 závislosti jsou ovšem místy dobře patrné. Pro další produkty není shoda již tak dobrá. Autoři<sup>112</sup> 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 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> byl proveden s cílem<sup>91</sup> odhadnout účinnost tvorby HCN, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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 2.3.1<sup>91</sup>

Tab. 2.3.1: Množství produktů vzniklých působením elektrického výboje, laserem indukované plazmy a UV záření ve směsi CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>.

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

\*množství uvedeno v počtu molekul na 1 J, 10<sup>16</sup> molekul/J = 16,6 nanomolů/J

Výtěžky HCN a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 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 práci<sup>112</sup>, to autoři<sup>91</sup> připisují významnému podílu UV fotochemických reakcí na tvorbě těchto produktů.

McKay a Borucki<sup>92</sup> 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  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ), 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  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{N}_2$ . Kdy a jak mohlo k něčemu takovému v průběhu historického vývoje zemské atmosféry dojít? Pomocí laserové jiskry ve směsi  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  bylo prokázáno<sup>113</sup>, že pokles molárního zlomku  $\text{CO}_2$  ve směsi vede k dramatické redukci výtěžku NO. Pokles parciálního tlaku  $\text{CO}_2$  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 hodnot<sup>114</sup>.

#### 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  $\nu$  je frekvence emitujícího kvanta.

Mimo spontánní emise může docházet v plazmatu také k absorpci záření nebo k indukované emisí světelných kvant. Dále může být emitováno v plazmatu spojitě záření při přechodech elektronů ze spojitě 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 stavy částice  $i$  je možné napsat vztah<sup>115</sup>:

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

kde  $I_{21}$  je intenzita spektrální linie přechodu,  $A_{i21}$  je pravděpodobnost spontánní emise světelného kvanta (Einsteinův koeficient) o frekvenci  $\nu_{21}$  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 podmínku lokální termodynamické rovnováhy (LTE)<sup>116</sup>. Pokud je splněna tato podmínka tak koncentrace částic 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 aproximuje teplotu neutrálního plynu v plazmatu<sup>114</sup>. Vibrační teplota bývá obvykle vyšší než teplota neutrálního plynu a nižší než teplota elektronová<sup>114</sup>. 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 LIFBASE<sup>117</sup>, ve kterém bylo možné simulovat spektra CN radikálu. Tímto programem nebylo možno simulovat spektra C<sub>2</sub> radikálu, jelikož tento radikál není obsažen v jeho databázi.

### 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  $I_{\nu',\nu''}$  uvedeného systému můžeme napsat<sup>114</sup>:

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

kde  $\nu$  je vlnčet vibračního pásu,  $C$  je konstanta,  $p(\nu',\nu'')$  pravděpodobnost příslušného elektronicko-vibračního přechodu,  $\nu'$ ,  $\nu''$  jsou vibrační kvantová čísla,  $\exp[-E_{\nu'}/kT]$  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 stanoveno rotační kvantové číslo  $J_h$ , které tvoří okraj pásu a počet čar  $\Delta J$ , jež závisí na šířce pásma přenosu spektrometru. Jelikož intenzita rotačních linií u CN i C<sub>2</sub> radikálu v pásu klesá směrem k menším vlnovým délkám je hlava pásu tvořená P větvi<sup>118,119,120</sup>. V hlavě pásu jsou rotační linie P větve tvořeny u C<sub>2</sub> triplety, u CN dublety. Tyto linie jsou však velice blízko sebe, můžeme pro ně psát vztahy jako pro singlety<sup>118</sup>. Pro vlnčet linií P větve můžeme potom psát<sup>114,118</sup>:

$$\nu = \nu_0 + (B_{\nu'} + B_{\nu''})J - (B_{\nu'} - B_{\nu''})J^2 \quad (2.4.4)$$

kde  $\nu_0$  je vibrační střed pásu, jehož rotační struktura je popsána rotačními konstantami  $B$  dolního a horního rotačního stavu  $B_{\nu'}$ ,  $B_{\nu''}$  a kvantovým číslem  $J$ . Pro singletní rotační linie P větve vibračního pásu dostaneme:

$$I_p = C \cdot i \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT} B_{\nu'} J(J-1)\right] \quad (2.4.5)$$

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  $\nu$ . 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:

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

kde  $\nu_h$  je vlnčet středu pásu, za intenzitní faktor  $i$  pro tuto linii bylo zde možné dosadit  $i = J_h$ <sup>121</sup>. 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  $\Delta J$  přispívajících k výsledné snímané intenzitě. Pro  $\Delta J$  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:

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

Zuvedeného 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%<sup>114,130</sup>.

Konstanty použité pro výpočet vibrační teploty pro základní pás  $C_2$  a CN radikálu jsou uvedeny v tabulce 2.4.1a 2.4.2<sup>115,122</sup>.

Tab.2.4.1: Konstanty užitě pro stanovení vibrační teploty ze spekter dvojjatomových radikálů.

		Vlnová délka hlavy pásu $\lambda_h$ [nm]	$v'-v''$	$p(v',v'')$	$B_{v'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$J_h$	$E_{v'}$ [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 užitě pro výpočet vibrační a rotační energie dvojjatomových radikálů.

stav	CN		$C_2$	
	$B^2\Sigma$	$X^2\Sigma$	$D^3P_g^-$	$A^3P_u$
$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	2161,458	2068,679	1788,22	1641,35
$\omega_e x_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	18,219	13,11735	16,44	11,67
$\omega_e y_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0,486	0,006543	-0,5067	
$B_e$	1,96891	1,899775	1,7527	1,6326
$\alpha_e$	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.

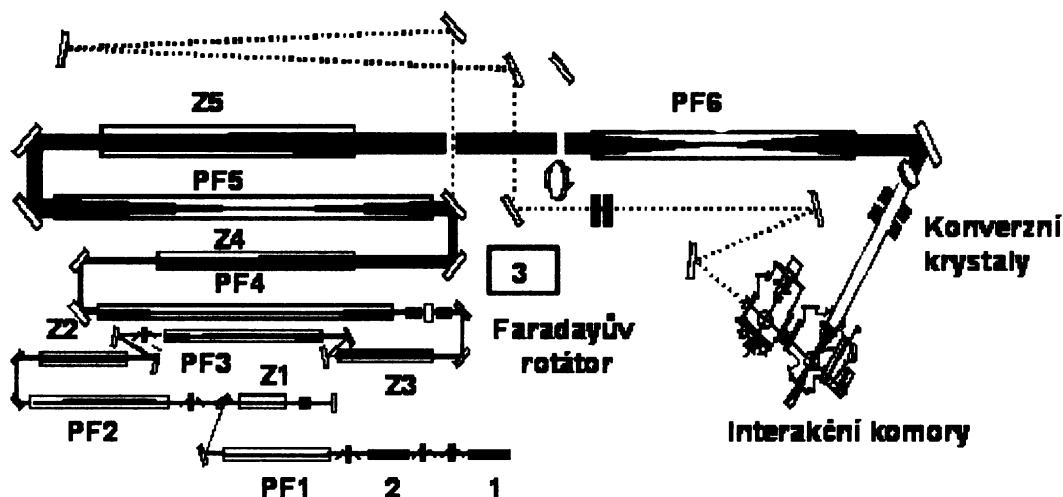
Tab.3.1.1: Seznam použitých plynů a chemikálií.

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 Přístrojové 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- řídicí 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

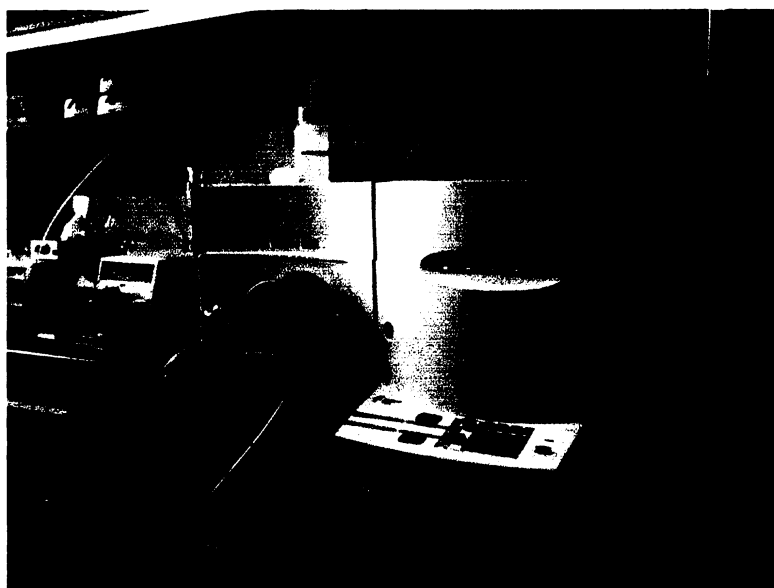
hladinami jemné struktury  ${}^2P_{1/2}$  a  ${}^2P_{3/2}$  základní konfigurace  $5s^25p^5$  neutrálního atomu jódu. Více viz citace 123.

### 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 kvadrupólový a průletový analyzátor. Jeho předností oproti prvnímu systému je vyšší citlivost a možnost měření přesných hmot. K dispozici 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

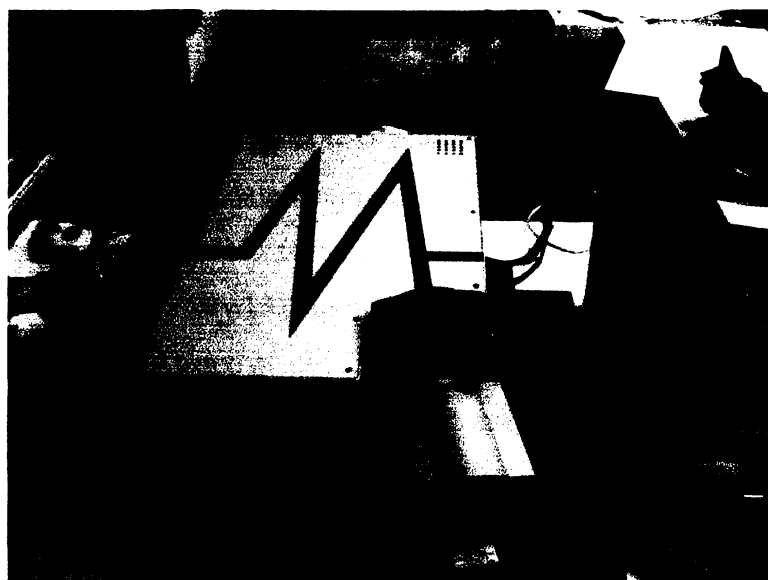
Pro separaci reakčních produktů byla použita chromatografická kolona Adsorbosphere HS (250 x 4.6 mm, velikost částic 5  $\mu\text{m}$ ) obsahující silikagel s chemicky vázanými oktadecylovými řetězci (Alltech Associates, Deerfield, IL, USA). S využitím této kolony byla vypracována chromatografická metoda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

### 3.2.3 Emisní spektroskopie

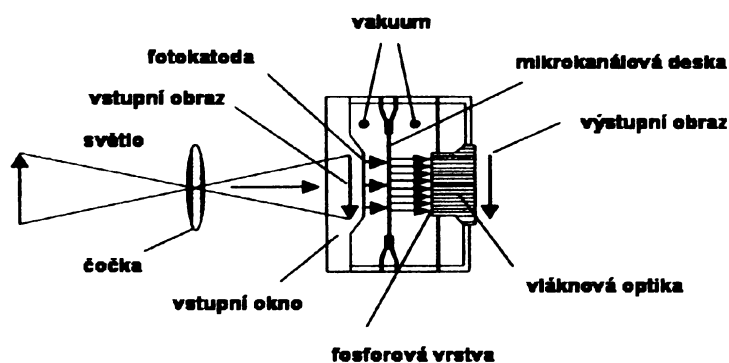
Pro optickou diagnostiku vznikajícího plazmatu byly použity dva různé UV-Vis spektrometry. Z počátku šlo o mnohokanálový optický analyzátor OVA-284-V2.0 (ZWG-Berlín, Německo). Později byl zakoupen moderní zobrazovací spektrometr MS257 (Oriel, USA) s ICCD detektorem (Intensified charge coupled detector) 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.



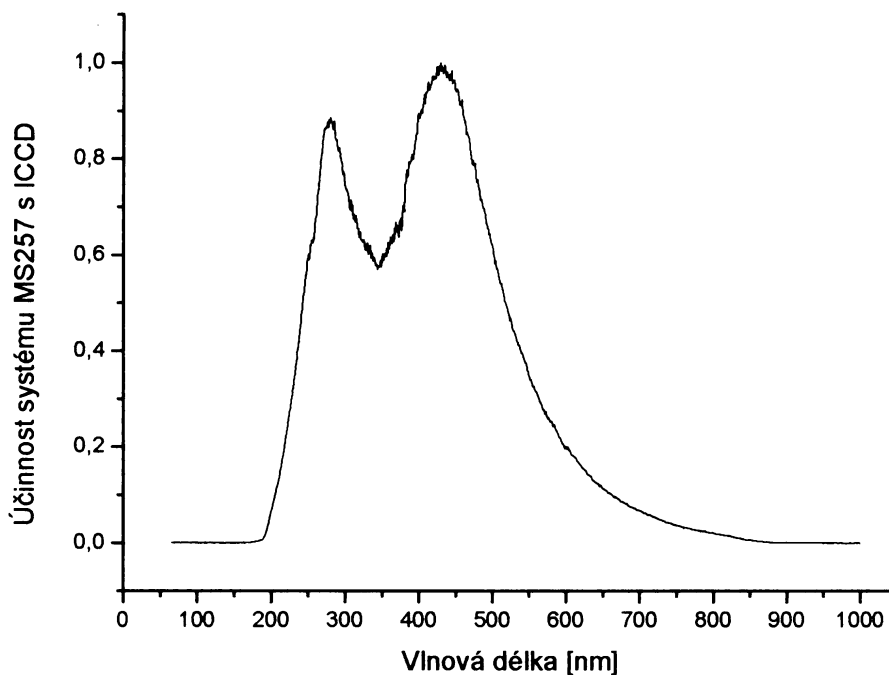
Obr. 3.2.5: Schéma obrazového zesilovače ICCD detektoru.

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 štěrbinu, 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  $\mu\text{m}$ , 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 přeměňuje 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).

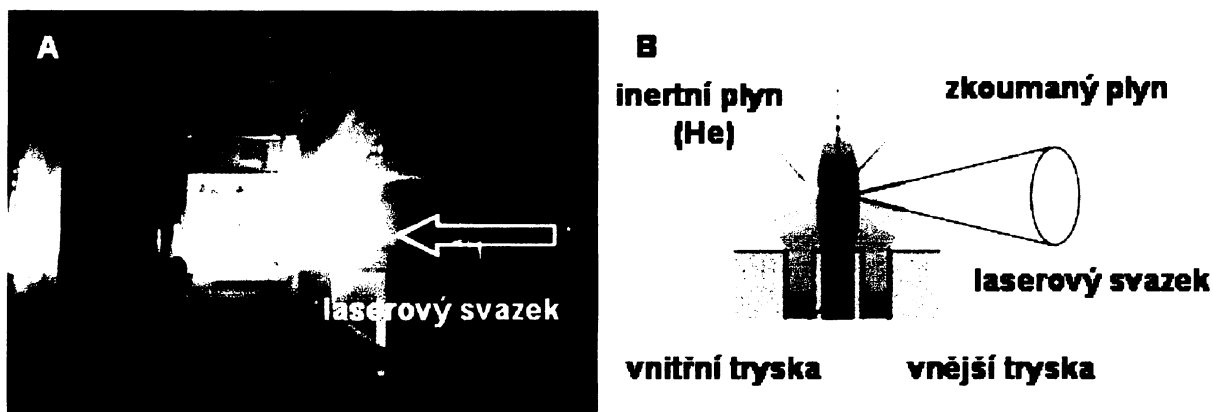


**Obr. 3.2.6:** Spektrální účinnost systému spektrofotometru s ICCD detektorem stanovená pomocí absolutně kalibrovaných spektrálních lamp.

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 měřicí spektrální interval.

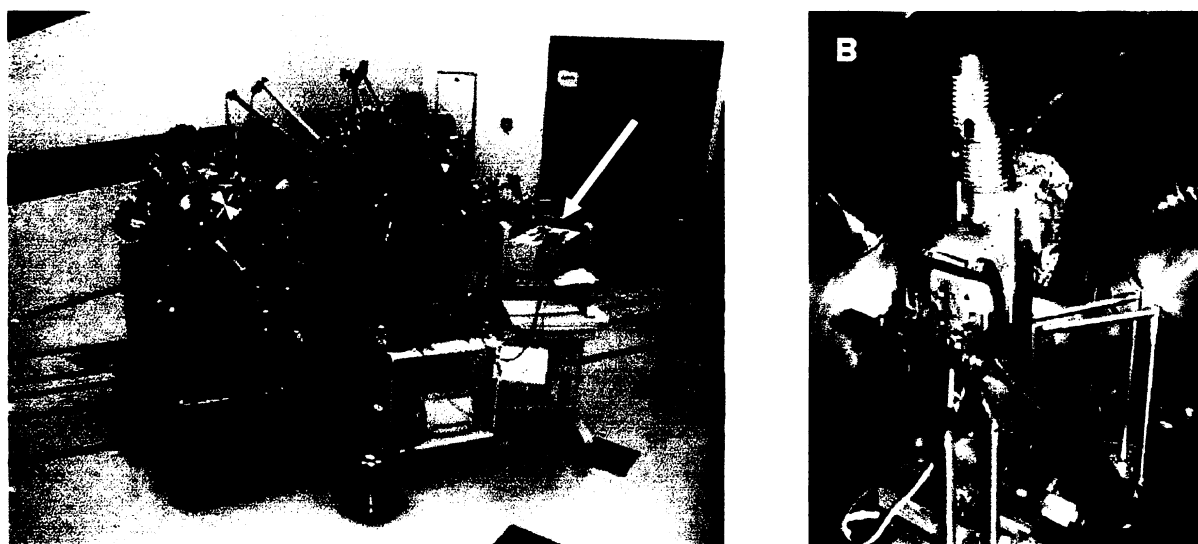
### 3.2.3.3 Pulzní tryska

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<sup>124,125</sup>. Je složena ze dvou koaxiálních tryskek viz obr. 3.2.7, 3.2.8. Oblak plynu je vytvořen pulzním vstříknutím natlakovaného 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  $\text{cm}^{-1}$ . Pro spektrální rozsah 500-2000 $\text{cm}^{-1}$  byl použit HgCdTe detektor a pro oblast 2000-7000  $\text{cm}^{-1}$  InSb polovodičový detektor. Přehledová spektra byla snímána v rozsahu 2000-7000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 0,1  $\text{cm}^{-1}$ . Detailní vysoce rozlišená spektra byla měřena s neapodizovaným rozlišením 0,0035  $\text{cm}^{-1}$ . 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 (obvyčně 666 Pa).

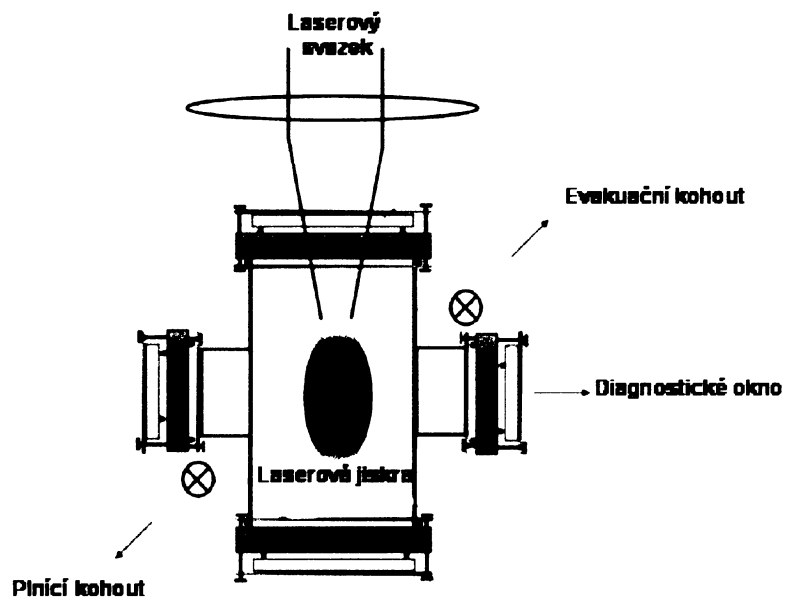


Obr.3.2.9: Vysoce rozlišující infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Bruker IFS 120.

### 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 zhotoveno 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 květy

Před každým experimentem byla květa pečlivě vyčištěna. Nutnou podmínkou mých experimentů bylo maximálně eliminovat jakékoliv znečištění vnitřku květy 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 květy byly nejdříve důkladně opláchnuty proudem deionizované vody a poté byla květa (bez kovových a plastových částí) ohřata ve sklářské peci na 450°C přes na 10-12 hodin.. Před experimentem byla květa 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 květy.

Všechny ostatní komponenty, jako je skleněná aparatura určená k vyčerpávání květy, 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 nalévání a vysávání vody z květy, byly před každým experimentem použity nové .

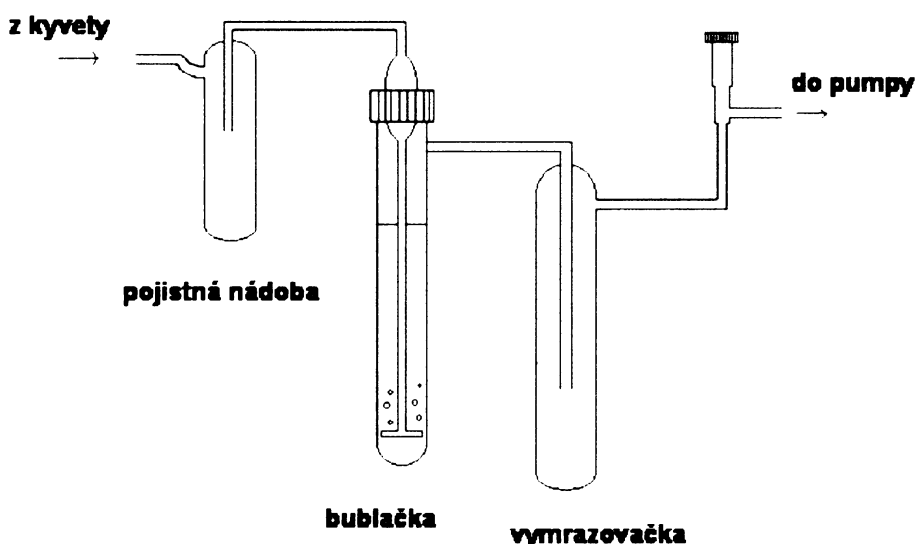
### 3.3.1.2 Plnění květy

Na míchání směsí 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 evakuované květi a květa byla napuštěna plynou směsí na atmosférický tlak. Následně byl vyšroubován jeden z plnicích kohoutů a za proudu plyné směsi bylo na dno květy nalito 20 ml deionizované vody. Na závěr byla květa 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, vyublán 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 kapalně vzorky byly zataveny do skleněných ampulí a zamrazeny.



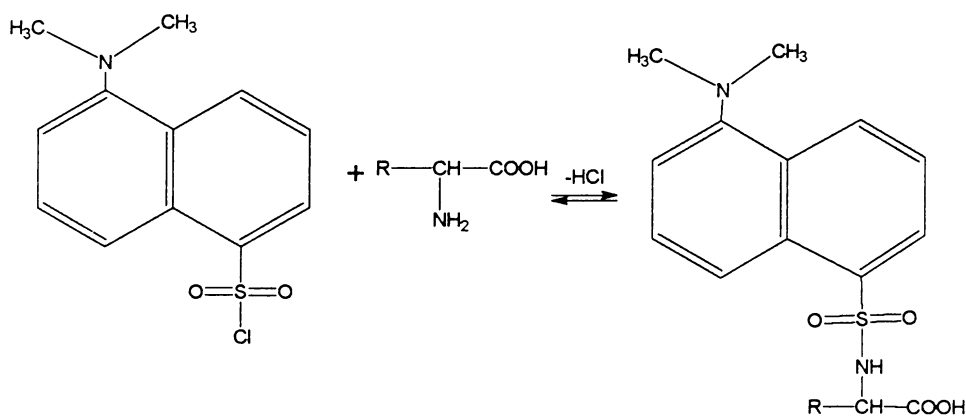
Obr.3.3.2: Schéma aparatury pro zpracování obsahu kyvety po ozařování.

### 3.3.3 Chemická analýza vzorků

Analyzované vzorky byly zakoncentrovány lyofilizací (vysušení ve zmrzlém stavu) na objem 2 ml. Část vzorku (5  $\mu$ l) byla přímo analyzována hmotnostním spektrometrem Q-Tof micro. Ke zbytku vzorku bylo přidáno 500  $\mu$ l 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  $\mu$ l vody a 100  $\mu$ l acetonitrilu a podroben derivatizaci dansylchloridem (viz 3.3.3.1). Přidané množství dansylchloridu odpovídalo

$1 \times 10^{-5}$  mol. Reálné vzorky byly dávkovány v množství 10  $\mu$ l.

Samotné volné aminokyseliny lze stanovit obtížně, nejčastěji se stanovují po jejich derivatizaci, tedy reakci s vhodně zvolenou látkou, která změní její vlastosti 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.



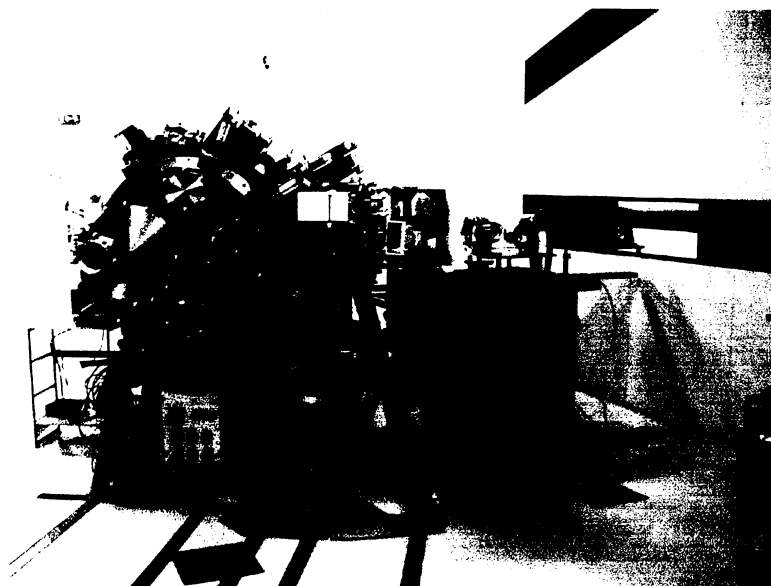
### 3.3.3.1 Derivatizační postup

Pro standardní vzorky byl zvolen následující derivatizační postup<sup>130</sup>.  $1 \times 10^{-4}$  molu aminokyseliny bylo rozpuštěno ve 100  $\mu$ l vody a 100  $\mu$ l acetonitrilu,  $1 \times 10^{-4}$  molu dansyl chloridu bylo rozpuštěno ve 300  $\mu$ l acetonu. Do vialky bylo naváženo 0,1g 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 hydrogensíranem draselným a vzniklý sulfonamidový dansylderivát byl třikrát extrahován 0,5 ml dichlormethanu. Pro důkladné odstranění všech solí z organické fáze byl roztok ještě

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

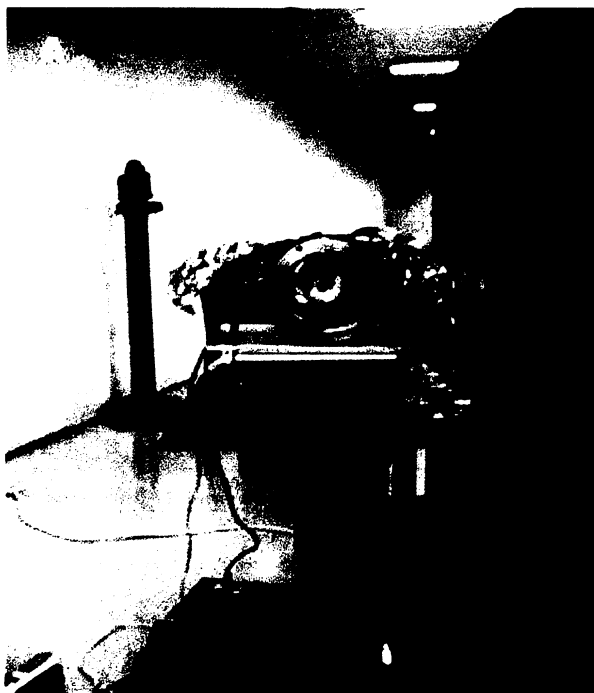
Po naplnění pracovní kyvety (viz část 3.2.4.2) byla kyveta převezena na PALS. Laserové pulzy o energiích větších než 200 J byly z laserového systému odebírány za pátým zesilovačem. Kyveta pak byla umístěna v interakční hale před interakčními komorami; viz obr. 3.3.3.



**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.

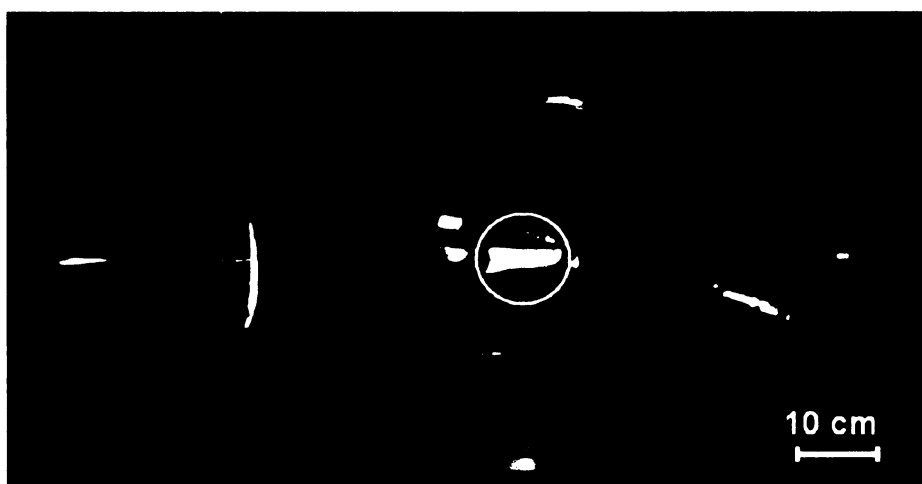
Ve většině experimentů byla celá kyveta vytápěna topným pásmem vyhřívajícím kyvetu na 50°C. Při zahřívání kyvety docházelo k zamlžení vstupních oken, proto byla okna v průběhu experimentu zahřívána horkovzdušným vysoušečem.

Emisní záření bylo sbíráno ve směru kolmém na laserový svazek. 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 štěrba 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.

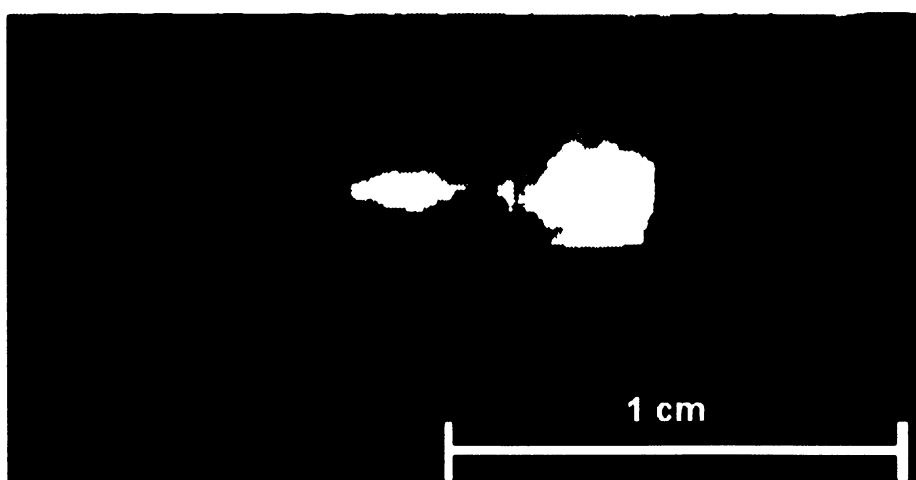
## 4. Výsledky a diskuse

### 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 vyprodukovat 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  $\text{CO}_2$  laserem ( $\lambda = 10,6\mu\text{m}$ , energie v pulzu  $\leq 3$ J, délka pulzu 100 ns)<sup>131</sup>.

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  $\sim 100$  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 podmínku umožní naplnit pulzy s velkým energetickým obsahem  $\sim 100$  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.

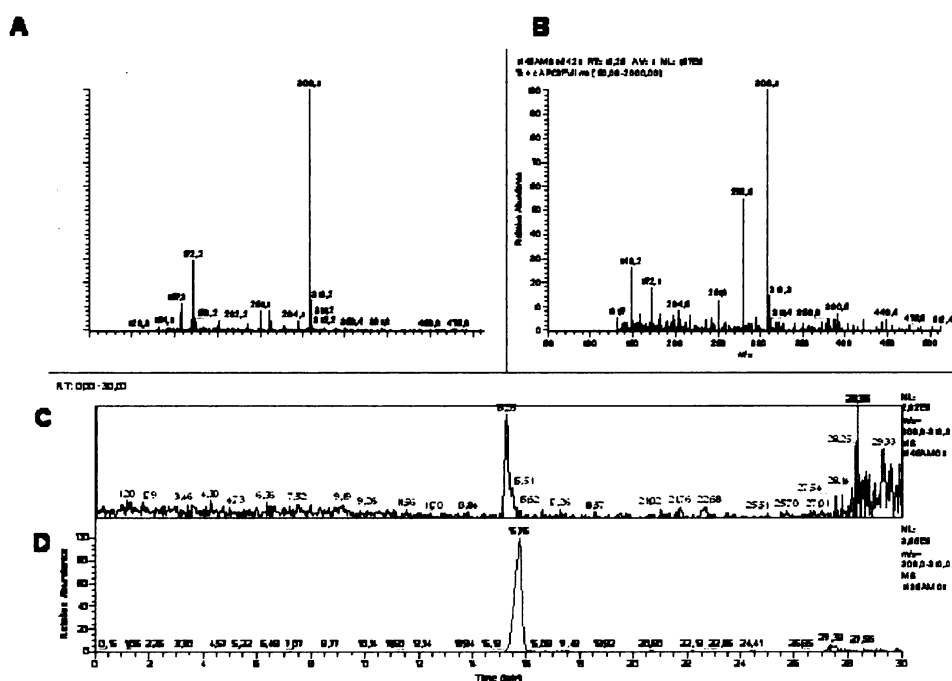
## 4.2 Chemická analýza stálých produktů

Byla vypracována metoda stanovení aminokyselin pomocí HPLC/MS. Metoda byla optimalizována pro následujících pět aminokyselin: glycin, 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.

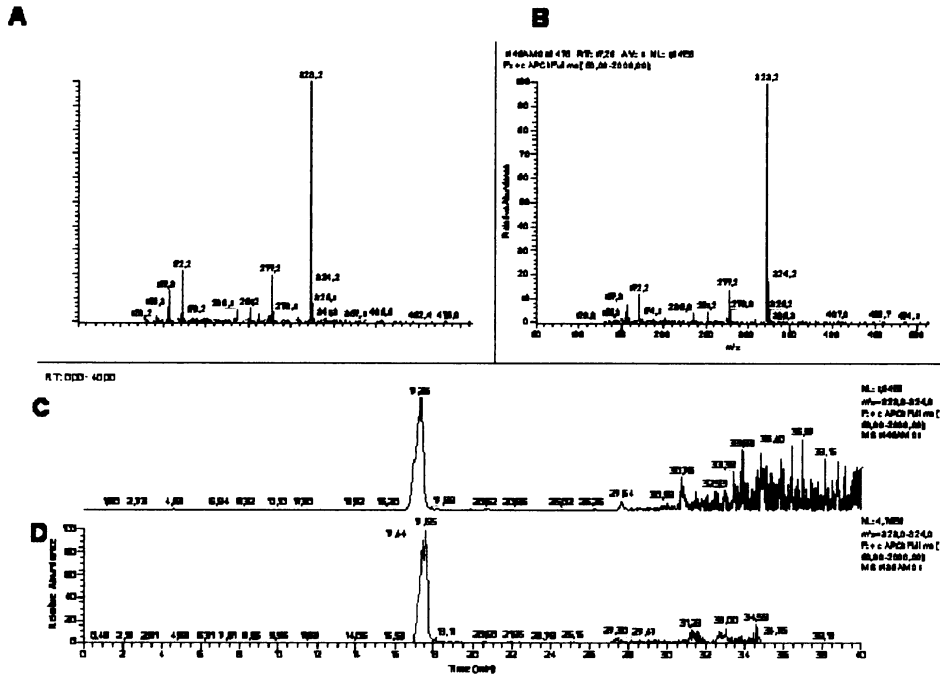
Případná kontaminace pracovní skleněné kyvety i ostatních komponent, používaných při zpracování vzorků byla kontrolována provedením slepého pokusu před každým experimentem.

## 4.2.1 Detekce aminokyselin

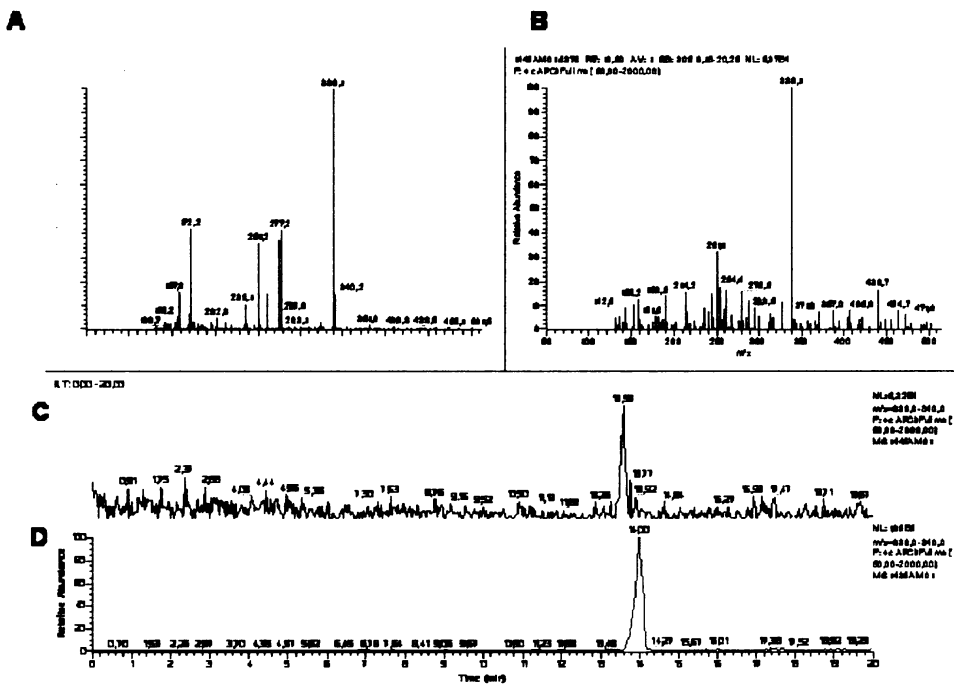
Pro snadnější identifikaci dansylovaných aminokyselin v reálných vzorcích byly nejdříve proměřeny příslušné standardní vzorky. Ve směsi tvořené CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, vystavené účinkům deseti laserových jisker (E<sub>p</sub>~85 J) bylo detegováno několik aminokyselin. Konkrétně to byl glycin (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 2,5×10<sup>-7</sup> mol/ml, tedy přibližně 120 ppm (hmotnostních v methanolu).



Obr. 4.2.1: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, vystavené účinkům 10 laserových jisker (E<sub>p</sub>~ 85 J) ukazující přítomnost dansylglycinu A), D) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standardního vzorku, B), C) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.

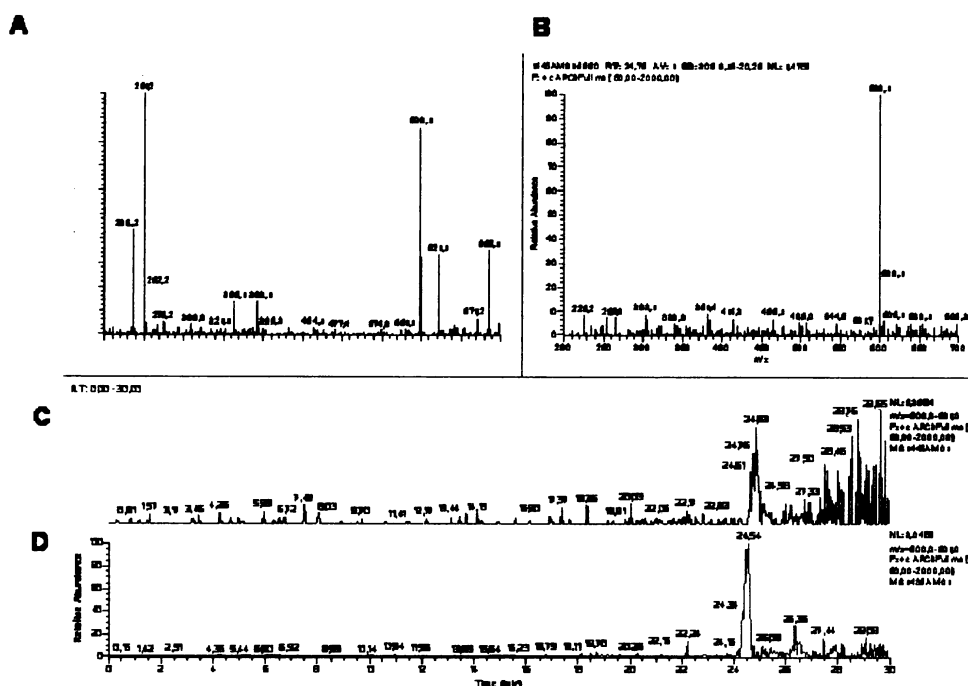


Obr. 4.2.2: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , vystavené účinkům 10 laserových jisker ( $E_p \sim 85\text{J}$ ) ukazující přítomnost dansylalaninu **A**, **D**) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud standartního vzorku, **B**, **C**) - hmotnostní spektrum a celkový iontový proud reálného vzorku.



Obr. 4.2.3: HPLC/MS stopová analýza směsi obsahující  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , 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 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, vystavené účinkům 10 laserových jisker (E<sub>p</sub>~85J) 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  $1 \times 10^{-6}$  mol/ml, ostatní aminokyseliny byly přítomny v množství blízkém se detekčnímu limitu, tedy přibližně  $2,5 \times 10^{-7}$  mol/ml.

Směs CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O byla zkoumána ještě ve dvou různých modifikacích. Byla vystavena účinkům čtyř laserových jisker (E<sub>p</sub>~85 J) a účinkům deseti laserových jisker (E<sub>p</sub>~170 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 NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, tedy směs silně redukční, byla zkoumána také v několika různých obměnách. Nejdříve byla vystavena účinkům deseti laserových jisker (E<sub>p</sub>~85 J). Dále byla exponována deseti 170 J pulzy, kdy byl zároveň zvyšován parciální tlak vody zahříváním. Poslední obměnou bylo použití deseti laserových pulzů (E<sub>p</sub>~170 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 CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Tato směs je více redukční než směs obsahující oxid uhličitý a podle Miyakawy a kol.<sup>64</sup> 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 impulsu ( $E_p \sim 170$  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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O vystavené účinkům deseti laserových jisker ( $E_p \sim 85$  J) ukázala přítomnost aminokyseliny alaninu v množství přibližně  $1 \times 10^{-6}$  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 tlak vody 12,3 kPa, se po derivatizaci dansylchloridem a separaci na koloně ukázal pik látky, jejíž poměr m/z ani retenční čas neodpovídal 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**

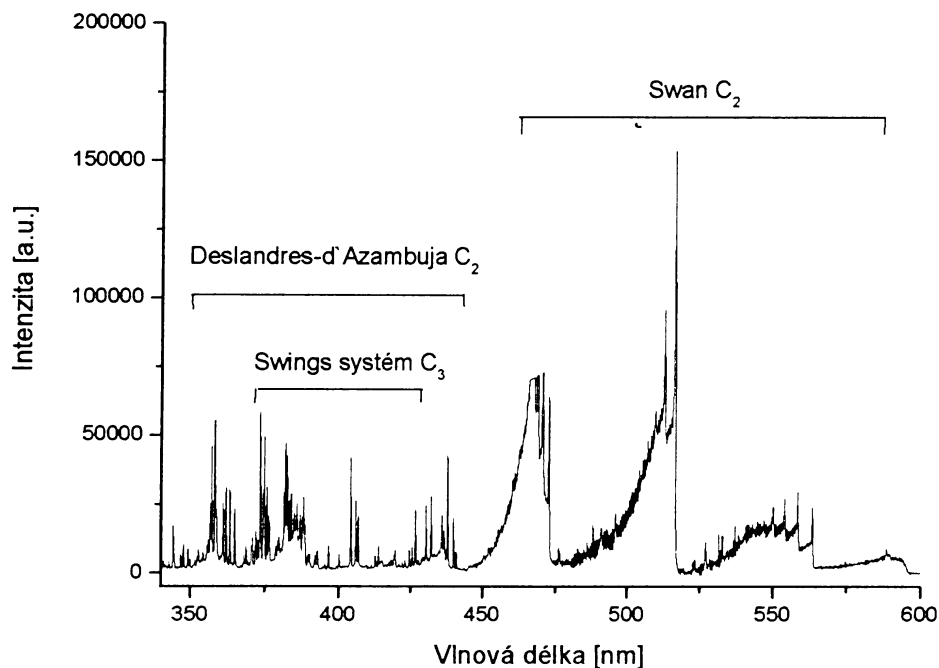
### **4.3.1 Statická velkoobjemová skleněná kyveta**

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<sup>128,129</sup>.



Obr. 4.3.1: LIDB spektrum oxidu uhelnatého.

Tabulka 4.3.1: Přřazení jednotlivých linií v LIDB spektru oxidu uhelnatého.

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

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

Spektrum je tvořeno molekulárními emisními pásy C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> pásů; konkrétně se jedná o Swan systém, elektronový přechod D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub><sup>128,133-7</sup>. Tyto pásy jsou také známé jako první pozitivní pásy uhlíku. V intervalu 380-420 nm se objevují linie náležící C<sub>3</sub> radikálu tvořící Swings systém, elektronový přechod A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>128,139-141</sup>. Tento pás je částečně překryt Deslandes-D'Azambuja C<sub>2</sub> pásy, elektronový přechod C<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>, objevujícími se v oblasti 350-410 nm<sup>128,135,138</sup>.

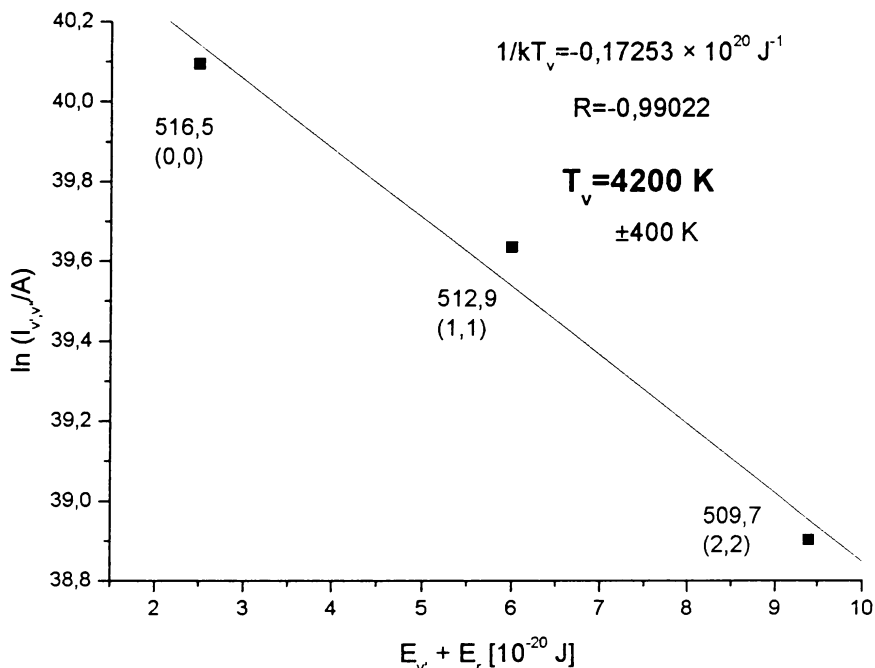
Nejintenzivnější pásy, nacházející se ve spektru, náleží C<sub>2</sub> radikálu tvořící takzvaný Swan systém. V oblasti 469 nm se nachází sekvence Δv = 1, v oblasti 512 nm sekvence Δv = 0 a v oblasti 560 nm sekvence Δv = -1. Kromě těchto silných pásů se ve spektru objevují ještě tři pásy se středy při 436, 543 a 589 nm. Jedná se o pásy, které odpovídají vyšším vibračním přechodům C<sub>2</sub> radikálu.

Ve spektru se překvapivě objevily i dva pásy CN radikálu náležící k fialovému systému, elektronový přechod B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. 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  $C_2$  radikálu..



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

Kde  $A = konst p(v'v'') v_h^4 J_h \Delta J$ . 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 ( $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$  [JK<sup>-1</sup>]) a převrácením hodnoty dostaneme přímo vibrační teplotu  $T_v$  ve stupních Kelvina.

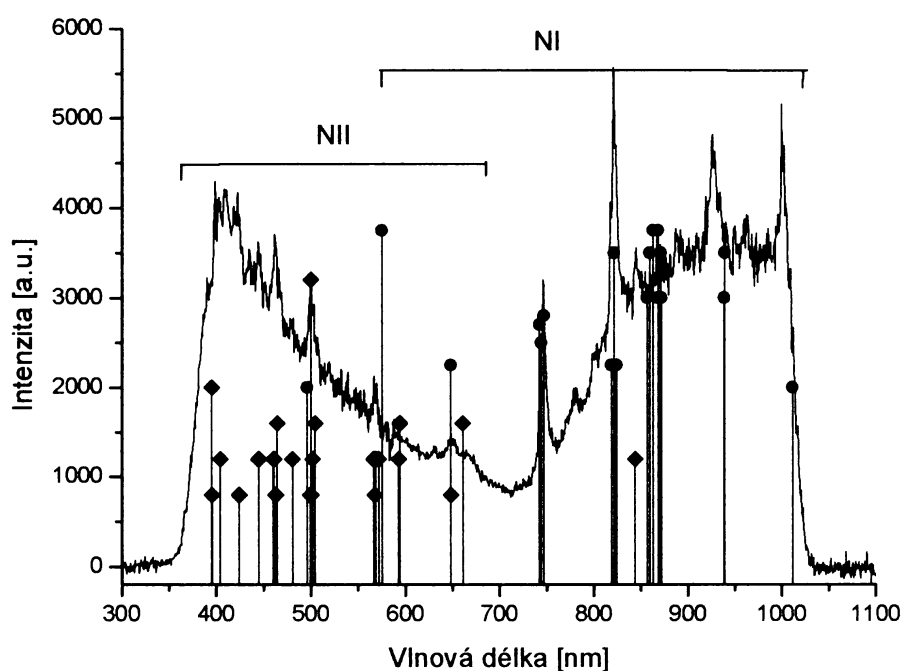
Rotační teplota byla stanovena metodou popsanou v práci<sup>119</sup>. Kdy se stanoví poměr mezi normovanou intenzitou hlavy pásu (0,0)  $C_2$  radikálu, emitující při 516,5 nm a lokálním

maximem v oblasti 516 - 513,5 nm, tedy mezi vibrační linií (0,0) a (1,1) C<sub>2</sub> 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.

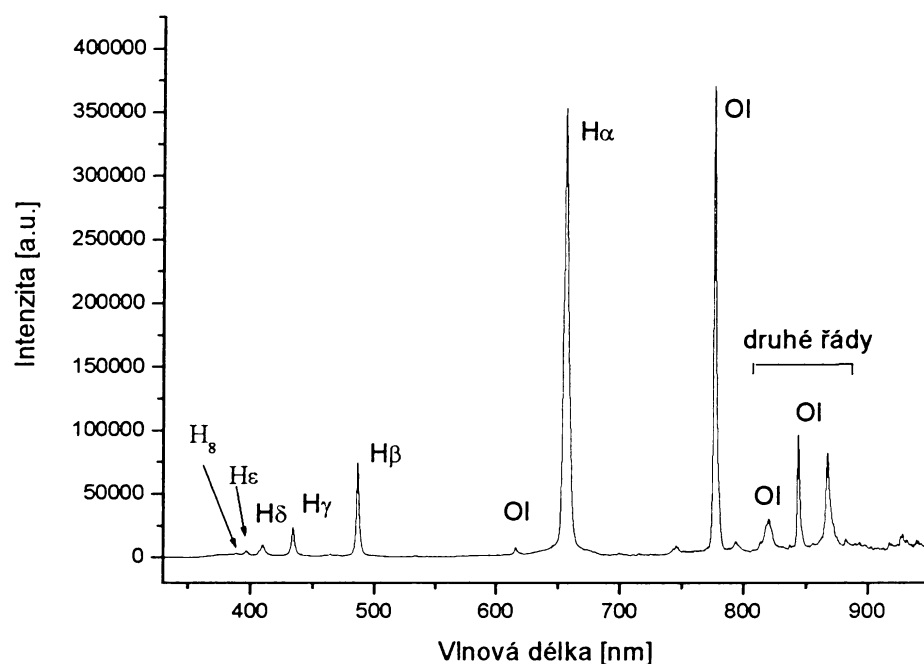


**Obr.4.3.3:** LIDB spektrum dusíku, měřené za tlaku 50 kPa, ♦ značí linie jednoduše nabitého dusíkového iontu NII, • linie atomárního dusíku NI.

Spektrum je tvořeno dvěma širokými pásy. Pás ležící ve spektrálním intervalu 300-700 nm je tvořen nerozlišenými liniemi jednoduše nabitého dusíkového iontu<sup>129</sup>. Pás ležící ve spektrálním intervalu 700-1000 nm je tvořen nerozlišenými liniemi atomárního dusíku, spojenými patrně s druhými řádými liniemi 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 4.3.2<sup>129</sup>.



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 <sub>δ</sub> , Balmerova série
396,7	5149	H <sub>ε</sub> , Balmerova série
409,7	10243	H <sub>δ</sub> , Balmerova série, E <sub>ex</sub> =13,2eV, ( <sup>2</sup> P° - <sup>2</sup> D)
433,9	23907	H <sub>γ</sub> , Balmerova série, E <sub>ex</sub> =13,05eV, ( <sup>2</sup> P° - <sup>2</sup> D)
486,0	74719	H <sub>β</sub> , Balmerova série, E <sub>ex</sub> =12,7eV, ( <sup>2</sup> P° - <sup>2</sup> D)
615,7	8012	O I, E <sub>ex</sub> =12,7eV, ( <sup>5</sup> S° - <sup>5</sup> D°)
656,1	354108	H <sub>α</sub> , Balmerova série, E <sub>ex</sub> =12,1eV, ( <sup>2</sup> P° - <sup>2</sup> D)
777,1	371075	O I, E <sub>ex</sub> =10,7eV, ( <sup>5</sup> S° - <sup>5</sup> P)
820,4	30536	H <sub>δ</sub> , Balmerova série– druhé řady, O I, E <sub>ex</sub> =14eV, ( <sup>3</sup> D° - <sup>3</sup> D)
843,9	96834	O I, E <sub>ex</sub> =10,9eV, ( <sup>3</sup> S° - <sup>3</sup> P)
867,2	82193	H <sub>γ</sub> , Balmerova série– druhé řady
971,0	378353	H <sub>β</sub> , Balmerova série – druhé řady



Ve spektru dominují linie atomárního vodíku  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ ,  $H_\epsilon$  a  $H_8$ , 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 řádem  $H_\delta$  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 aproximovat elektronovou teplotu pokud jsou vodíkové atomy excitované převážně nepružnými srážkami s volnými elektrony<sup>130,131,132</sup>.

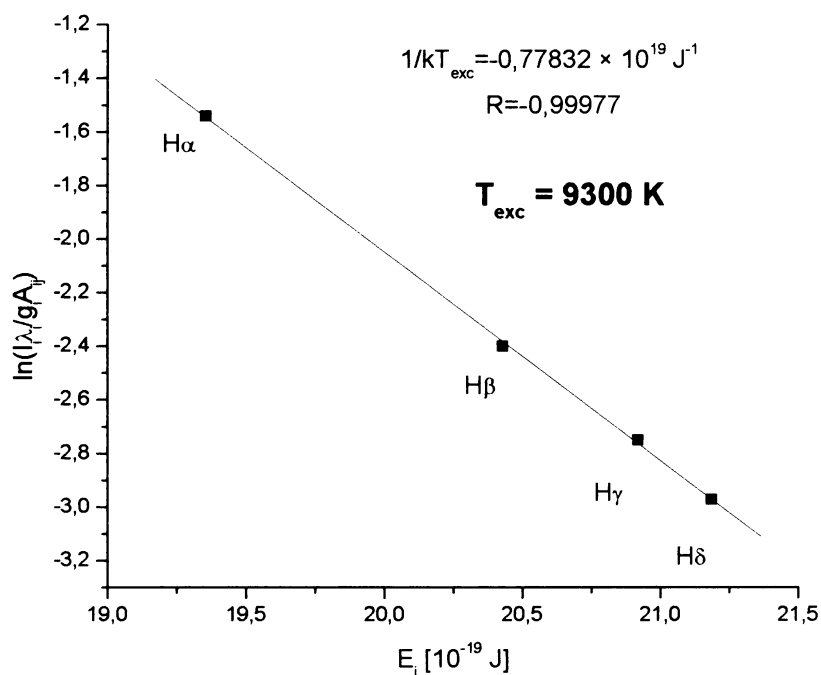
V nepřítomnosti lokální termodynamické rovnováhy se excitační teplota může lišit od teploty elektronové. Excitační teplota byla stanovena z relativních intenzit čtyř vodíkových atomárních linií emitovaných z různých excitovaných energetických hladin,  $H_\alpha = 12,08$  eV,  $H_\beta = 12,75$  eV,  $H_\gamma = 13,056$  eV a  $H_\delta = 13,222$  eV podle vztahu 4.3.1:

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

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 vztah<sup>130</sup>:

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

Ze směrnice závislosti  $\ln(I_i \lambda_i / g_i A_{ij})$  na  $E_i$  lze získat přímo excitační teplotu viz obr. 4.3.5. Konstanty  $g_i$  a  $A_{ij}$  byly získány z databáze NIST<sup>129</sup>.

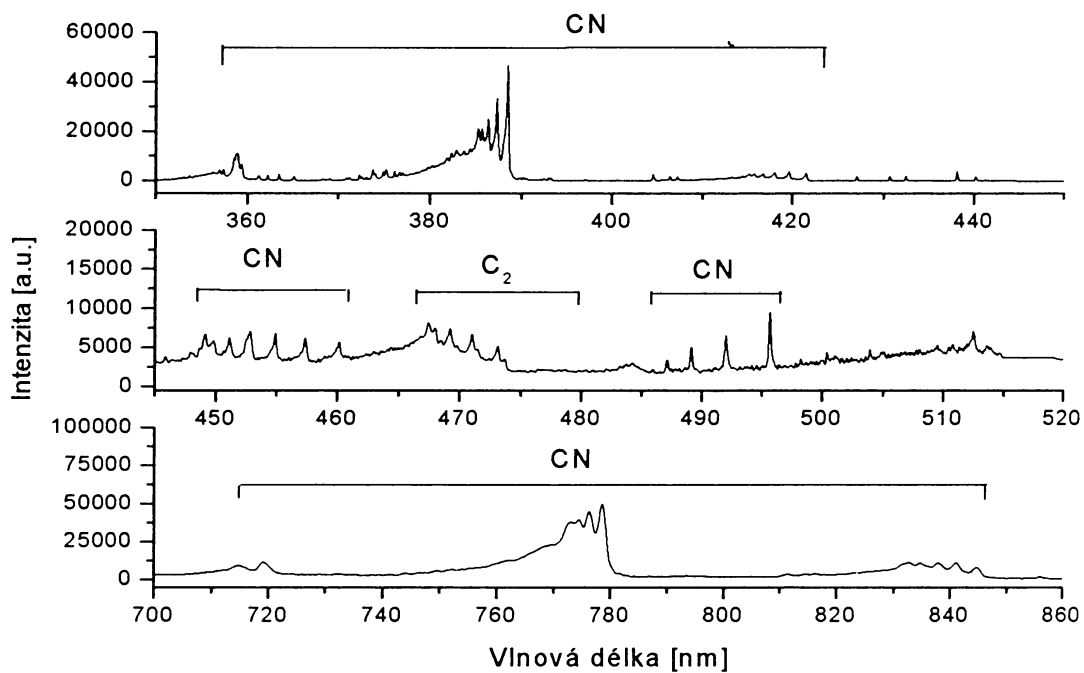


Obr. 4.3.5: Stanovení excitační energie z Balmerovy vodíkové série.

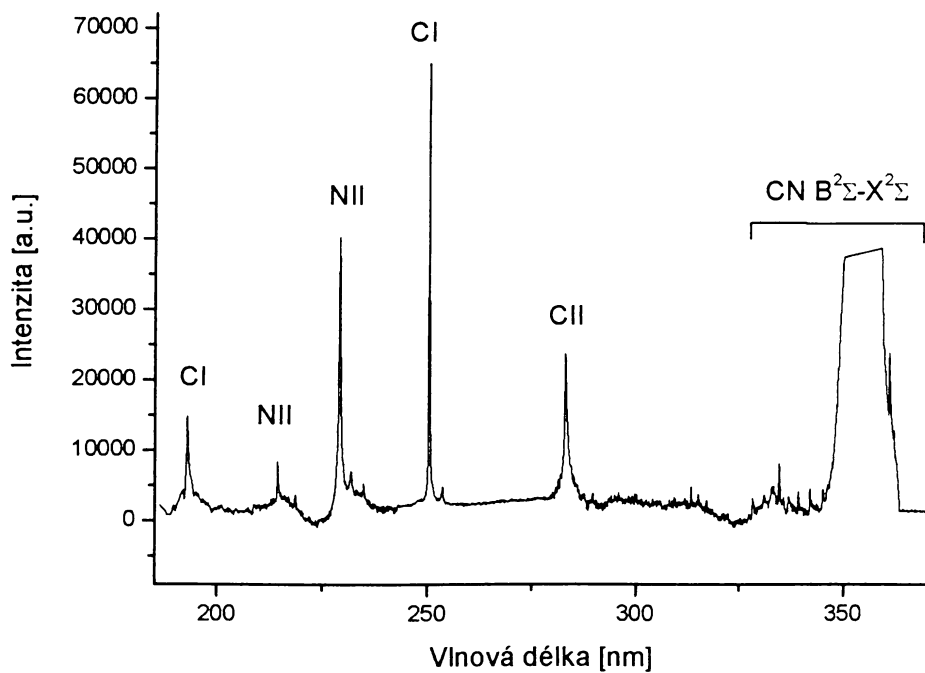
#### 4.3.1.2 Plynné směsi

##### 4.3.1.2.1 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

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<sup>128,129</sup>.



Obr.4.3.6: Optické LIDB spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



Obr.4.3.7: LIDB spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O měřené v UV spektrálním oboru.

Tabulka 4.3.3: Přehled linií v LIDB spektrech směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
193,0	15010	C I, E <sub>ex</sub> =7,7eV, ( <sup>1</sup> D - <sup>1</sup> P <sup>o</sup> )
214,4	8495	N II, E <sub>ex</sub> =5,8eV, ( <sup>3</sup> P - <sup>5</sup> S <sup>o</sup> )
229,0	40290	neidentifikovaná
231,7	7083	N II, E <sub>ex</sub> =26eV, ( <sup>3</sup> D - <sup>3</sup> F <sup>o</sup> )
248,3	65762	C I, E <sub>ex</sub> =7,7eV, ( <sup>1</sup> S - <sup>1</sup> P <sup>o</sup> )
251,9	5317	C II, E <sub>ex</sub> =18,7eV, ( <sup>2</sup> P - <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )
283,1	23798	C II, E <sub>ex</sub> =16,3eV, ( <sup>2</sup> S - <sup>2</sup> P <sup>o</sup> )
329,1	3237	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=5, v''=3
334,1	3642	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=6, v''=4
335,2	4857	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=7, v''=5
336,6	8166	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=8, v''=6
338,3	3439	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=9, v''=7
340,6	4114	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=10, v''=8
342,8	4587	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=11, v''=9
346,2	4520	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=12, v''=10
357,2	18856	C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=3, v''=2
358,3	23997	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=3, v''=2
358,2	25768	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=2, v''=1
358,5	71654	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=1, v''=0 + C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=2, v''=1
359,0	46796	C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=1, v''=0
361,4	14703	Neidentifikovaná
362,3	15393	Neidentifikovaná
363,6	18749	Neidentifikovaná
365,2	17554	Neidentifikovaná
375,1	28707	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub>
375,4	37302	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub>
379,2	31864	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub>
380,1	44567	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub>
382,2	101181	C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=1, v''=1
385,1	198473	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=4, v''=4
385,5	191420	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=3, v''=3
386,2	219740	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=2, v''=2
387,2	300780	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=1, v''=1
388,3	391577	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=0, v''=0
390,2	20815	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=11, v''=11
393,1	19047	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=12, v''=12
397,0	13036	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=13, v''=13
404,7	57506	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> + C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=2, v''=3
406,5	31468	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> + C <sub>2</sub> , Deslandes-d'Azambuja, C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> -A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> , v'=1, v''=2
407,3	29583	C <sub>3</sub> , Swings, A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub> -X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub>
415,1	25436	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , v'=5, v''=6
415,7	26052	CN, B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> , 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  $CO : N_2 = 1$ , parciální tlak vody v plynné fázi byl měněn v závislosti na nastavených pracovních podmínkách.

LIDB spektrum směsi  $CO-N_2-H_2O$  bylo sejmuto při třech různých složeních plynné směsi. Za prvé bylo měřeno spektrum samotné směsi  $CO-N_2-H_2O$  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 ( $\sim$ keV) záření<sup>142</sup>. 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<sup>128,138,143-6</sup>. 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 řádu použité disperzní mřížky. Ve spektru se vyskytují ještě další dva pásy CN radikálu při 464 nm a 495 nm příslušející vyšším vibračním přechodům.

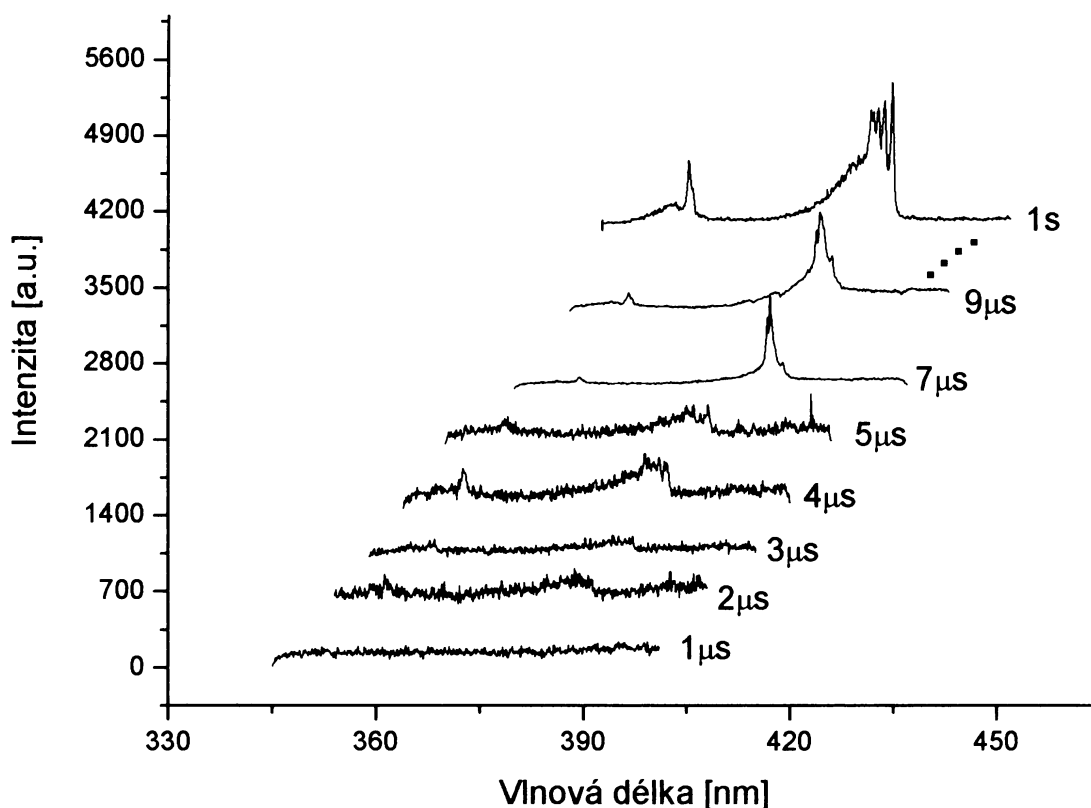
Zbývající část spektra je shodná s LIDB spektrem samotného oxidu uhelnatého. Je tvořena pásy  $C_2$  radikálu, tvořících Swan systém<sup>128,133-137</sup> a Deslandes-d'Azambuja systém<sup>128,135,138</sup> a liniemi  $C_3$  radikálu tvořící Swings systém<sup>128,139-141</sup>. Ve spektru se opět objevily 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 iontu<sup>129</sup>.

#### 4.3.1.2.1 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.

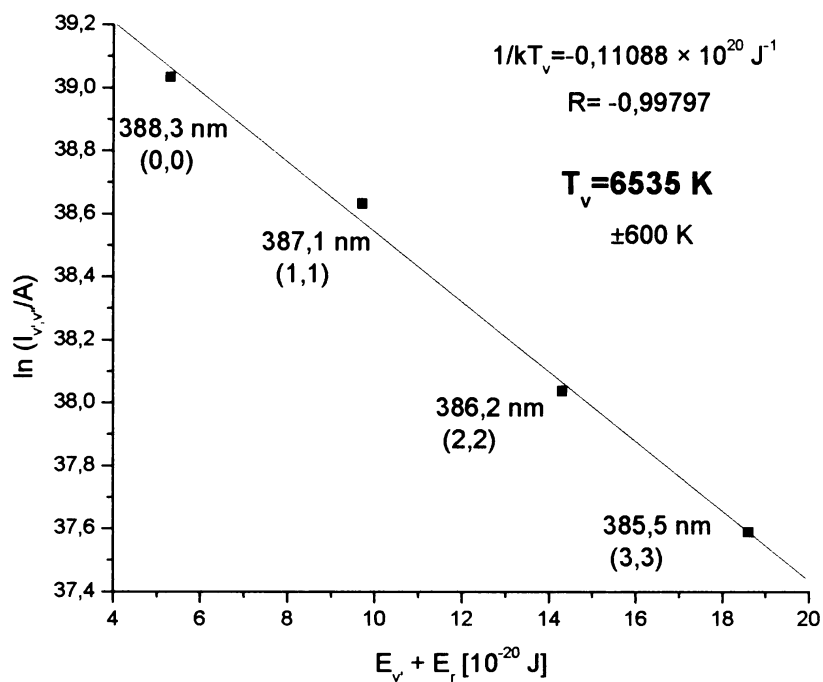


**Obr. 4.3.8:** Časově rozlišené LIDB spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, měřené v oblasti 350-410 nm.

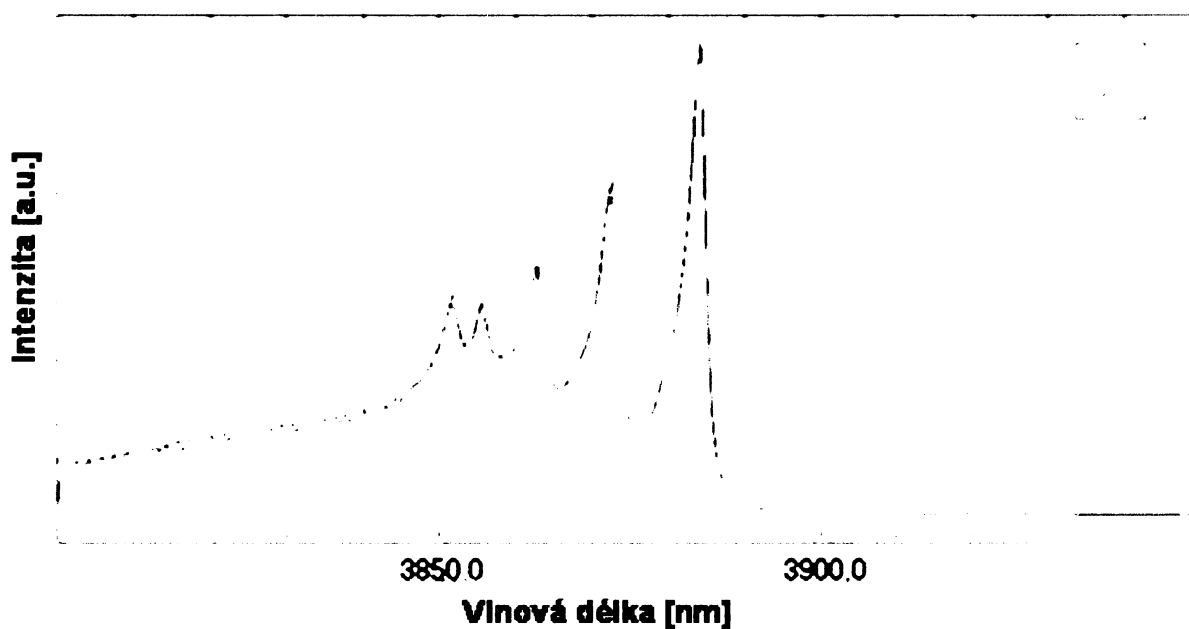
Z naměřené časové posloupnosti spektra je zřejmé, že první 3  $\mu\text{s}$  po vytvoření laserové jiskry ve spektru dominuje pouze široké kontinuum, vzniklé brzděného záření pocházející ze srážek volných elektronů s ionty. CN radikál začíná vyzařovat ve 4  $\mu\text{s}$  po laserem indukovaném průrazu. 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O metodou pyrometrické přímky. Pro výpočet byla použita sekvence  $\Delta v=0$ , Fialového systému CN radikálu.



**Obr.4.3.10:** Stanovení vibrační teploty směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O simulačním programem LIFBASE. Vibrační teplota  $T_v=6500$  K.



Vibrační teplota směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Xe stanovena metodou pyrometrické přímky byla T<sub>v</sub>=5194 K, což ukazuje, že zde atomy xenonu působily jako nárazníkový plyn.

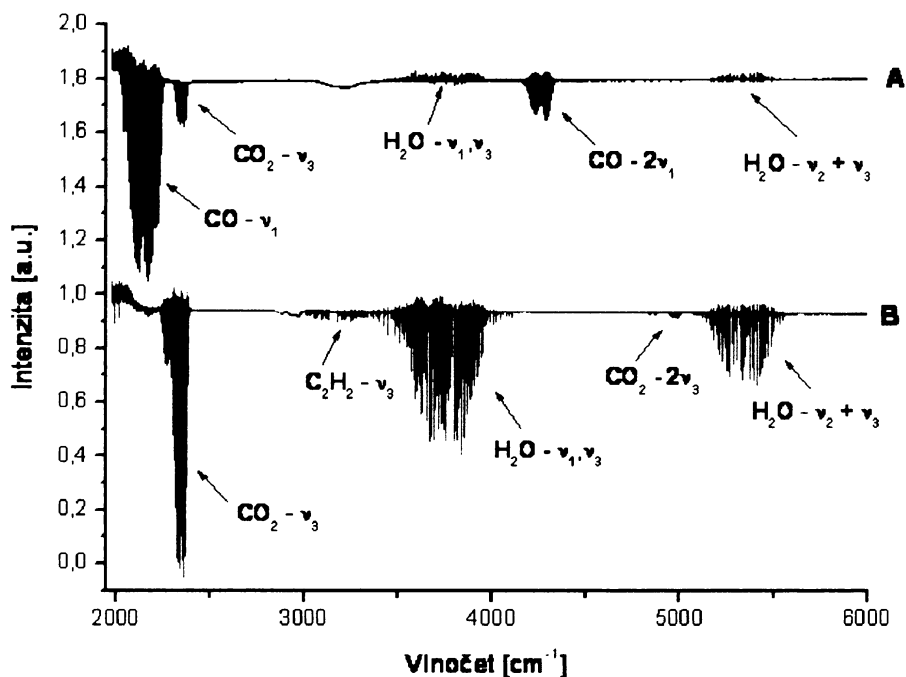
Vibrační teplota u této směsi je téměř o 2000 K vyšší než je tomu v případě samotného oxidu uhelnatého. To může být způsobeno absorbcí laserového záření vodní párou přítomnou v plynné směsi, čímž se sníží průrazový práh a je tedy generován větší objem plazmatu. Bohužel LIDB emisní spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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.

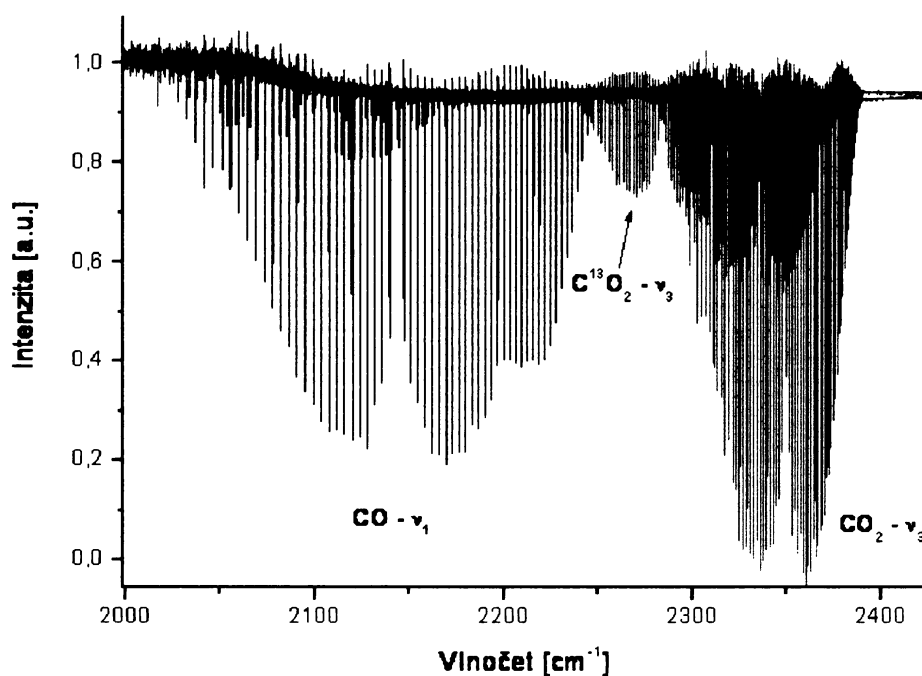
#### **4.3.1.2.1.3 Vysoce rozlišená infračervená spektroskopie (FTIR)**

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

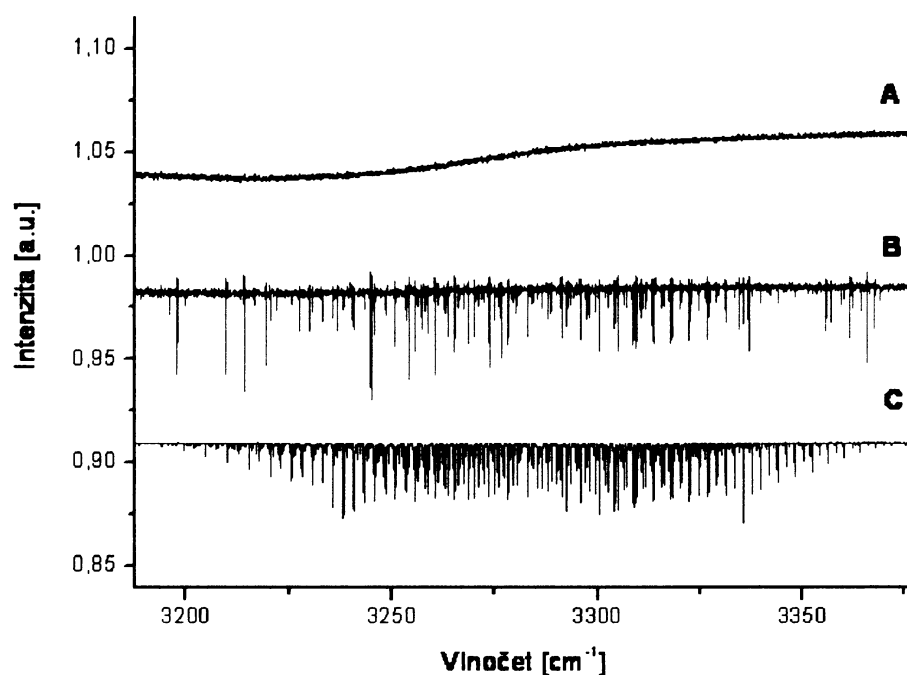
Obrázek 4.3.11-A ukazuje spektrum původní plynné směsi a obrázek 4.3.11-B směsi vystavené účinku plazmatu generovaného deseti laserovými pulzy o energii pohybující se okolo 80 J.



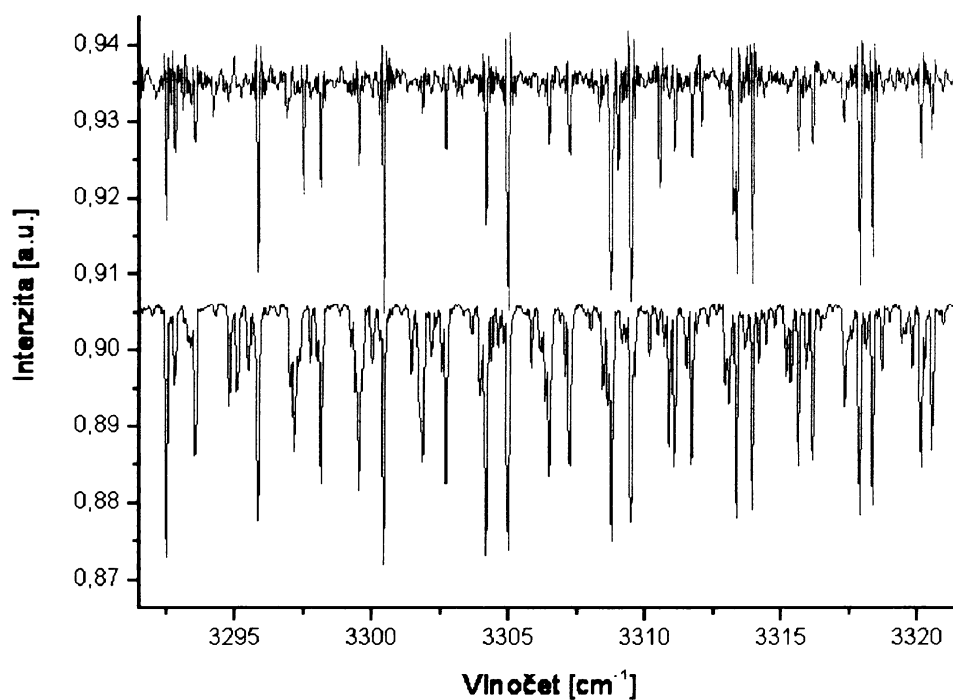
**Obr.4.3.11:** A) FTIR spektrum směsi CO-N<sub>2</sub> měřené před generací laserové jiskry , B) FTIR spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O při tlaku 2,3k Pa, vystavené účinku deseti přibližně 80 J laserových pulzů, fokusovaných tak, aby vytvářely velkou laserovou jiskru.



**Obr.4.3.12:** Vysoce rozlišené FTIR spektrum černé-původní plynná směs CO-N<sub>2</sub>, červené- směs vystavená účinkům deseti laserových jisker ( $E_p \sim 80$  J).



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



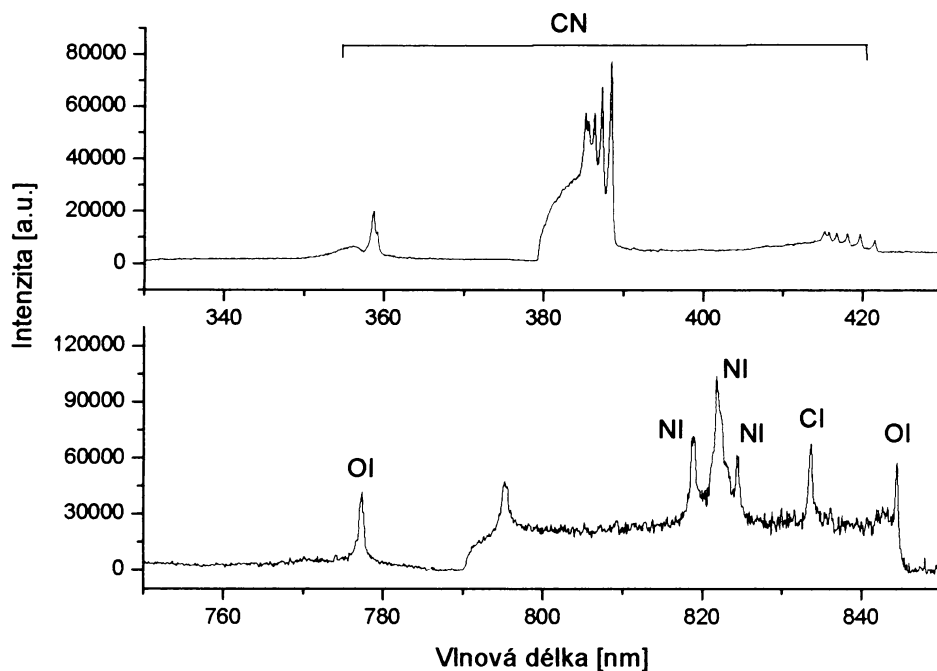
**Obr. 4.3.14:** Ukázka vysoce rozlišných struktury FTIR spekter červené- acetylen identifikovaný ve směsi  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  vystavená účinkům ploazmatu generovaného deseti 80 J laserovými pulzy, modré-standardní spektrum acetylenu.

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<sup>147,148</sup>, který byl patrně přítomen v tlakové nádobě oxidu uhelnatého. Po účincích deseti laserových jisker obsahovala směs vodu, oxid uhličitý a acetylen<sup>147,148</sup>.

Ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O je jediným zdrojem vodíku pro tvorbu organických látek ať už jednoduchých uhlovodíků nebo složitějších organických molekul, jako jsou například aminokyseliny, voda. Ta by za daných podmínek mohla poskytovat kyslík pro oxidaci CO na CO<sub>2</sub>. Maximov a Polak<sup>149</sup> studovali velmi podrobně reakce vedoucí ke vzniku a rozkladu CO<sub>2</sub> probíhající v doutnavém elektrickém výboji v CO. Zjistili mimo jiné, že rychlostní konstanta reakce CO + O → CO<sub>2</sub> může být za určitých podmínek výrazně nižší než konstanta reakce CO+CO → CO<sub>2</sub> + C. Na tvorbě oxidu uhličitého ze směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se tedy mohou podílet obě reakce. Mechanismus jeho konverze může pomoci vyjasnit experiment s izotopovým značením. Použijeme H<sub>2</sub><sup>18</sup>O jako výchozí látky a pomocí vysoce rozlišující FTIR spektroskopie se přesvědčíme, zda mezi produkty dominuje C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>.

#### 4.3.1.2.2 Směs CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

LIDB spektrum směsi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O je ukázáno na obrázku 4.3.15. Tato směs byla připravena opět v poměru CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 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<sup>128,129</sup>.



Obr. 4.3.15: LIDB spektrum směsi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Tab. 4.3.4: Přehled linií v LIDB spektru CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

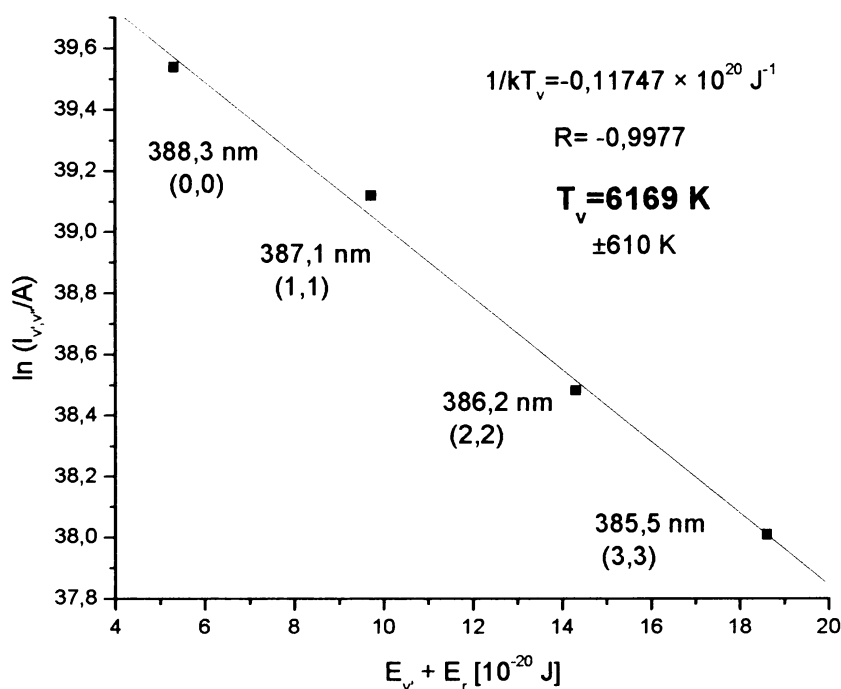
Vlnová délka [nm]	Intenzita [a.u.]	Identifikace linie
358,7	19984	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=1, v''=0
385,2	57786	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=4, v''=4
385,6	54564	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=3, v''=3
386,3	57838	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=2, v''=2
387,3	67539	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=1, v''=1
388,4	77637	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=0, v''=0
415,2	12469	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=5, v''=6
415,8	12377	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=4, v''=5
416,7	11829	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=3, v''=4
418,1	11670	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=2, v''=3
419,7	11377	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=1, v''=2
421,5	9189	CN, B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> , v'=0, v''=1
777,3	41770	O I, E <sub>ex</sub> =10,7eV, ( <sup>3</sup> S - <sup>5</sup> P)
795,2	47517	neidentifikována
818,8	72281	N I, E <sub>ex</sub> =11,8eV, ( <sup>4</sup> P - <sup>4</sup> P <sup>o</sup> )
821,7	104742	N I, E <sub>ex</sub> =11,8eV, ( <sup>4</sup> P - <sup>4</sup> P <sup>o</sup> )
824,4	62283	N I, E <sub>ex</sub> =11,8eV, ( <sup>4</sup> P - <sup>4</sup> P <sup>o</sup> )
833,6	68130	C I, E <sub>ex</sub> =9,2eV, ( <sup>1</sup> P <sup>o</sup> - <sup>1</sup> S)
844,5	57744	O I, E <sub>ex</sub> =10,9eV, ( <sup>3</sup> S <sup>o</sup> - <sup>3</sup> P)

Ve spektru se jako u předešlé směsi objevují emisní pásy CN radikálu fialového systému, elektronový přechod  $B^2\Sigma^+_u - X^2\Sigma^+_g$  <sup>128,138,143-6</sup>. 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.

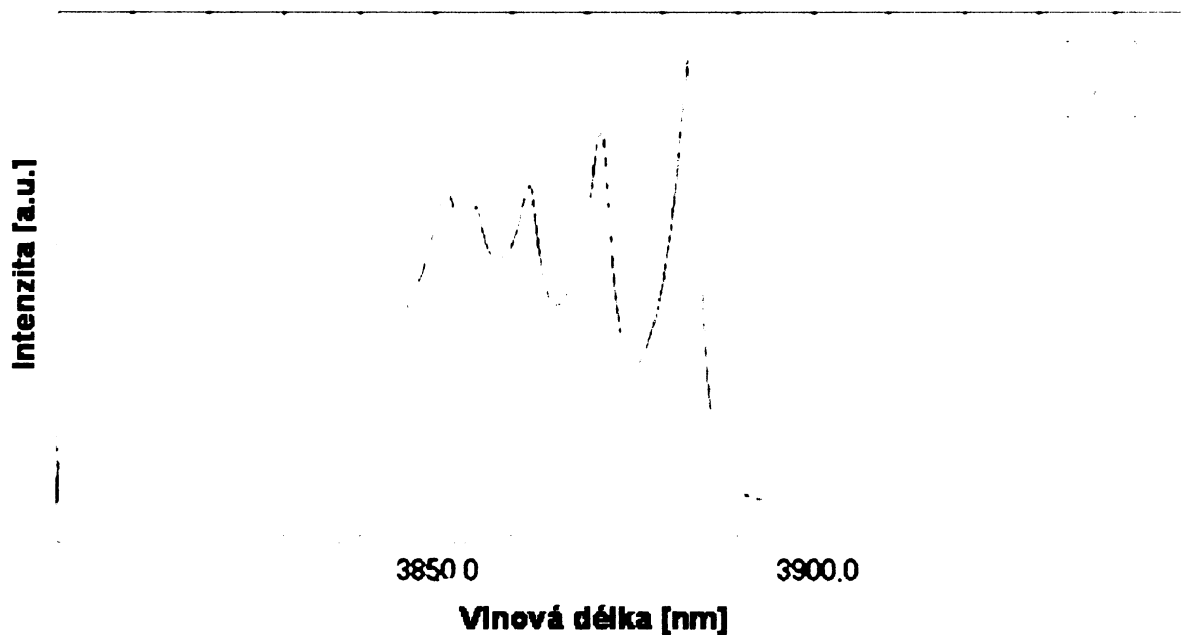
Překvapivě se v emisním spektru CO<sub>2</sub> směsi neobjevily C<sub>2</sub> pásy Swan systému, jak je tomu ve směsi s CO. Dále je zajímavé, že se ve spektru nenacházejí emisní linie NO, přestože podle autorů <sup>150</sup> vzniká NO elektrickým výbojem ve směsi CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> snáze než 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 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O metodou pyrometrické přímky, pro výpočet byla použita sekvence  $\Delta v=0$  Fialového systému CN radikálu.

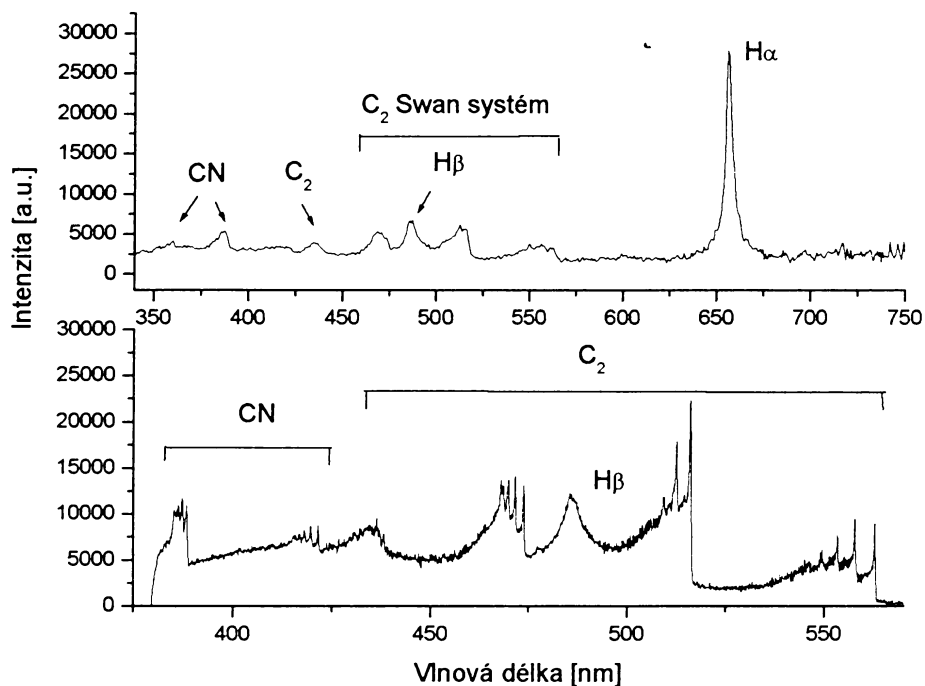


**Obr.4.3.17:** Stanovení vibrační teploty směsi  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  simulačním programem LIFBASE. Vibrační teplota  $T_v = 6200 \text{ K}$ .

Hodnoty vibračních teplot byly i v tomto případě ve velmi dobré shodě. Navíc vibrační teplota směsi  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  je téměř shodná s hodnotou vibrační teploty stanovenou ve směsi  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

#### 4.3.1.2.3 Směs $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$

Tato směs představuje model silně redukční atmosféry Země, která byla navržena a z hlediska chemické evoluce zkoumána Ureyem a Millerem<sup>4,5</sup>. Byla namíchána v poměru  $\text{NH}_3:\text{CH}_4:\text{H}_2 = 2 : 2 : 1$ . 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  $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  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<sup>128,129</sup>.



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: Přřazení 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	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=4, v''=2$
437,1	220	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=3, v''=1$
438,2	1788	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=2, v''=0$
468,1	8367	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=4, v''=3$
470,0	9304	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=3, v''=2$
471,7	10285	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=2, v''=1$
473,9	10358	$\text{C}_2$ , Swan, $\text{D}^3\Pi_g - \text{A}^3\Pi_u$ , $v'=1, v''=0$
485,7	12220	$\text{H}\beta$ , Balmerova série, $E_{\text{ex}}=12,1\text{eV}$ , ( $^2\text{P}^o - ^2\text{D}$ )
509,7	11819	$\text{C}_2$ , 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, $D^3\Pi_g-A^3\Pi_u$ , $v'=0$ , $v''=1$
566,1	28018	$H_\alpha$ , Balmerova série, $E_{ex}=12,1eV$ , ( $^2P^\circ - ^2D$ )

V tomto LIDB spektru dominují  $C_2$  molekulární pásy Swan systému, elektronový přechod  $D^3\Pi_g-A^3\Pi_u$ <sup>128,133-7</sup>, spolu s velmi intenzivními liniemi atomárního vodíku  $H_\alpha$  a  $H_\beta$ , náležející do Balmerovy viditelné série<sup>128</sup>.

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.

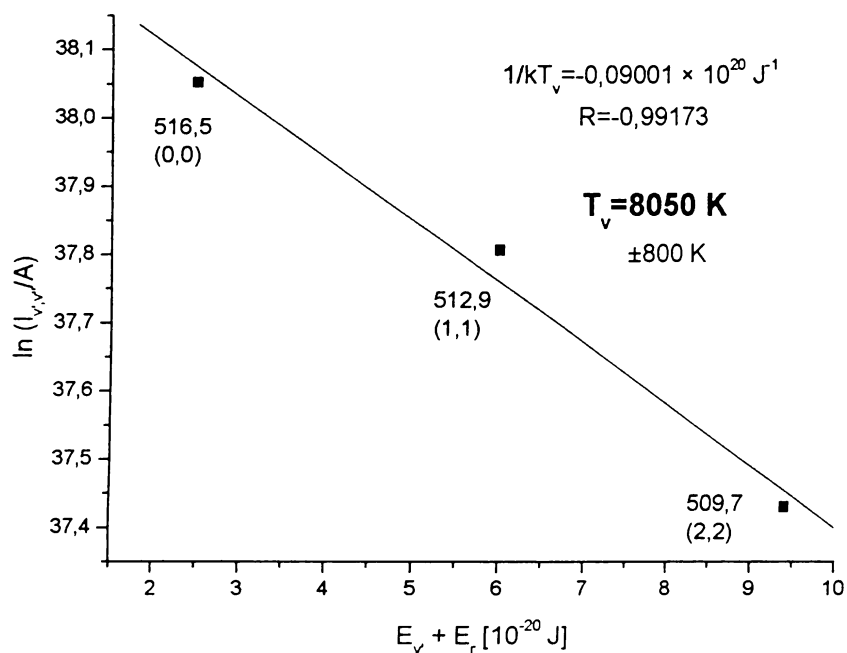
Ve spektru se dále objevují pásy příslušející CN radikálu, fialovému systému, elektronový přechod  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ <sup>128,138,143-6</sup>. Ve srovnání se směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O jsou pásy CN radikálu méně intenzivní než pásy  $C_2$  radikálu. V tomto spektru se objevují 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.

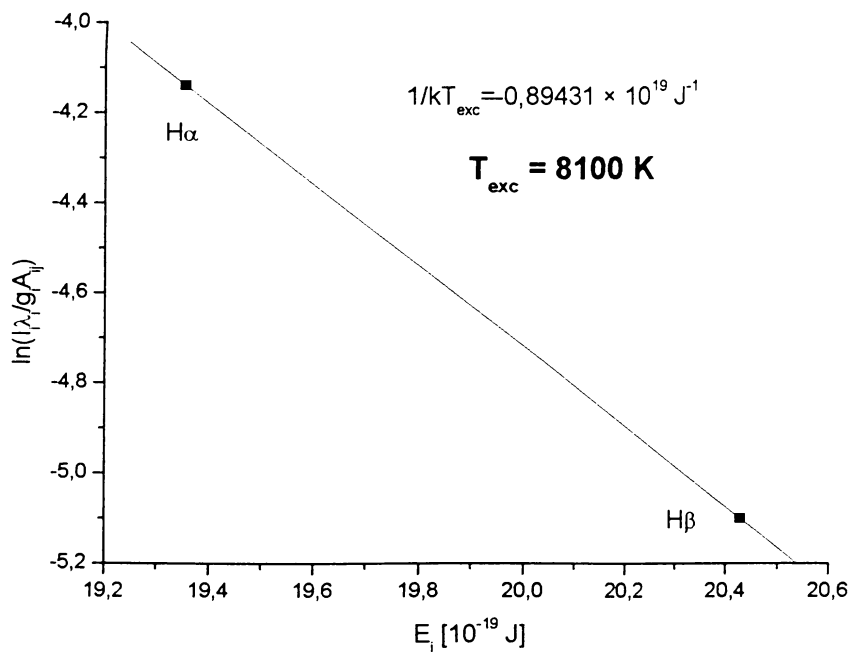
#### 4.3.1.2.3.1 Stanovení vibrační, rotační a excitační teploty

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. 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  $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  metodou proložení pyrometrické přímky. Pro výpočet bylo využito sekvence  $\Delta v=0$  Swan systému  $\text{C}_2$  radikálu.



**Obr. 4.3.20:** Stanovení excitační energie z dvou linií Balmerovy vodíkové série,  $\text{H}\alpha$  a  $\text{H}\beta$ .

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**

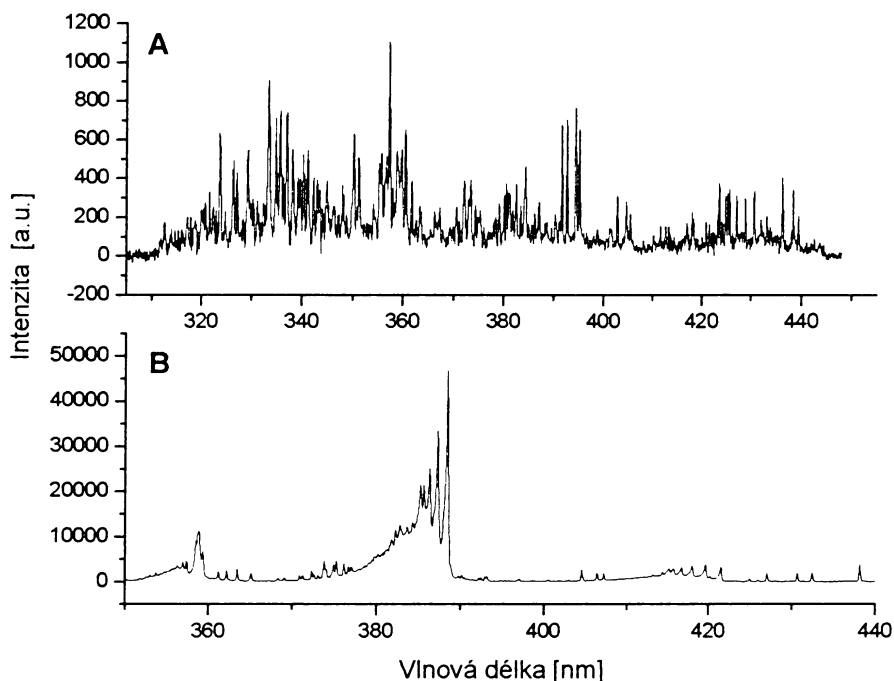
Experiment s pulzní tryskou nám poskytl jedinečnou příležitost studovat expanzi plynné směsi, obklopené obalem slabě absorbujícího plynu ( v tomto případě helia), do vakua a sledovat krátkovlnnou emisi LIDB plazmatu.

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 směsí 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 směsí. 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.

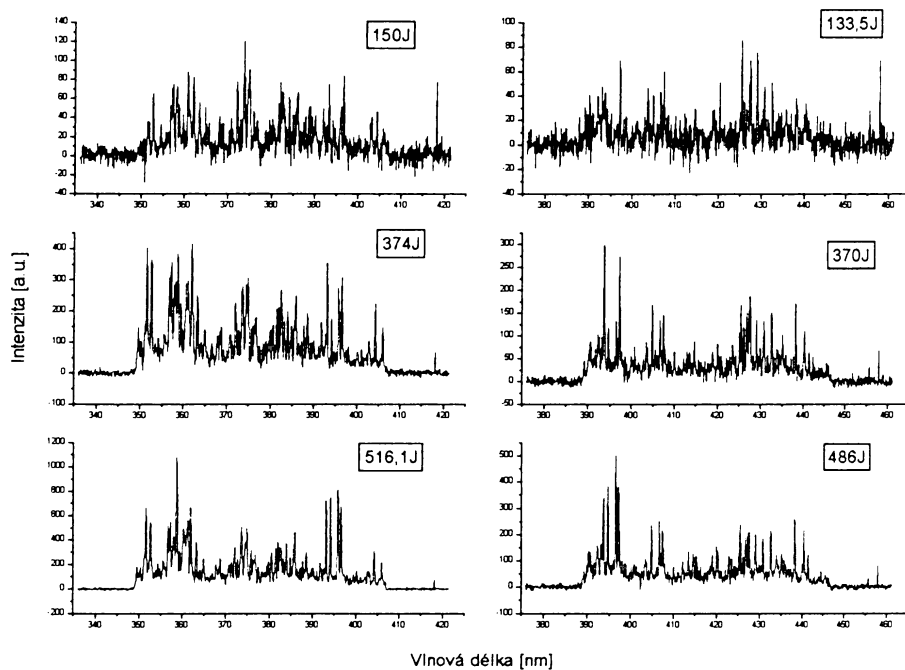
Nastavení spektrometru bylo stejné jako při měření emisních spekter v kyvetě. Optický signál byl akumulován po dobu 1 s od časového spínače laseru. Na obrázku 4.3.2.1-A je optické LIDB spektrum směsi CO-N<sub>2</sub> měřené v pulzní trysce (E<sub>p</sub>~516 J) porovnané s LIDB spektrem směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O měřené ve skleněné kyvetě (E<sub>p</sub>~170 J); obr. 4.3.2.1.



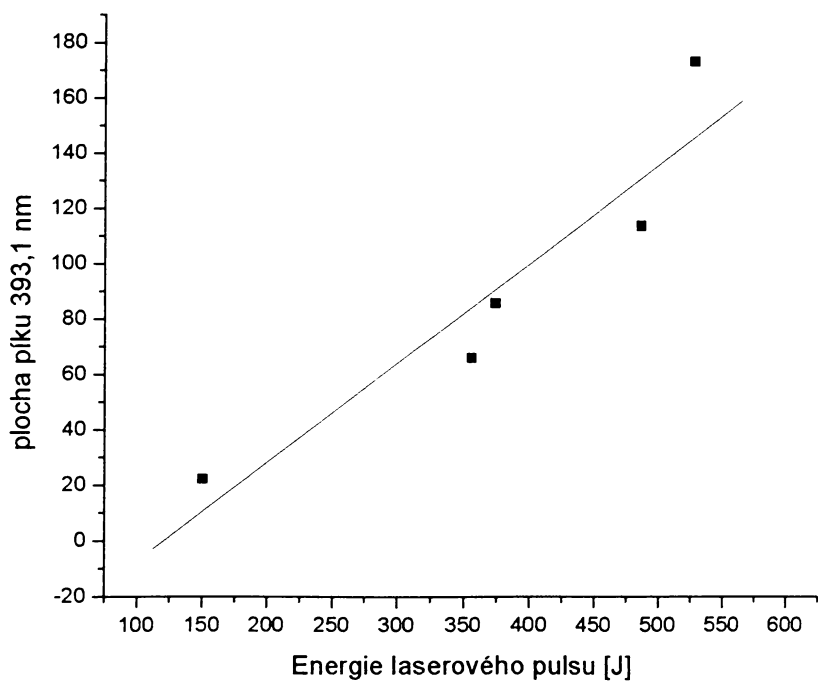
**Obr. 4.3.2.1:** A) LIDB optické spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>, měřené v pulzní trysce (B) LIDB spektrum směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, měřené ve skleněné kyvetě.

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 nabitých 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, stejné šířce vstupní štěrbině a stejné 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-N<sub>2</sub> měřená v pulzní trysce.

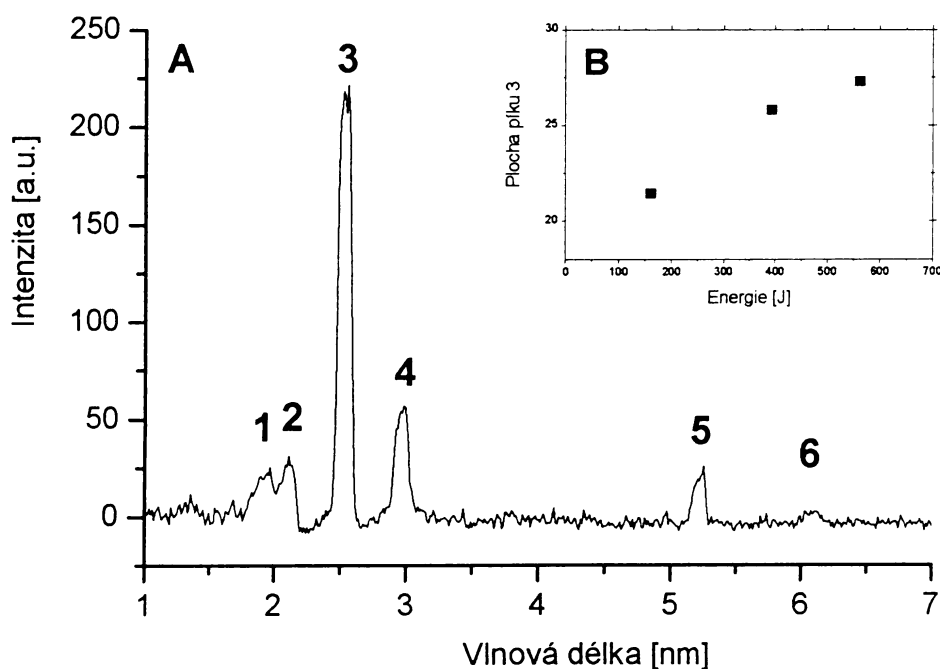


Obr. 4.3.23: Závislost plochy 393,1 nm na energii laserového pulzu.

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

### 4.3.2.2 Krátkovlnná spektra

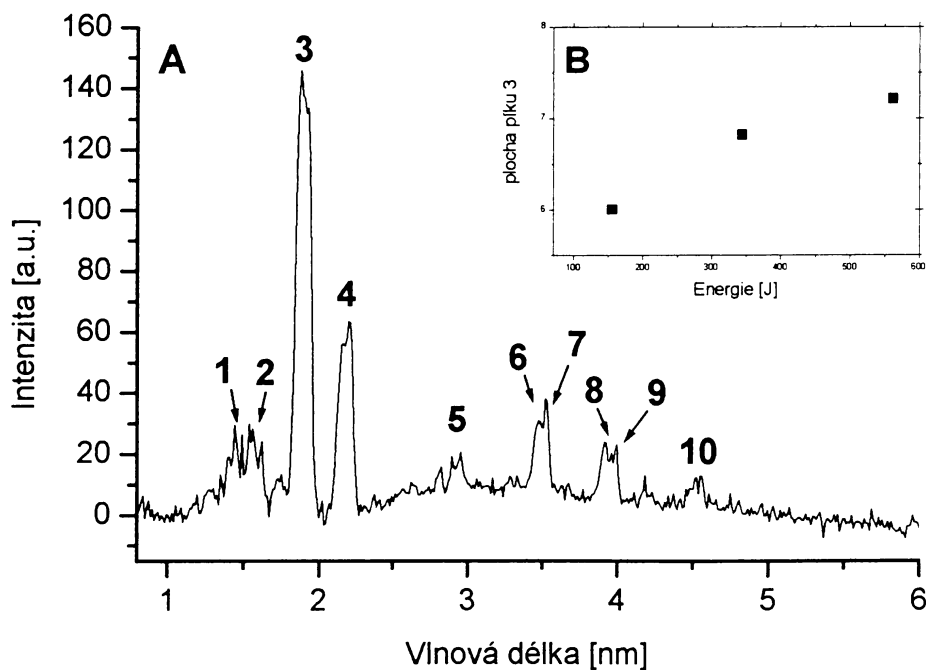
Krátkovlnné záření bylo sledováno za účelem otestování množství vysoce nabitých iontů a silného krátkovlnného záření z horkého jádra laserové jiskry. Je samozřejmé, že samotná LIDB plazma, ještě před expanzí do chladného okolního plynu, má vysokou elektronovou teplotu a tedy, že její účinek je pouze destruktivní. Všechny přítomné molekuly jsou disociovány na atomy a atomové ionty. Právě toto krátkovlnné může hrát podstatnou roli v iniciaci fotochemických a radičních reakcí v okolním plynu. Krátkovlnná spektra samotných plynů  $N_2$  a  $CO$  jsou na obrázku 4.3.24 a 4.3.25, spektrum plynná směsi  $N_2$ - $CO$  je na obrázku 4.3.26. Přehled a přiřazení jednotlivých linií jsou uvedeny v tabulkách 4.3.6-8<sup>129,151</sup>.



**Obr.4.3.24:** A) Měkké rentgenové emisní spektrum  $N_2$  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.

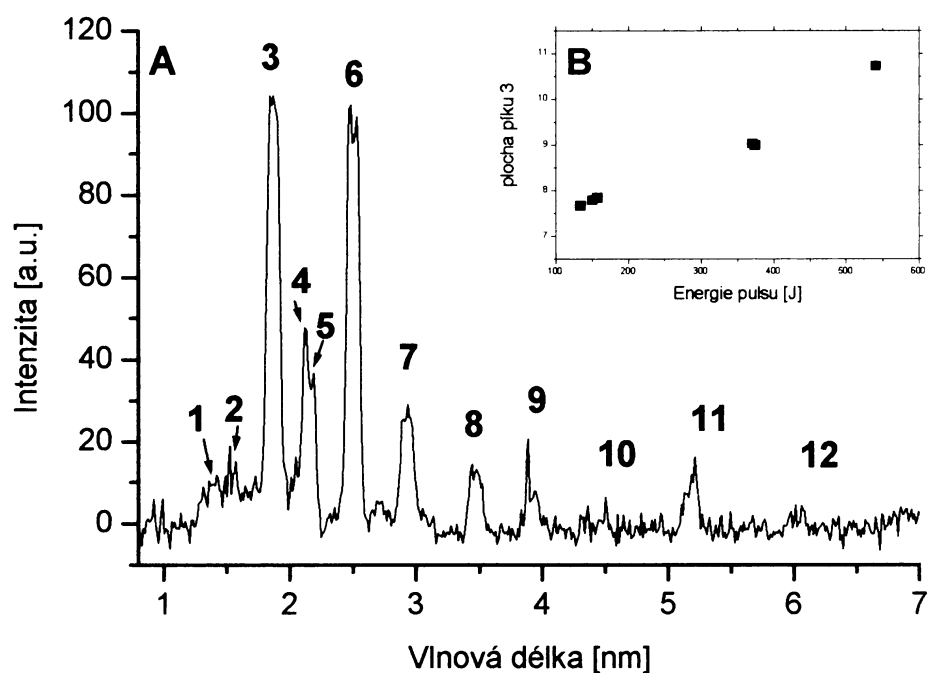
Číslo píku	Vlnová délka [nm]		Částice	Identifikace linie		$E_{ex}$ [eV]
	naměřená	tabelovaná		Konfigurace	Term	
1	1,95	1,93612	NVII	1s-5p	$2S-2P^o$	640,4
		1,93614	NVII	1s-5p	$2S-2P^o$	640,4
		1,98257	NVII	1s-4p	$2S-2P^o$	625,4
		1,98261	NVII	1s-4p	$2S-2P^o$	625,4
2	2,11	2,09095	NVII	1s-3p	$2S-2P^o$	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.-řád linie 3		
6	6,05			2.-řád 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]		Identifikace linie			
	naměřená	tabelovaná	částice	Konfigurace	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.-řád linie 3		
9	3,98	4,0267	CV	$1s^2-1s(2S)2p$	$1S-1P^o$	307,9
10	4,45			2.-řád linie 4		



Obr.4.3.26: A) Měkké rentgenové emisní spektrum směsi CO-N<sub>2</sub> při energii laserového pulzu 374 J , B) závislost plochy píku 3 na energii laserového pulzu.



Tab.4.3.8: Přiřazení jednotlivých linií v krátkovlnném LIDB spektru plynné směsi CO-N<sub>2</sub>.

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

Emisní spektra jsou tvořena několikanásobně nabitými ionty uhlíku, kyslíku a dusíku a to až na ionty vodíkového typu, tedy obsahující ve svém elektronovém obalu jen jeden elektron. Výskyt těchto částic 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 účinnostní 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 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{N}_2$ ) 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 vyprodukovat 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 těmto 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 podmínku umožňují naplnit pulzy s velkým energetickým obsahem. Pomocí několika vysokoenergetických laserových pulzů lze deponovat v plynné směsi stejné 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  $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , simulující atmosféru silně redukční, směs středně redukční  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  a směs slabě redukční  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

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

spektrometrickým detektorem, dále sledování změn složení plynné fáze vysoce rozlišujícím absorpčním 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 poskytla 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: glycin, alanin, valin, serin a kyselina asparagová. Analýza kapalně 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 glycin, 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 blízkém 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 detegovatelné množství aminokyselin. Další experimenty byly realizovány v plynné směsi tvořené  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Analýza kapalně 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 směsí 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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 našli absorpční pásy vody, oxidu uhličitého a acetyleny. 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O to byly pásy C<sub>2</sub> radikálu (Swan systém, elektronový přechod D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> a Deslandres-D'Azambuja systém, elektronový přechod C<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) C<sub>3</sub> radikálu (Swings systém, elektronový přechod A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) a CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>). Ve směsi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O byly identifikovány pouze pásy náležící CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>). Ve směsi NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O dominovaly pásy C<sub>2</sub> radikálu (Swan systém, elektronový přechod D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) a méně intenzivní pásy CN radikálu (fialový systém elektronový přechod B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>). V této směsi byly identifikovány dvě velmi silné linie atomárního vodíku H<sub>α</sub> a H<sub>β</sub>. 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 C<sub>2</sub> radikálu. Rotační teplota byla stanovena z poměru mezi normovanou intenzitou hlavy pásu (0,0) C<sub>2</sub> radikálu, emitovaného při 516,5 nm a lokálním maximem v oblasti 516 -

513,5 nm, tedy mezi vibrační linií (0,0) a (1,1) C<sub>2</sub> Swan pásu. U směsi NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, u obou byl parciální tlak vodní páry 2,3 kPa, byly 6535 a 6169 K. Vibrační teplota směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O s parciálním tlakem vodní páry 12,3 kPa a s přidavkem xenonu byla 5194 K. U směsi NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 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 nabitých 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  $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$  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)-Implication 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 CH<sub>4</sub>, CO, and, CO<sub>2</sub>, *J. Mol. Evol.***19**, 376 (1983).
31. S.J. Mojziz, 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.Ponnampereuma, 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. Ponnampereuma: 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. Plankesteiner, 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. Morvová, I.Morva: Thermochemical Aspects of the Conversion of the Gaseous System CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O Vapor and CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Vapor, and CO<sub>2</sub> 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. Rew.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<sub>x</sub> 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 Ghyseghem, 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 CO<sub>2</sub>-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 UF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>, *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)<sub>5</sub> Using a Transversely Excited Atmospheric CO<sub>2</sub> 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: CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> Laser-Induced Breakdown in Polyatomic Molecules, *Nuov. Cim. D* **11**, 479 (1989).
106. A.Ouchi, M.Sakuragi: Dehydrochlorination of 1,2-Dichloropropane by CO<sub>2</sub> Laser-Induced Breakdown, Comparison with Thermal Elimination, *Eur. J. Org. Chem.* 2249 (1999).

107. T.Oyama , K. Takeuchi: Gas-Phase Synthesis of Crystalline B<sub>4</sub>C 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 SiH<sub>4</sub> + CH<sub>4</sub> 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 Ghysseghem: High-Temperature Shock Formation of N<sub>2</sub> 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. Králiková, J. Krása, E. Krouský, P. Krupičková, L. Láska, K. Mašek, T. Mocek, M. Pfeifer, A. Präg, 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.Králiková, J.Krása, P. Kubát, M.Pfeifer, L.Pina, P.Prchal, K.Rohlena, J.Skála, J.Ullschmied, M.Horvath, J.Wawer: High-Brighthness 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.Blau, 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, C<sub>2</sub>, 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 CH<sub>4</sub> 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 C<sub>2</sub> 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 C<sub>2</sub> from Laser Photodissociated C<sub>60</sub>, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 26 (2000).
135. H. L. Wallaart, B. Piar, M. Y. Perrin, J. P. Martin: C<sub>2</sub> 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 C<sub>2</sub> Band Emission from Laser Produced Plasma, *Plasma sources Sci. Technol.* **6**, 317 (1997).
138. E. A. Rohlfiing: 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.I 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 Fullerene-Like CN<sub>x</sub> 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 CO<sub>2</sub> Molecules in a Glow-Discharge in Carbon-Monoxide, *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 zkratk:

$A$	Einsteinův koeficient spontánní emise
$B$	rotační konstanta
$E$	energie stavu částice
$E_P$	energie laserového pulzu
$E_R$	rotační energie
$E_v$	vibrační energie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
$g$	stupeň degenerace stavu
$h$	Planckova konstanta
HPLC/MS	vysokoučinná kapalinová chromatografie s hmotnostním detektorem
$I$	intenzita spektrální linie
$\lambda$	vlnová délka
$\Delta\lambda$	rozlišení spektrometru
$i$	intenzitní faktor
ICCD	detektor s prvkem s nábojovou vazbou (intensified charge couple devices)
IČ	infračervená část spektra
$I_l$	intenzita laseru
$J$	rotační kvantové číslo
$k$	Boltzmanova konstanta
LIDB	laserem indukovaný dielektrický průraz
$m$	počet fotonů
MCP	mikrokanálová deska (microchannel plate)
MPI	mnohofotonová ionizace (multiphoton ionization)
$N$	počet částic
Nd:YAG	pevnotávkový 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
$R$	korelační koeficient
$T$	termodynamická teplota

TEA CO <sub>2</sub>	příčně buzený CO <sub>2</sub> laser z atmosférickým tlakem plynové náplně (transversely excited atmospheric CO <sub>2</sub> laser)
$T_{exc}$	excitační teplota
$T_r$	rotační teplota
$T_v$	vibrační teplota
UV	ultrafialová část spektra
$\nu$	vibrační kvantové číslo
Vis	viditelná část spektra
VUV	vakuová ultrafialová část spektra
XUV	extrémní ultrafialová část spektra
$\Delta J$	počet nerozlišených rotačních čar
$\varepsilon_I$	ionizační potenciál
$\nu$	vlnočet
$\tau_{pulzu}$	doba laserového pulzu

## Seznam publikací

- **Amino acid formation induced by high-power laser in CO<sub>2</sub>/CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures**  
S. Civiš, L. Juha, D. Babánková, J. Cvačka, J. Jehlička, B. Králíková, J. Krása, P. Kubát, A. Muck, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied  
*Chemical Physics Letters* **386**, 169 (2004).
- **Chemické projevy laserových jisker**  
D. Babánková, S. Civiš, L. Juha  
*Chemické listy* **99**, 109 (2005).
- **Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres**  
D. Babánková, L. Juha, S. Civiš, M. Bittner, J. Cihelka, A. Bartnik, H. Fiedorowicz, J. Mikołajczyk, 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. Babánková, 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. Babánková, S. Civiš, L. Juha, M. Bittner, T. Šedivcová, A. Bartnik, H. Fiedorowicz, J. Mikołajczyk, 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. Babánková  
**Přednáška:** Amino acid formation induced by high-power laser in CO<sub>2</sub>/CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures
- The 18th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy  
Praha, Česká republika (2004)  
D. Babánková, 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. Babánková, L. Juha, S. Civiš, M. Bittner, J. Cihelka, A. Batnik, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryc, 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. Babánková, L. Juha, S. Civiš, M. Bittner, J. Cihelka, A. Batnik, H. Fiedorowicz, J. Mikolajczyk, L. Ryc, M. Pfeifer, J. Skála, J. Ullschmied  
**Poster:** Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres,



## Amino acid formation induced by high-power laser in CO<sub>2</sub>/CO–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O gas mixtures

Svatopluk Civiš<sup>a</sup>, Libor Juha<sup>b,\*</sup>, Dagmar Babánková<sup>a,e</sup>, Josef Cvačka<sup>c</sup>,  
Ota Frank<sup>d</sup>, Jan Jehlička<sup>d</sup>, Božena Králiková<sup>b</sup>, Josef Krása<sup>b</sup>, Pavel Kubát<sup>a,c</sup>,  
Alexandr Muck<sup>c</sup>, Miroslav Pfeifer<sup>b</sup>, Jiří Skála<sup>b</sup>, Jiří Ullschmied<sup>e</sup>

<sup>a</sup> J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 18223 Prague 8, Czech Republic

<sup>b</sup> Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2, 18221 Prague 8, Czech Republic

<sup>c</sup> Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo nám. 2, 16610 Prague 6, Czech Republic

<sup>d</sup> Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University in Prague, Albertov 6, 12843 Prague 2, Czech Republic

<sup>e</sup> Institute of Plasma Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Za Slovankou 3, 18221 Prague 8, Czech Republic

Received 3 November 2003

Published online: 7 February 2004

### Abstract

In a mixture of molecular gases with compositions (CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O and CO–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O) and total pressure close to that of the Earth's early atmospheres, a centimeter-sized plasma was created by focusing a single 85-J, 450-ps near-infrared laser pulse in a center of 15-L gas cell. Chemical consequences of the laser-produced plasma generation in such a mixture were investigated using high-performance liquid chromatography with mass-spectrometric detection (HPLC/MS). Amino acids were identified in the reaction mixture containing CO<sub>2</sub> as well as in that one based on CO, both exposed to 10 laser shots.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The boom of experimental studies in prebiotic synthesis of bioorganic compounds began with Miller's famous experiment [1,2] fifty years ago. Numerous organic compounds were formed with high yields from a mixture of CH<sub>4</sub>–NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>, mimicking strongly reducing early Earth's atmosphere, initiated by an electric spark [1,2]. The situation became more complicated because of further development of the theories of the Earth's primitive atmosphere [3]. In the newly suggested, mildly reducing mixtures a spark discharge induced a formation of only a low quantity of organic compounds [4]. Therefore other techniques, e.g., a radiolysis with XUV synchrotron radiation [5], were tested for an initiation of chemical

reactions in the mixtures, containing CO<sub>2</sub> as a main source of carbon. Recently, weighty arguments were presented [6] in support of large amounts of CO in the primitive atmosphere. The CO-dominant atmosphere has already been exposed to 2.5–3.0 MeV protons [6], XUV synchrotron radiation [7], magnetoplasma dynamic arc-jet [8,9], and spark discharge [8]. A formation of amino acids [7,8] and RNA bases [6,9] were reported. However, the electric spark almost failed to produce amino acids [8].

We exposed CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O and CO–N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O mixtures to a large-scale laser spark, modeling a chemical action of high-energy-density events (i.e., lightning [10], impact of an extraterrestrial body [11], etc.) in primitive atmospheres containing a large portion of carbon dioxide or monoxide. An HPLC/MS search for four selected amino acids was carried out after running ten laser sparks induced by a high-power laser system in the mixture. The results of this search are reported in this Letter.

\* Corresponding author. Fax: +420-2-868-90265.

E-mail address: [juha@fzu.cz](mailto:juha@fzu.cz) (L. Juha).

## 2. Experimental

Laser-induced dielectric breakdown (LIDB) in the molecular gases was achieved with an iodine photodissociation high-power laser system, working at a fundamental frequency ( $\lambda = 1.3152 \mu\text{m}$ ). Single 400-ps laser pulses were extracted from the Prague Asterix Laser System (PALS) [12] behind 4th amplifier. Each pulse carries an energy of  $(97 \pm 36)$  J. One pulse per twenty minutes is delivered by the laser system. The laser beam was focused in the gas cell by a plano-convex lens with focal length and diameter of 25 and 15 cm, respectively. Pulse energy losses at the focusing lens and cell window do not exceed 15%. Details and scales of the experimental layout can be seen in Fig. 1. The emission spectra of the LIDB plasma were measured with optical multi-channel analyzer OVA-284-V2.0 (ZWG-Berlin, Germany).

The glass absorption cell (Fig. 1a) and all glass instruments (pipettes etc.) were cleaned by concentrated  $\text{HNO}_3$ , then by deionized water (delivered from Milli-Q Gradient A10; Millipore) and baked in an oven at a temperature of  $500^\circ\text{C}$ . The cell was evacuated overnight

using oil-free pump ( $10^{-3}$  Torr) and a liquid nitrogen trap located at the entrance of the cell to protect the cell against an organic contamination, and then filled by the mixture of  $\text{CO}_x\text{-N}_2$  (1:1;  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  – Linde 99%,  $\text{N}_2$  – Messer 99.996%) to atmospheric pressure and by 10 mL of deionized water. The gaseous mixture was, after irradiation, bubbled into 10 mL of deionized water. When all the gas was pumped out (pressure about 1 Torr), the cell was opened, the water was collected, and the cell was washed with 5 mL of deionized water again. All samples were put together, and the volume was reduced in a vacuum evaporator to 2 mL. Then 500  $\mu\text{L}$  of 6 M  $\text{HCl}$  (Lachema, p.a.) was added, and this mixture was heated at  $110^\circ\text{C}$  for 24 h and dried under vacuum.

Derivatization of the sample with dansylchloride for HPLC analysis of amino acids is described in detail in [13]. The solid sample extracted from the cell,  $1 \times 10^{-4}$  mol dansylchloride (Sigma-Aldrich, 99%) and  $3 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Lachema, reagent grade) were dissolved in 500  $\mu\text{L}$  of water/acetonitrile/acetone mixture (1:1:3). Acetonitrile was Chromasolv-gradient grade purchased from Riedel de Haen. The system reacted in the dark at a laboratory temperature for 24 h. The resulting solu-

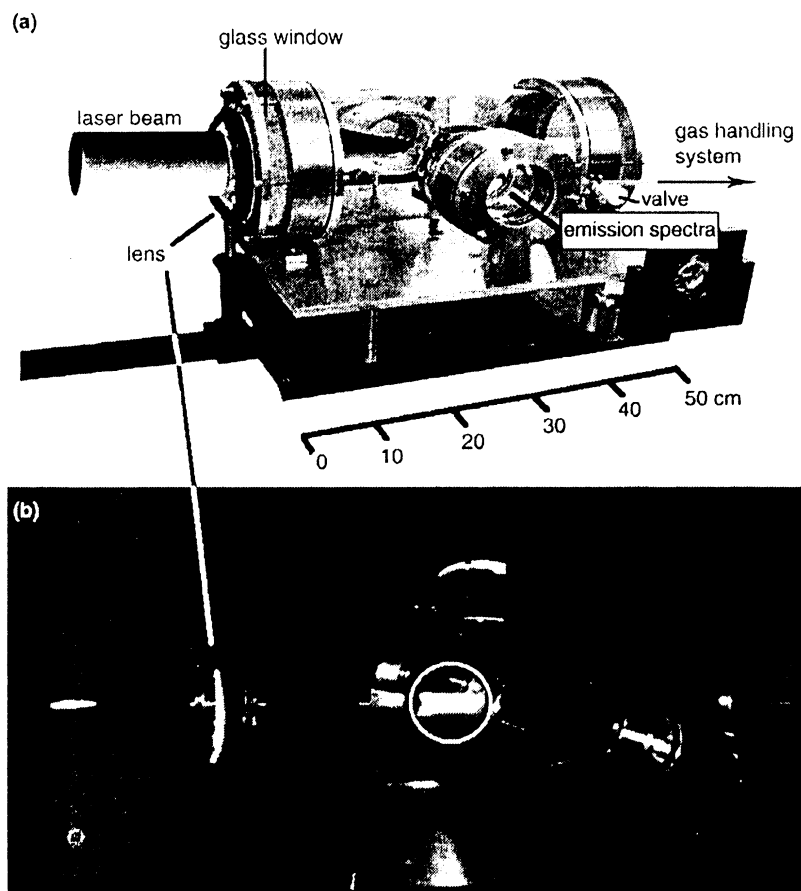


Fig. 1. (a) The layout used for focusing of the PALS beam in the gas mixture. (b) Time-integrated photograph of a plasma created in the cell by a single, 85-J laser pulse focused in the  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture; the laser spark is circled.

tion was acidified by  $\text{KHSO}_4$  (1M; Lachema, reagent grade) to pH 2–3. Then it was extracted three times into 0.5 mL of dichloromethane (Lachema, p.a.), and the residual salts were removed three times by 2 mL of de-ionized water. Finally, the solution was dried in the stream of  $\text{N}_2$  (Messer, 99.996%) and the evaporation residue was dissolved in methanol (Riedel de Haen, Chromasolv-gradient grade; 50  $\mu\text{L}$ ). The standards of amino acids (glycine, alanine, serine, and asparagine; all Sigma-Aldrich) were prepared for the analysis in a similar way.

The HPLC was performed on Finnigan LC/MS system, consisting of vacuum membrane degasser SCM 1000, quaternary gradient pump P 4000, autosampler AS 3000, spectrophotometric diode array detector UV 6000 LP (all Thermo Separation Product, Inc., USA) and ion-trap mass spectrometric detector LCQ (Finnigan Corp., USA). The system was controlled by a personal computer with Xcalibur software (Finnigan Corp., USA) and SN 4000 control unit (Thermo Separation Product, Inc., USA). The Adsorbosphere HS column (250  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) together with the Adsorbosphere HS pre-column (7.5  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ; both from Alltech, thermostated at 30  $^\circ\text{C}$ ) was used for separation of the samples prepared by the procedure described above and standard amino acids in acetonitrile/water mobile phase (linear gradient elution: from 1% to 100% acetonitrile in 30 min, then neat acetonitrile from 30 to 40 min). The flow rate was 0.5 mL/min; 5  $\mu\text{L}$  of methanolic solution was injected. The mass spectrometer worked in a full-scan mode ( $m/z = 50$ –1000 range). Individual dansylated (Dns) amino acids, alanine (retention time of 17.1 min), glycine (15.3 min), serine (13.6 min), and asparagine (24.8 min) were identified based on their mass spectra and by a comparison of retention times of unknowns and standards.

During the experimental campaign held at the PALS facility several blank experiments were performed in the cell. All the procedures described above were carried out, only the laser beam was not sent into the cell. No measurable production of amino acids was found.

### 3. Results and discussion

The centimeter-sized plasma, which is shown in Fig. 1b, was produced by 85-J pulse of near-infrared-laser radiation focused into the gas cell. According to the optical spectra shown in Fig. 2a, the LIDB plasma contains excited carbon and nitrogen ions, atoms and molecules, and CN as well. The spectrum shown in Fig. 2a is very similar to a spectrum (Fig. 2b of graphite-ablation plume expanding into low-pressure nitrogen, generated by a conventional excimer laser [14]). Broadening of emission lines in Fig. 2a is due to the atmospheric pressure of the  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture. The

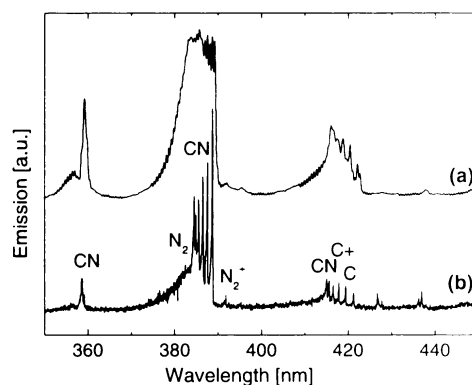


Fig. 2. Comparison of emission spectra (a) measured in this work from the plasma produced by a laser-induced dielectric breakdown in the  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture with (b) that of the plasma formed by KrF excimer laser ablation of graphite under nitrogen (nitrogen pressure: 20 Pa, laser fluence: 5  $\text{J}/\text{cm}^2$ , distance: 1 mm from the target [14]).

similarity of both spectra supports a possibility to simulate chemical processes initiated by a high-energy-density event in a model atmosphere utilizing an ablation plume formed from carbonaceous solids [15].

Chemical consequences of LIDB in the  $\text{CO}_2/\text{CO}$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixtures were evaluated with HPLC/MS. Prior to the analysis, products were hydrolyzed and subsequently derivatized with dansylchloride. Dansylchloride is known to react with amino acids forming corresponding sulfonamides quantitatively. Such Dns-amino acids are easy to separate in reversed-phase HPLC systems and give a high flux of pseudomolecular ions  $[\text{M}+\text{H}]^+$  by atmospheric pressure chemical ionization. The HPLC trace shown in Fig. 3a clearly indicates the presence of alanine among the products formed in the  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture exposed to LIDB plasma, because the peak of Dns-Ala at 17.1 min dominates over other peaks in the chromatogram. To visualize other dansylated amino acids, reconstructed chromatograms were calculated for ions at  $m/z = M_{\text{AA}} + 234.1$ . As an example, reconstructed chromatogram at  $m/z = 309.1$  (Dns-Gly) is shown in Fig. 3b. Retention time of 15.3 min found in Fig. 3b is in a good agreement with the retention time of dansylated glycine standard. Glycine, alanine, serine and asparagine were found in the material prepared from the irradiated  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture by this method. Only alanine was identified among the products formed due to LIDB in the  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture.

The formation of organic molecules from mixtures of low-molecular gases (their composition was related to a cometary impact on early Earth) initiated by the LIDB plasma, has already been reported [16]. Nd:YAG laser, emitting 200 mJ in 15-ns pulse [16] at high repetition rate (i.e., 10 Hz), was used. No organic molecules were produced due to the accumulation of many laser pulses in  $\text{CO}_2$ -rich mixture, while in a fully reducing ( $\text{CH}_4$ -rich) mixture they were synthesized up to  $\text{C}_6$ .



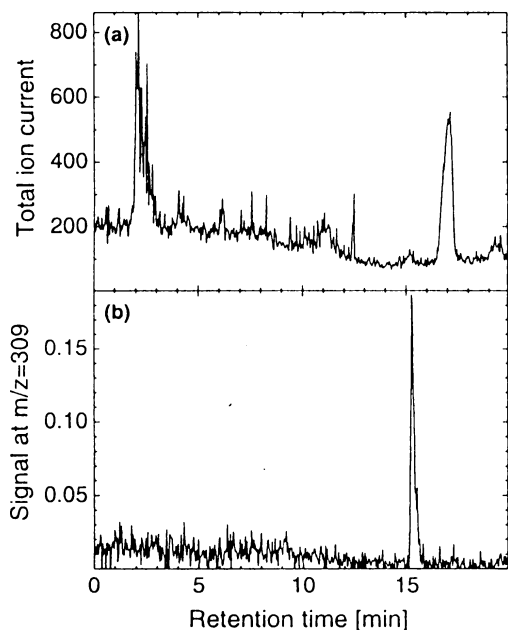


Fig. 3. HPLC/MS trace of a mixture containing various organic compounds synthesized by running ten laser sparks in the  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture, when (a) total ion current is detected and (b) chromatogram is reconstructed at  $m/z = 309$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), which corresponds to dansylated glycine ions.

As opposed to the experiments described above [16], in this work we irradiate a reaction mixture with shorter pulses of higher energy, i.e., the LIDB threshold is approached at much larger diameter of the focused laser beam. Hence, the LIDB plasma is formed in a much larger volume. It was satisfactorily proven (see Fig. 3) that a measurable amount of amino acids was produced by a few 85-J, 400-ps pulses. This result is strongly encouraging for the study of those chemical phenomena at the PALS facility with only one single pulse because there is a reserve in a pulse energy (which can be increased up to 700 J) as well as detection limits of the chemical analytical methods. Such a single-shot experiment would bring the laser-driven model near the real, individual high-energy-density events in planetary atmospheres. The single shot technique is also able to protect produced organic molecules against their decomposition by energetic photons (i.e., UV/VUV radiation) and highly reactive species generated in repeated laser-plasma runs. Degradation and modification of larger molecules by LIDB plasma have been reported in numerous papers, see for e.g., [17] and [18], respectively.

The high pulse energy and the relatively short pulse duration result in the observed large volume (see Fig. 1b) of the laser spark. According to the data presented in [19,20] the intensity breakdown threshold might be localized in a vicinity of  $2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$  for our laser and gas mixture. The focused PALS beam, used in the present work, reaches that intensity level when its

diameter drops to 3.0 cm. The  $10 \text{ cm}^2$  breakdown area seems to be a realistic estimation with respect to a picture of the expanded plasma in Fig. 1b.

In conclusion, several amino acids were found by HPLC/MS in the  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixtures, each exposed to ten 85-J pulses of focused near-infrared-laser radiation. A spark discharge running in  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture for eight hours (total energy input in the mixture was of 160 kJ) is not able to produce alanine [8] and focusing of many low-energy laser pulses in  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture does not produce organic molecules [16]. A large-scale, relatively hot dense LIDB plasma, delivering to the irradiated system a substantial amount of energy within a few shots, is responsible for an appearance of the organic molecules in the mixture of simple inorganic gases irradiated with the high-power laser system. The initial experiments, described here, represent the first step towards the study of chemical changes caused by the LIDB plasma produced by a single laser shot delivered from the PALS facility.

#### Acknowledgements

This work was funded by the Czech Ministry of Education within the framework of programs INGO (Grant LA055) and National Research Centers (Grant LN00A100), by the Czech Academy of Sciences within Project K20431105-AVCR, and by the Czech government in a frame of the Institutional Research Plans (Project 'Research in ionized media and studies of non-linear and quantum systems'; grant AV0Z1-010-921). Support from the Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague (Project Z4 055905) is likewise acknowledged.

#### References

- [1] S.L. Miller, *Science* 117 (1953) 147.
- [2] S.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2351.
- [3] J.F. Kasting, *Science* 259 (1993) 920, and references therein.
- [4] G. Schlesinger, S.L. Miller, *J. Mol. Evol.* 19 (1983) 376.
- [5] J. Takahashi, Y. Utsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) L1268.
- [6] S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H.J. Cleaves, S.L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 14628, and references therein.
- [7] J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, T. Saito, Y. Utsumi, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 877.
- [8] S. Miyakawa, A.B. Sawaoka, K. Ushio, K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6853.
- [9] S. Miyakawa, K. Murasawa, K. Kobayashi, A.B. Sawaoka, *J. Amer. Chem. Soc.* 121 (1999) 8144.
- [10] C. Chyba, C. Sagan, *Orig. Life Evol. Biosph.* 21 (1991) 3.
- [11] C. Chyba, C. Sagan, *Nature* 355 (1992) 125.
- [12] K. Jungwirth, A. Cejnarova, L. Juha, B. Kralikova, J. Krasa, E. Krousky, P. Krupickova, L. Laska, K. Masek, T. Moeck, M. Pfeifer, A. Präg, O. Renner, K. Rohlena, B. Rus, J. Skala, P. Straka, J. Ullschmied, *Phys. Plasmas* 8 (2001) 2495.

- [13] N. Seiler, in: K. Blau, J.M. Halket (Eds.), *Handbook of Derivates for Chromatography*, Wiley, Chichester, 1993, p. 179.
- [14] Z. Zeinger, M. Novotný, M. Bulíř, J. Lančok, P. Kubát, M. Jelínek, *Contr. Plasma Phys.* 43 (2003) 426.
- [15] G.G. Managadze, W.B. Brinckerhoff, A.E. Chumikov, *Geophys. Res. Lett.* 30 (2003) 1247.
- [16] C.P. McKay, W.J. Borucki, *Science* 276 (1997) 390.
- [17] Y. Langsam, A.M. Ronn, *Chem. Phys.* 54 (1981) 277.
- [18] A. Ouchi, M. Sakuragi, *Eur. J. Org. Chem.* (1999) 2249.
- [19] J.B. Simeonsson, A.W. Miziolek, *Appl. Phys.* B59 (1994) 1.
- [20] Yu.P. Raizer, *Laser-Induced Discharge Phenomena*, Consultants Bureau, New York, 1977.

## CHEMICKÉ PROJEVY LASEROVÝCH JISKER

DAGMAR BABÁNKOVÁ<sup>a,b,c</sup>, SVATOPLUK  
CIVIŠ<sup>b</sup> a LIBOR JUHA<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, <sup>b</sup>Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>c</sup>Katedra fyzikální a makromolekulární chemie Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2, <sup>d</sup>Ústav fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8  
babankova@jh-inst.cas.cz, civis@jh-inst.cas.cz, juha@fzu.cz

Došlo 1.3.04, přepracováno 20.5.04, přijato 29.5.04.

Klíčová slova: laserové jiskry, plazmochemie, laserová chemie, fotochemie

## Obsah

1. Úvod
2. Anorganická a organická chemie laserových jisker: přehled chemických reakcí iniciovaných laserovým plazmatem
3. Geochemie s laserovými jiskrami: laboratorní simulace atmosférických dějů o vysoké hustotě energie
4. Fyzikální chemie laserových jisker: Jakými způsoby může laserové plazma iniciovat chemické reakce?
5. Závěr

## 1. Úvod

Poměrně krátce po objevu laseru bylo zjištěno (viz práce v cit.<sup>1-3</sup>), že při fokusování laserového záření v plyném 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. Jednotlivé volné elektrony, vytvořené při většinou nerezonanční interakci laserového záření s plynem či nahodile vzniklé jinými procesy, jsou v silném elektromagnetickém poli fokusovaného laserového svazku urychleny na energie umožňující srážkově ionizovat atomy či molekuly plynu za vzniku dalších elektronů, které se zmíněným způsobem urychlují. Celý proces se mnohokrát opakuje, dochází ke kaskádové ionizaci plynu vytvářející plazma. Tento jev byl nazván

laserovou jiskrou. Od běžného jiskrového výboje se liší především absencí elektrod a na ně vloženého vnějšího elektrického napětí. Ačkoli fyzikální podstata laserových jisker se již stala předmětem celé řady souborných referátů a monografií (např.<sup>2-4</sup>), jejich chemické projevy dosud takto zpracovány nebyly.

V tomto příspěvku se omezíme výhradně na chemické účinky LIDB v homogenních (alespoň na počátku ozařování) plyných soustavách. Tvorba laserového plazmatu na povrchu pevné fáze či v kapalině má často též zajímavé chemické důsledky, které jsou poslední dobou intenzivně studovány. Materiál o těchto jevech je poměrně rozsáhlý, a vymyká se rozsahu tohoto příspěvku.

## 2. Anorganická a organická chemie laserových jisker: přehled chemických reakcí iniciovaných laserovým plazmatem

Již v roce 1966 bylo prokázáno<sup>5</sup>, že spuštění laserové jiskry v molekulárním plynu vede k významným chemickým změnám v ozařené 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 rozkladných a ionizačních procesů (C, C<sup>+</sup>, C<sup>2+</sup>, Cl<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>). Ovšem i v jednonukleových molekulárních plynech došlo k tvorbě C<sub>2</sub>. To svědčí o otevření reakčních cest vedoucích ke vzniku víceuhlíkových molekul. Pomocí hmotové spektrometrie a plynové chromatografie byly v CCl<sub>4</sub> a CHCl<sub>3</sub> vystavených účinkům laserových jisker skutečně identifikovány molekuly tetrachlorethenu, hexachlorethanu, hexachlorbenzenu a oktachlornaftalenu.

Přestože výzkum chemických projevů laserových jisker byl zahájen ozařováním organických molekul<sup>5</sup>, pokračoval od poloviny sedmdesátých let hlavně s anorganickými plyny. Touto problematikou se soustavně zabýval Ronn a spol.<sup>6-10</sup>. Využívali výkonového pulzního laseru CO<sub>2</sub>, generujícího intenzivní IČ záření (pokud není uvedeno jinak, byl laser naladěn na 10,6 μm) v pulzech délky ~ 100 ns nesoucích energii ~ 1 J. Praktickým cílem těchto experimentů byla příprava malých pevných částic síry<sup>6</sup> a různých kovů (Fe, Mo, Cr) působením laserové jiskry na sulfid karbonylu<sup>6,7</sup>, fluorid sírový ve směsi s molekulárním vodíkem<sup>8</sup> a na karbonyly uvedených kovů<sup>9</sup>. Ronn a Earl<sup>10</sup> stimulovali LIDB reakci



Z ozařené směsi se vyloučily jemné částice UF<sub>5</sub>. K renesanci zájmu o LIDB metodu syntézy malých pevných částic došlo s rozvojem výzkumu pevných nanočástic

a nanočásticových materiálů. Majima a spol.<sup>11</sup> opakovali Ronnovy experimenty s  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . LIDB rozkladem pentakarbonylu železa připravili vysoce isomorfní nanočástice železa o středním charakteristickém rozměru 13 nm. Popsaná metoda vykazuje ve srovnání s  $\text{CO}_2$  laserem indukovaným rozkladem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  fotosensibilizovaným  $\text{SF}_6$ , kterým se autoři zabývali dříve, několik podstatných výhod. Především není třeba vytvářet homogenní směs  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a  $\text{SF}_6$ , která je nestabilní už při laboratorní teplotě. Laserová jiskra poskytuje železo rozkladem čistého  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , což vylučuje kontaminaci vytvořených nanočástic železa nežádoucím  $\text{FeF}_2$ . 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 částic a reakční zóna vůbec jsou lokalizovány v blízkosti fokusu svazku a tak vzdáleny od vstupních okének kvety. Nedochází k jejich tepelnému namáhání, zapojení do reakční soustavy a preferenční depozici částic na nich v takové míře, kterou musíme uvažovat vždy při ozařování silně absorbujícího reagujícího plynu (např. zmíněný  $\text{SF}_6$ ) v kvetě. Tento výčet jsme zde podrobně uvedli, neboť umožňuje na konkrétním případě demonstrovat hlavní výhody chemie LIDB ve srovnání s příslušnými postupy konvenční laserové chemie. V práci<sup>11</sup> čtenář nalezne dalších odkazy na využití laserové jiskry k syntéze malých pevných částic.

Prokázalo se<sup>6,7</sup>, že v jednoduché, účinkům plazmatu LIDB vystavené reakční soustavě, jakou je např. plynný COS v kontaktu s produkty svého rozkladu, tj. oxidem uhelnatým a pevnými částicemi síry, se přednostně štěpí nejslabší vazba uhlík-síra za vzniku termodynamicky stálých produktů. Reakce indukované LIDB 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. Např. Kojima a Naito<sup>12</sup> indukovali pulzním  $\text{CO}_2$  laserem jiskru v  $\text{CO}_2$  a směsi CO s  $\text{O}_2$ , s cílem zjistit vliv LIDB na reakci



Blazejowski a Lampe<sup>13</sup> použili stejný laser k realizaci jiskry ve směsi  $\text{H}_2$  s  $\text{D}_2$ , 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 plazmatu LIDB a jeho chemickými účinky.

Nyní se vrátíme k organickým látkám, jimiž jsme přehled chemie laserových jisker zahájili. Již v první Ronnově práci<sup>6</sup> byla kromě zmíněných anorganických sloučenin studována i jedna organokovová. Šlo o ferrocen.  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , rozkládající se působením laserové

jiskry za vzniku depozitu železa. V práci<sup>14</sup>, 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  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Vzhledem k tomu, že v průrazovém spektru  $\text{CH}_4$  dominují radikály  $\text{C}_2$ , CH a H, předpokládá se tento mechanismus tvorby acetylénu:



Při ozáření halogenderivátů methanu se ukázalo, že molekulární fragmenty jako  $\text{CF}_2$  a  $\text{CF}_3$  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. Plazmatem LIDB působili na pět dalších nasycených uhlovodíků (ethan, propan, butan, isopentan a cyklohexan) Kojima a Naito<sup>12</sup>.  $\text{CH}_4$  zreagoval, obdobně jako v práci<sup>14</sup>, hlavně na  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Autoři<sup>12</sup> konstatovali, že tím se iniciace LIDB liší od radiolýzy, fotolýzy a působení některých elektrických výbojů. Ty totiž produkují jako hlavní produkt  $\text{C}_2\text{H}_6$ .  $\text{C}_2\text{H}_2$  dominuje produktům přeměny  $\text{CH}_4$  v rázové trubici. Vysoký výtěžek  $\text{C}_2\text{H}_2$  tedy dostáváme při náhlém ochlazení energetizovaného  $\text{CH}_4$ , což je pro laserovou jiskru, rychle expandující do okolního chladného plynu, dobře splněno.

Dosud nejsystematičtější studium LIDB rozkladu uhlovodíků realizovali Quinn, Sabet a Alyassini<sup>15</sup>. V závislosti na energii laserového pulzu, vlnové délce pulzního laseru  $\text{CO}_2$  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 čáru vykazující nenulovou absorpci v ozařované molekule. Na čarách nacházejících se mimo IČ absorpční pásy příslušné molekuly nebyla pozorována žádná luminescence. 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. Autoři<sup>15</sup> odvozují, že se jedná o typické projevy LIDB. Spektra slabé a silné emise jsou velmi podobná; odpovědný jsou za ně radikály  $\text{C}_2$  a CH. Všechny tři alifatické uhlovodíky poskytují v obou ozařovacích režimech jako hlavní produkty  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  a  $\text{H}_2$ . V režimu slabé emise jich ovšem vznikají pouze stopová množství. V benzenu vyprodukovala laserová jiskra  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  a pevné uhlíkové částice.

Quinn a spol.<sup>15</sup> mimo jiné ukázali, že i když bývá plazma LIDB většinou generováno v plynech neabsorbujících laserové záření, lze tento způsob laserové stimulace chemických reakcí použít i u absorbujících molekul. Předmětem práce<sup>16</sup> bylo spektroskopické studium emise

plazmatu produkovaného v  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CF_4$  a  $CH_3COCF_3$  fokusovaným zářením laseru TEA  $CO_2$  nalaďeného na čarách rezonujících s IČ aktivními módy příslušných molekul. Výhodou užití takového přístupu může být, že pro absorbující molekuly leží práh LIDB většinou na výrazně nižších energiích, než pro neabsorbující plyn. Se stejným laserem tak lze generovat větší objem plazmatu.

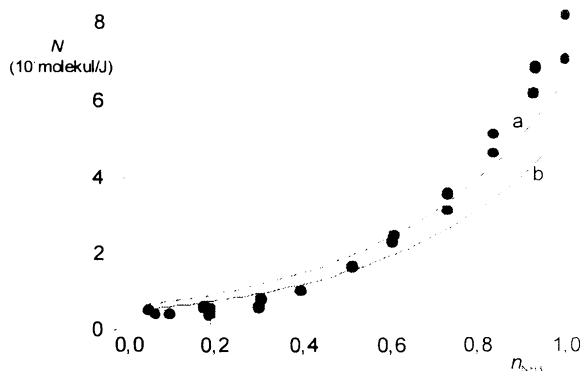
Ouchi a Sakuragi<sup>17</sup> indukovali laserovým plazmatem dehydrochloraci 1,2-dichloropropanu. Její průběh porovnali s vysokoteplotní termickou reakcí a zjistili téměř totožný průběh. Laserová jiskra však při studiu pyrolýzy umožňuje eliminovat vliv stěn reaktoru a ohřevu reagujícího plynu skrze ně.

Závěrem zmíníme prakticky motivované experimenty. Při syntéze nanočástic s využitím laserových jisker se již uplatnily také organické látky. Oyama a Takeuchi<sup>18</sup> iniciovali ve směsi benzenu a chloridu boritého laserovou jiskrou, s jejíž pomocí připravili částice o charakteristických rozměrech několika desítek nanometrů, složené z  $B_4C$  a grafitu. Fu a spol.<sup>19</sup> připravili ultrajemné částice SiC působením laserové jiskry ve směsi  $CH_4-SiH_4-H_2/Ar$ . Značná pozornost<sup>20</sup> je věnována studiu působení laserových jisker při zážehu palivových směsí, především methanových.

### 3. Geochemie s laserovými jiskrami: laboratorní simulace atmosférických dějů o vysoké hustotě energie

Silný impuls současnému výzkumu chemických procesů 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 Guillory<sup>21</sup>. 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 článku<sup>22</sup>). Následné chemické studie byly věnovány hlavně produkci organických sloučenin<sup>23–25</sup> nutných pro vznik života a oxidů dusíku<sup>26,27</sup> ( $NO$  a  $NO_2$ , vznikajících v dusíkových atmosférách účinkem blesku), za různých modelových reakčních podmínek. Ve všech těchto experimentech bylo ke generaci plazmatu LIDB užito pulzů Nd:YAG laseru délky  $\sim 1\div 10$  ns a energie  $\sim 100$  mJ. Nízká energie pulzů je kompenzována vysokou opakovací frekvencí – typicky 10 Hz. Neodymový laser většinou<sup>23–26</sup> pracoval na fundamentální frekvenci ( $\lambda = 1064$  nm). Pouze jedna práce<sup>27</sup> využívala druhé harmonické ( $\lambda = 532$  nm). Základní parametry plazmatu LIDB 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  $N_2$  s příměsí  $CH_4$ . Rana atmosféra Titanu byla ovšem směsí  $NH_3$  a  $CH_4$ . McKay a spol.<sup>23</sup> simulovali pomocí laserových jisker dopad velmi rychlého meteoritu do této atmosféry, s cílem zjistit, zda by takové dopady mohly účinně přeměňovat  $NH_3$  rané atmosféry na  $N_2$  a z  $CH_4$  vytvářet další organické sloučeniny. Pomocí plynové chromatografie a IČ spektrofotometrie stanovili, že ve směsi  $NH_3-CH_4$  vzniká působením plazmatu LIDB  $N_2$  s poměrně vysokým výtěžkem  $1.2 \cdot 10^{17}$  molekul/J. To prokazuje, že vysokorychlostní dopady meteoritu do rané atmosféry Titanu mohly způsobit kvantitativní přeměnu  $NH_3$  na  $N_2$ , což se dříve přičítalo pouze účinkem slunečního UV záření. Výtěžek srovnatelný s  $N_2$  byl stanoven rovněž pro  $HCN$  a  $C_2H_2$ . Jen o něco málo nižší hodnoty byly nalezeny pro uhlovodíky  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  a  $CH_3C\equiv CH$ . S nejvyšším výtěžkem,  $2.1 \cdot 10^{18}$  molekul/J, se vytvářel  $H_2$ . Molární zlomek  $NH_3$  měnili od 0,05 do 1,0; výše uvedené výtěžky se vztahují ke směsi  $NH_3-CH_4$  s molárním zlomkem  $NH_3$  rovným 0,5. Vysokoteplotní rovnovážný model vystihuje naměřené hodnoty výtěžků  $N_2$  a jejich závislost na molárním zlomku  $NH_3$  ve směsi, pokud rovnováha zamrzla (byla zabrzděna resp. fixována) ve stavu daném pro 4000 K (tzv. freeze-out temperature). Srovnání výsledku této a další možné simulace (předpokládá se nižší teplota zamrznutí rovnováhy a výsledek je korigován určitým faktorem) s experimentální závislostí je na obr. 1. V průměru jsou jednotlivé experimentální a teoretické hodnoty výtěžku v poměrně dobré shodě; odchylky charakteru závislosti jsou ovšem misty dobře patrné. Pro další produkty není shoda již tak dobrá. Autoři<sup>23</sup> proto navrhli použít model rovnováhy zamrzlé při 2000 K s korekcemi (plná čára na obr. 1) a hlavně pro malé uhlovodíky započítat jejich syntézu fotochemickými reakcemi indukovanými-



Obr. 1. Závislost výtěžku  $N_2$  ( $N$ ,  $10^{17}$  molekul/J) na molárním zlomku  $NH_3$  ( $n_{NH_3}$ ) ve směsi  $NH_3-CH_4$ , simulující ranou atmosféru Titanu, vystavené působení plazmatu LIDB (upraveno dle cit.<sup>23</sup>). • hodnoty výtěžku stanovené v experimentech s laserovou jiskrou; a, b závislosti vypočtené metodou zamrzlých rovnováh, a – 4000K, b – 2000K (x 1/4)

mi UV zářením laserové jiskry.

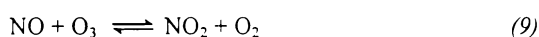
LIDB směsi  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$  byl proveden s cílem<sup>24</sup> odhadnout účinnost tvorby  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  a  $\text{C}_3\text{H}_8$  v současné atmosféře Titanu iniciované blesky a dopady vesmírných těles. 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. Výtěžky  $\text{HCN}$  a  $\text{C}_2\text{H}_2$  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 práci<sup>23</sup>, to autoři připisují<sup>24</sup> významnému podílu UV fotochemických reakcí na tvorbě těchto produktů.

McKay a Borucki<sup>25</sup> indukovali laserové jiskry ve dvou plynných směsích ( $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{S}$  a  $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ), 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  $\text{CH}_4$  vznikla řada organických sloučenin, až šestiuhlíkových. Po delších expozicích (až 20 min při opakovací frekvenci laseru 10 Hz) vzniká v květě i pevný depozit obsahující sloučeniny s aminovou skupinou, což svědčí o možnosti syntézy aminokyselin za daných podmínek. Ve směsi bohaté na  $\text{CO}_2$  nevznikly žádné organické látky.

Tvorba oxidů dusíku ( $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ ) ve vzduchu, jímž prochází bleskový kanál, byla úspěšně simulována laserovou jiskrou<sup>26,27</sup>. Dle Zeldoviče<sup>28</sup> vzniká  $\text{NO}$  ve vysoce přehřátém vzduchu následovně:



$\text{NO}_2$  se pak vytváří z  $\text{NO}$  reakcemi<sup>27</sup>:



Přestože byl tento, z hlediska chemie atmosféry velmi důležitý<sup>29</sup>, proces laboratorně studován převážně s využitím elektrických výbojů (viz práce v cit.<sup>26,27,29</sup>), studie s laserovou jiskrou<sup>26,27</sup> významně přispěly k objasnění mechanismu chemického působení plazmatu. Podrobněji o nich proto pojednáme v následující kapitole.

Reakce diskutované v předcházejícím odstavci jsou v současnosti základem abiotické fixace atmosférického dusíku. Je velmi pravděpodobné, že kolaps tohoto mechanismu produkce  $\text{NO}$  se stal podnětem pro vznik biologického aparátu fixace  $\text{N}_2$ . Kdy a jak mohlo k něčemu takovému v průběhu historického vývoje zemské atmosféry dojít? Pomocí laserové jiskry ve směsi  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  bylo prokázáno<sup>30</sup>, že pokles molárního zlomku  $\text{CO}_2$  ve směsi vede k dramatické redukci výtěžku  $\text{NO}$ . Pokles parciálního tla-

ku  $\text{CO}_2$  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  $\text{HCN}$  v methanové atmosféře, se pak stačily vytvořit i biologické mechanismy fixace dusíku.

#### 4. Fyzikální chemie laserových jisker: Jakými způsoby může laserové plazma iniciovat chemické reakce?

V centrální oblasti laserové jiskry, přímo v laserem indukovaném plazmatu, můžeme 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. Musíme tedy hledat odpověď na otázku, jakými procesy vlastně může laserová jiskra indukovat chemické reakce v molekulárním plynu. Energie laserového svazku, depozovaná v jiskře, se do okolí dostává v zásadě třemi cestami:

- 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.

Jak se na tvorbě  $\text{NO}$  indukované laserovou jiskrou ve vzduchu podílí ohřev reakční směsi rázovou vlnou a expandujícím plazmatem vyšetřoval Navarro-González a spol.<sup>26</sup>. 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 %  $\text{NO}$  tvoří v horkém plynu expandující jiskry. Chemické působení rázové vlny je zde zanedbatelné.

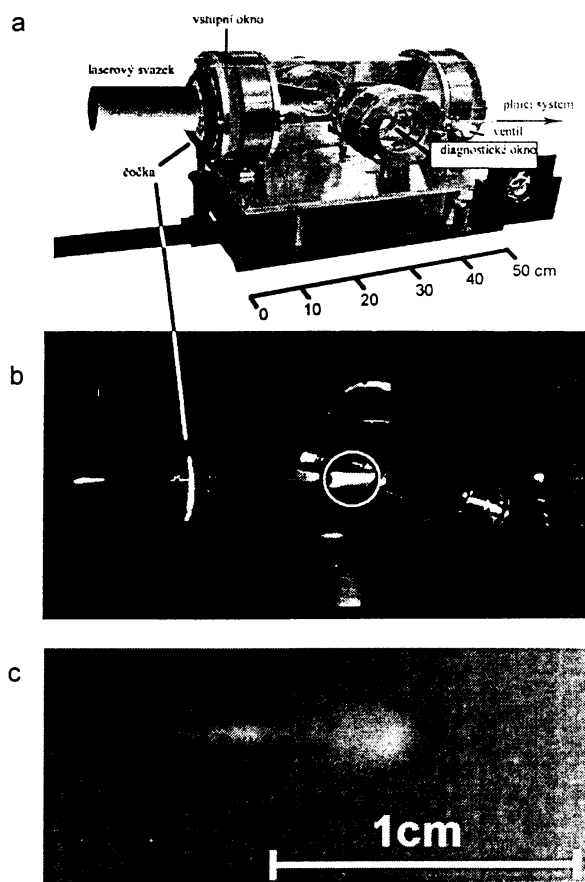
Rahman a Cooray<sup>27</sup> sledovali pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru produkci  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  indukovanou laserovým plazmatem generovaným ve vzduchu. Energie

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 NO<sub>2</sub>, který byl roven 2,2. Poměr vyšší než jedna je v logice vzniku NO<sub>2</sub> z NO reakcemi (9) a (10). Zajímavé je, že se účinkem elektrických výbojů tvoří NO<sub>2</sub> jen 10 mol.% z celkového množství NO a NO<sub>2</sub>. Poměr výtěžků NO a NO<sub>2</sub> s laserovou jiskrou je tedy výrazně nižší než při elektrickém výboji, i když celkový výtěžek NO<sub>x</sub> je v obou případech prakticky totožný. Proč tomu tak je, není zatím jasné. Hlavním cílem práce<sup>27</sup> 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 rychle, aby se vytvořený NO nestačil rozložit, rovnováha se zabrzdí (zamrzne) ve stavu typickém pro teploty  $\geq 3000$  K. K tomu dochází při expanzi plazmatu LIDB do chladného okolního plynu. Model expanze laserové jiskry užity v práci<sup>27</sup> umožňuje vypočítat pro danou energii laserového pulzu objem vzduchu zahřátého na teplotu  $\geq 3000$  K. Hodnoty výtěžku NO<sub>x</sub> 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 Ronn<sup>9</sup> v různých karbonylech kovů excitaci výchozích látek a produktů UV-Vis zářením plazmatu vytvořeného fokusací TEA CO<sub>2</sub> laseru. Výše již byly zmíněny pozdější práce<sup>23–25</sup>, kde se podstatný podíl na chemických účincích laserové jiskry přisuzuje právě fotochemickým reakcím. Ke stanovení podílu fotochemických účinků UV záření plazmatu LIDB na celkových chemických změnách v okolním plynu byla využita<sup>24,25</sup> dvojitá kyveta, jejíž části byly od sebe odděleny MgF<sub>2</sub> okénkem propouštějícím UV záření. Tak se zjistilo, že fotochemicky vzniká čtvrtina celkového množství C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, polovina C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a desetina HCN vytvořeného laserovou jiskrou ve směsi plynů bohaté na CH<sub>4</sub>.

Záření velmi horkého plazmatu LIDB by mohlo vyřešit těžkosti, které provázejí studium syntézy organických sloučenin ve směsi plynů o složení rané zemské atmosféry ozařených rentgenovým synchrotronovým zářením<sup>31,32</sup>. 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 pětletak<sup>33</sup>. 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 radiálně 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.

Vyzařování jiskry v XUV spektrálním oboru se nelineárně zvyšuje s rostoucí energií laserového pulzu. Užítí



Obr. 2. Optické fotografie laserových jisker indukovaných za atmosférického tlaku; a,b) jodovým fotodisociačním laserem ( $\lambda = 1,3152 \mu\text{m}$ , energie pulzu za vstupním oknem kyvety byla 85 J, délka pulzu činí 450 ps; fokusováno skleněnou čočkou s ohniskovou délkou 25 cm; na fotografii 2b je plazma LIDB zakroužkováno) ve směsi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sup>34,35</sup> a c) laserem TEA CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , energie pulzu  $\leq 3$  J, délka pulzu 100 ns; fokusováno Ge čočkou s ohniskovou délkou 5 cm) ve vzduchu<sup>36</sup>

vysoce výkonového laseru, jehož jednotlivé pulzy nesou energii  $\sim 100$  J, pro stimulaci chemických reakcí LIDB má i jiná specifika. Značnému energetickému obsahu odpovídá při dané délce pulzu vysoká intenzita. Fokusujeme-li takový svazek v plynu, dosáhneme průrazové intenzity na podstatně delší vzdálenosti od ohniska, kde je průměr svazku mnohem větší. S výkonovým, 100-J pulzem lze tedy vyprodukovat řádově větší objemy plazmatu LIDB (obr. 2b), než dosud užívanými pulzy o energiích  $\sim 0,1 \div 1$  J (obr. 2c). Připočteme-li k tomu, že množství produktů jsou úměrná energii, deponované v plazmatu LIDB, lze plazmochemický experiment realizovat s jedním laserovým pulzem. Výkonový laser tak umožňuje vytvořit realistický model procesů, zmíněných v předchozí části tohoto referátu. Dosud k tomu využívané malé, vysokorepeticční lasery generují jen velmi malý objem plazmatu, nesouměřitelný s velkými objemy plazmatu atmosférických dějů. Jeden pulz o energii  $\sim 100$  mJ těž obvykle produkuje ne-

stanovitelná množství produktů. Aby byla chemická analýza produktů možná, je třeba akumulovat v kyvetě účinky několika tisíc pulzů. Plazmatu LIDB 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 podmínku umožní naplnit pulzy s energetickým obsahem ~ 100 J. Orientační experimenty, realizované s výkonovým jodovým fotodisociačním laserovým systémem<sup>34</sup> PALS, již poskytly nadějně výsledky v tomto směru. Deset pulzů, každý o energii 85 J, fokusovaných do směsi CO/CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O vytvořilo taková množství aminokyselin, která již bylo možno spolehlivě stanovit kapalinovou chromatografií<sup>35</sup>.

Třetí cesty, kterou energie laserové jiskry stimuluje chemické reakce, se kromě výše zmíněných fotonů mohou v principu účastnit i nabitě částice emitované horkým plazmatem jiskry. Rozsah vlivu nabitých částic plazmatu jiskry na okolní plyn je dán v první řadě tlakem tohoto plynu a elektronovou hustotou a teplotou plazmatu LIDB. Langsam a Ronn<sup>9</sup> 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<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> a SiF<sub>4</sub>) vyšetřovali Jeleckij, Klimov a Legasov<sup>37</sup>; dospěli k závěru, že při dostatečně nízkých tlacích ( $p < 2,7$  kPa) je pozorovaný poměrně účinný rozklad SF<sub>6</sub> a NF<sub>3</sub> způsoben hlavně reaktivním záchytem volných elektronů z plazmatu LIDB. SiF<sub>4</sub> se za daných podmínek rozkládal velmi neochotně. Autoři<sup>37</sup> to vysvětlují tím, že reaktivní elektronový záchyt na SiF<sub>4</sub> nabývá nezanedbatelných hodnot účinných průřezů jen v úzkém rozsahu kinetických energií elektronů.

## 5. Závěr

Stimulace chemických reakcí laserovou jiskrou je dobře zavedenou, nicméně dosud jednou z nejméně rozvinutých disciplín laserové chemie. Laserová jiskra působí na okolní plyn tepelně jeho zahřátím expandujícím plazmatem a rázovou vlnou, fotochemicky resp. radiačně chemicky, krátkovlnným zářením a energetickými částicemi. Přestože se v literatuře nachází řada dílčích poznatků o zmíněných mechanismech, práce, která by hodnověrně popsala podíl všech těchto faktorů na tvorbě produktů nějaké konkrétní laserové plazmochemické reakce, dosud publikována nebyla. Zajímavé využití LIDB v chemii představuje například syntéza nanočástic či studium zážehu palivových směsí; nejsilnější motivace se však nyní nachází na poli laboratorního výzkumu chemických účinků dějů o vysoké hustotě energie v planetárních atmosférách, současných i historických. Moderní výkonové laserové systémy umožňují realizovat tyto simulace jedním pulzem o vysokém obsahu energie, tedy realističtější, než tisíce nízkoenergetických pulzů, jak tomu bylo dosud.

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční podporu poskytnutou v rámci projektů LA055, LN00A100, a nejnověji 1P2004LA235. Dále děkují autorům práce<sup>36</sup> a redakci Čs. Čas. Fyz. za svolení k přetištění obr. 2c.

## LITERATURA

1. Ready J. F.: *Effects of High-Power Laser Radiation*, str. 212. Academic Press, New York 1971.
2. Rajzer Ju. P.: *Lazernaja iskra i rasprostraněnije razryadov*. Nauka, Moskva 1974.
3. Weyl G. M., v knize: *Laser-Induced Plasmas and Applications* (Radziemski L. J., Cremers D. A., ed.), str. 1. M. Dekker, New York 1989.
4. Villagrán-Muniz M., Sobral H., Navarro-González R., Velázquez P. F., Raga A. C.: *Plasma Phys. Control. Fusion* 45, 571 (2003).
5. Adelman A.H.: *J. Chem. Phys.* 45, 3152 (1966).
6. Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 42, 202 (1976).
7. Schwebel A., Ronn A. M.: *J. Phys. Chem.* 87, 4375 (1983).
8. Lin S. T., Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 56, 414 (1978).
9. Langsam Y., Ronn A. M.: *Chem. Phys.* 54, 277 (1981).
10. Ronn A. M., Earl B. L.: *Chem. Phys. Lett.* 45, 556 (1977).
11. Majima T., Miyahara T., Haneda K., Ishii T., Takami M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4759 (1994).
12. Kojima H., Naito K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, 396 (1981).
13. Blazejowski J., Lampe F. W.: *Appl. Phys. B41*, 109 (1986).
14. Schwebel A. H., Ronn A. M.: *Chem. Phys. Lett.* 100, 178 (1983).
15. Quinn M., Sabet Z., Alyassini N.: *J. Phys. Chem.* 86, 2880 (1982).
16. Fantoni R., Borsella E., Caneve L., Piccirillo S.: *Nuov. Cim. D11*, 479 (1989).
17. Ouchi A., Sakuragi M.: *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2249.
18. Oyama T., Takeuchi K.: *Carbon* 37, 433 (1999).
19. Fu G. S., Yu W., Li X. W., Han L., Zhang L. S.: *Phys. Rev. E52*, 5304 (1995).
20. Phuoc T. X., White F. P.: *Combust. Flame* 119, 203 (1999).
21. Davis D. D., Smith G. R., Guillory W. A.: *Orig. Life* 10, 237 (1980).
22. Desch S. J., Borucki W. J., Russell C. T., Bar-Num A.: *Rep. Prog. Phys.* 65, 955 (2003).
23. McKay C. P., Scattergood T. W., Pollack J. B., Borucki W. J., Van Ghyseghem H. T.: *Nature* 332, 520 (1988).
24. Scattergood T. W., McKay C. P., Borucki W. J., Giver L. P., Van Ghyseghem H., Parris J. E., Miller S. L.: *Icarus* 81, 413 (1989).
25. McKay C. P., Borucki W. J.: *Science* 276, 390 (1997).
26. Navarro-González R., Villagrán-Muniz M., Sobral H.



- Molina L. T., Molina M. J.: *Geophys. Res. Lett.* 28, 3867 (2001).
27. Rahman M., Cooray V.: *Opt. Laser Technol.* 35, 543 (2003).
28. Zel'dovich Y. B., Raizer Y. P.: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, str. 374. Academic Press, New York 1966.
29. Chameides W. L.: *The Earth's Electrical Environment*, str. 70. National Academy Press, Washington D.C. 1986.
30. Navarro-González R., McKay C. P., Mvondo D. N.: *Nature* 412, 61 (2001).
31. Juha L.: *Čs. Čas. Fyz.* 49, 259 (1999).
32. Utsumi Y., Hattori T.: *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1387 (2002).
33. Takahashi J., Utsumi Y., Hosokawa T., Ushiki J., Tadano T.: *J. Synchrotron. Rad.* 5, 548 (1998).
34. Jungwirth K., Cejnarová A., Juha L., Králíková B., Krása J., Krouský E., Krupičková P., Láška L., Mašek K., Mocek T., Pfeifer M., Prág A., Renner O., Rohlena K., Rus B., Skála J., Straka P., Ullschmied J.: *Phys. Plasmas* 8, 2495 (2001).
35. Civiš S., Juha L., Babánková D., Cvačka J., Frank O., Jehlička J., Králíková B., Krása J., Kubát P., Muck A., Pfeifer M., Skála J., Ullschmied J.: *Chem. Phys. Lett.* 386, 169 (2004).
36. Gavrilov P., Pospíšilová M., Vrbová M.: *Čs. Čas. Fyz.* 31, 479 (1981).
37. Jeleckij A. V., Klimov V. D., Legasov V. A.: *Chim. Vys. Energ.* 13, 459 (1979).

**D. Babánková<sup>abd</sup>, S. Civiš<sup>b</sup>, and L. Juha<sup>ac</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Physics*, <sup>b</sup>*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry*, <sup>c</sup>*Institute of Plasma Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*; <sup>d</sup>*Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Chemical Consequences of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Molecular Gases**

Chemical reactions initiated by laser-induced dielectric breakdown in homogeneous molecular gases are reviewed. Attention is paid to processes induced in gas mixtures prepared according to the expected composition of planetary atmospheres in order to simulate chemical effects of high-energy-density events (e.g. cometary impact and lightning) in these atmospheres. Utilization of a single pulse from a high-power laser system for this purpose is discussed. The particular processes responsible for the chemical action of laser sparks are identified and described in detail.

---

## 27. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář

Seminář se bude konat v termínu 23. – 27. května 2005 v hotelu Svratka ve Svratce na Českomoravské vrchovině. Akci pořádá Odborná skupina pro termodynamiku ČSCh a Univerzita Pardubice.

Bližší informace na [www http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/kalor2005.htm](http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/kalor2005.htm) nebo přímo podá

Ing. Eva Černošková, CSc.  
 SLCHPL UMCH AVČR a Univerzity Pardubice  
 Studentská 84  
 530 12 Pardubice  
 e-mail: [eva.cernoskova@upce.cz](mailto:eva.cernoskova@upce.cz)  
 tel.: + 420 46 603 6154  
 fax.: + 420 46 603 6011

---

## Large laser sparks for laboratory simulation of high-energy-density events in planetary atmospheres

Dagmar Babánková<sup>a,b,c</sup>, Libor Juha<sup>a</sup>, Svatopluk Civiš<sup>c</sup>, Michal Bittner<sup>a,d</sup>, Jaroslav Cihelka<sup>a,b,c</sup>, Andrzej Bartnik<sup>e</sup>, Henryk Fiedorowicz<sup>e</sup>, Janusz Mikolajczyk<sup>e</sup>, Leszek Ryc<sup>f</sup>, Miroslav Pfeifer<sup>a</sup>, Jiří Skála<sup>a</sup>, Jiří Ullschmied<sup>g</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

<sup>b</sup>Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic

<sup>c</sup>J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

<sup>d</sup>Department of Vacuum Physics and Electronics, Charles University in Prague, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague 2, Czech Republic

<sup>e</sup>Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, Ul. Kaliskiego 2, PL-00-908 Warsaw, Poland

<sup>f</sup>Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion, Ul. Hery 23, PL-00-908 Warsaw, Poland

<sup>g</sup>Institute of Plasma Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Za Slovankou 3, 182 21 Prague 8, Czech Republic

### ABSTRACT

Single  $\leq 1$  kJ pulses from a high-power laser are focused into molecular gases to create large laser sparks. This provides a unique way to mimic the chemical effects of high-energy-density events in planetary atmospheres (cometary impact, lightning) matching the natural energy-density, its spatio-temporal evolution and plasma-volume scaling of such events in a fully-controlled laboratory environment. Some chemical reactions initiated by laser-induced dielectric breakdown (LIDB) in both pure molecular gases and mixtures related to the chemical evolution of the Earth's early atmosphere were studied. Most of the experiments were carried out in a static gas cell. However, an initial series of experiments was also performed with a gas-puff target placed within a vacuum interaction chamber. Under these dynamic conditions the hot core of a laser spark can be directly investigated.

**Keywords:** laser spark, laser-induced dielectric breakdown, high-power laser, chemical evolution, origins of life, early Earth's atmosphere, planetary atmospheres, laboratory simulation of impact shock, lightning simulation

### 1. INTRODUCTION

The boom in experimental studies of prebiotic synthesis of bioorganic compounds began with Miller's famous experiment<sup>1,2</sup> fifty years ago. Numerous organic compounds were formed with high yields from a mixture of  $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2$ , mimicking the strongly reducing early Earth's atmosphere, initiated by an electric spark<sup>1,2</sup>. The situation became more complicated because of further developments in the theories of the Earth's primitive atmosphere<sup>3</sup>. These newer models suggested mildly reducing gas mixtures in which spark discharges only induced formation of low quantities of organic compounds<sup>4</sup>. Therefore other techniques, e.g. radiolysis with x-ray synchrotron radiation<sup>5</sup>, were tested for initiation of chemical reactions in mixtures containing  $\text{CO}_2$  as a main source of carbon. Recently, weighty arguments were presented<sup>6</sup> in support of large amounts of CO in the primitive atmosphere.

Both electrical discharge<sup>2,4,7,8</sup> and laser-produced<sup>8-11,13</sup> plasmas have been used for initiation of abiotic synthesis of organic molecules in mixtures of molecular gases simulating early Earth's and other planetary atmospheres. These plasmas serve as a laboratory model of atmospheric high-energy-density events, like atmospheric discharges<sup>15</sup> (i.e. lightning) or impacts of extraterrestrial bodies<sup>16</sup> (i.e. comets and meteorites), and their roles in chemical evolution. Particular plasmas of both kinds<sup>7,10</sup> have already been investigated as to how their characteristics fit the properties of real lightning and impact plumes. Optical emission spectroscopy (OES<sup>17-21</sup>) represents the plasma diagnostic method most frequently used for these purposes<sup>7,10</sup>. This simple method provides information not only on abundance of excited species and the course of excitation processes occurring in the plasma, but also on basic plasma characteristics, e.g. its temperature. Thus the OES data help not only to shed light on the mechanisms of organic molecule formation under the given conditions but also provide information on the relevance of small-scale laboratory plasma to real, large-scale atmospheric events.

OES has frequently been used for studying the chemical consequences of LIDB in various molecular gases<sup>21-25</sup>. The method has already demonstrated its ability to provide information on radiating LIDB plasma composition and temperature, required to understand the mechanisms of the laser-plasma-chemical processes. The overall emission from high-power laser-induced dielectric breakdown of molecular gases has been measured and analyzed to clarify whether an emission of hot dense plasma formed in the vicinity of the laser focus could, under the particular energy density conditions, compete with emission from the recombining plasma radiating at a time well after the passage of the laser pulse through the gas cell.

A gas-puff version of the laser-spark experiment was realized in the PALS vacuum interaction chamber, directly diagnosing LIDB plasmas in early stages of development. Laser pulses were focused onto the surface of the expanding gas stream from a pulsed gas jet at intensities close to the LIDB threshold. Such an experimental arrangement allows investigation of the short-wavelength (VUV-XUV/x-ray) and charged particle emissions from the LIDB plasma. These emissions cannot be observed in the above-mentioned cell because they are fully absorbed in the cold dense molecular gas surrounding the plasma. In this contribution special attention was paid to the short-wavelength emission and OES data allowing comparisons to be made between the LIDB plasmas formed in the static and dynamic gas environments of the gas cell and gas puff, respectively.

Changes in the composition of irradiated gases by LIDB were investigated with FTIR absorption spectrophotometry. Formation of larger organic molecules was studied by means of high-performance liquid chromatography with mass-spectrometric detection (HPLC-MS). Amino acids were determined after their reaction with dansylchloride.

## 2. EXPERIMENTAL

Laser-induced dielectric breakdown (LIDB) of molecular gases was achieved with a high-power iodine photo-dissociation laser system PALS<sup>12</sup>. Single pulses with a wavelength of 1.3152  $\mu\text{m}$ , pulse duration of 400 ps and energy of 100 J were extracted from the 4th PALS amplifier every twenty minutes. Its 150 mm diameter beam was focused into the gas cell by a plano-convex lens with a diameter of 150 mm and focal length of 250 mm. Pulse energy losses at the focusing lens and cell window did not exceed 15%.

Double-stream gas puff targets utilize two coaxial nozzles<sup>26</sup>, Figure 1c,d. The gas plume is formed in the nozzle by pulsed injection of pressurized gas from an electromagnetic valve. The outer nozzle orifice is a ring with outer and inner diameters of 3.0 mm and 2.5 mm respectively. The annular outer nozzle produces a hollow cylinder of helium, suppressing sideways expansion of investigated molecular gases. The full 29 cm diameter beam, extracted from the PALS after 5th amplifier, was focused into the gas puff. Laser pulse energies were varied from 100 J to 600J.

Soft x-ray emission spectra were measured with transmission grating spectrometer (4000 lines/mm) and recorded by the back illuminated CCD42-40 camera (Marconi).

The glass cell was evacuated to a pressure of  $3 \times 10^{-5}$  Torr and then filled with high purity  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , and/or  $\text{CH}_4$  gases up to atmospheric pressure. Under the flow of such gas mixture 10 ml of distilled water was added into the cuvette. The filled cuvette was then closed and transported to the laser system.

One of the glass windows perpendicular to the laser beam was used for emission spectroscopy measurements. Radiation was collected by a glass lens and focused onto the entrance slit of the spectrometer. Two ruled gratings were switched within the spectrometer (MS257, Oriel), one for preview (150 lines/mm), and the other for high-resolution measurement (1200 lines/mm). The dispersed spectrum was detected by an intensified ICCD detector (iStar 720, Andor),

at a resolution of 0.08 nm/pixel when the high-resolution grating was used. Spectral lines separable down to 0.2 nm were distinguishable when a very narrow entrance slit was used to prevent saturation of the camera.

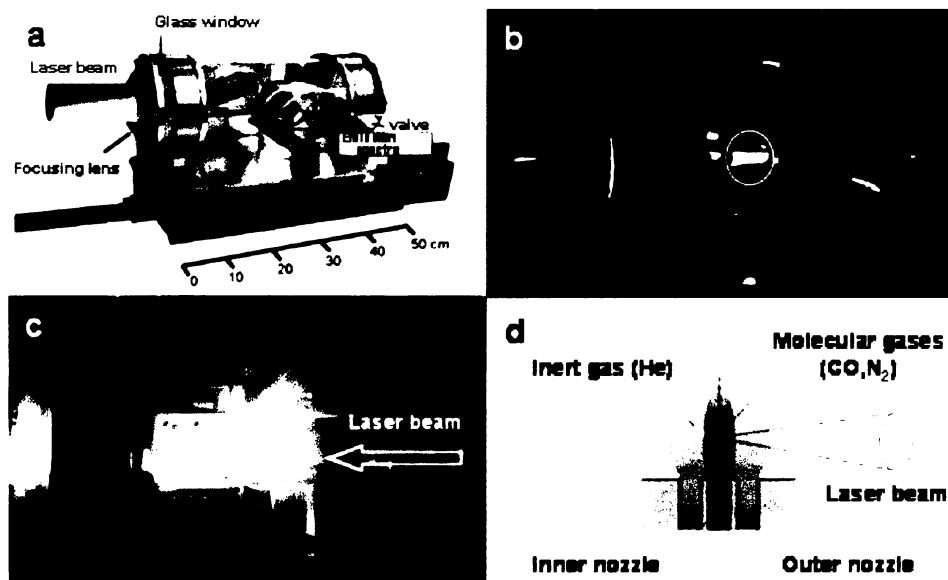


Figure 1: (a) Scheme of static experimental cell. Time-integrated photographs of LIDB plasmas created (b) in the gas cell by single, 85-J laser pulse in the  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture and (c) in the inert gas double-stream from a pulsed jet (gas-puff target) by a focused 29-cm PALS beam (a pulse energy ranging from 100 J to 600 J) in the vacuum interaction chamber. Laser sparks are circled. (d) Scheme of the double gas puff; not to scale.

In the case of the gas puff, LIDB plasma was observed with the same spectrometer through a window in the wall of the vacuum interaction chamber. No focusing lens was used.

The gaseous mixture was, after irradiation, bubbled through 10 mL of deionized water. When all the gas was pumped out (pressure of about 1 Torr) the cell was opened, the water collected, and the cell washed with 5 mL of deionized water. All samples were combined and the water volume reduced to 2 mL in a vacuum evaporator. 500  $\mu\text{L}$  of 6M HCl was then added to the mixture before being heated at 110°C for 24 hours and dried under vacuum.

Derivatization of the sample with dansylchloride for HPLC analysis of amino acids is described in detail in <sup>14</sup>. The solid sample extracted from the cell,  $1 \times 10^{-4}$  mol dansylchloride and  $3 \times 10^{-4}$  mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were dissolved in 500  $\mu\text{L}$  of water/acetonitrile/acetone mixture (1:1:3). The system reacted at room temperature for 24 hours under darkened conditions. The resulting solution was acidified to pH 2-3 by  $\text{KHSO}_4$ . It was then extracted three times into 0.5 mL of dichloromethane and the residual salts removed three times by 2 mL of deionized water. Finally, the solution was dried in a stream of  $\text{N}_2$  and the evaporation residue dissolved in methanol (50  $\mu\text{L}$ ). The standards of amino acids (glycine, alanine, serine, and asparagine) were prepared for the analysis in a similar way.

HPLC was performed on a Finnigan LC/MS system consisting of vacuum membrane degasser SCM 1000, quaternary gradient pump P 4000, autosampler AS 3000, spectrophotometric diode array detector UV 6000 LP (all Thermo Separation Product, Inc., USA) and ion-trap mass spectrometric detector LCQ (Finnigan Corp., USA). The system was controlled by a personal computer with Xcalibur software (Finnigan Corp., USA) and an SN 4000 control

unit (Thermo Separation Product, Inc., USA). The Adsorbosphere HS column ( $250 \times 4.6$  mm,  $5 \mu\text{m}$ ) together with the Adsorbosphere HS pre-column ( $7.5 \times 4.6$  mm,  $5 \mu\text{m}$ ; both from Alltech, thermostated at  $30^\circ\text{C}$ ) was used for separation of the samples prepared by the procedure described above and standard amino acids in acetonitrile/water mobile phase (linear gradient elution: from 1% to 100% acetonitrile in 30 minutes, then neat acetonitrile from 30 to 40 minutes). The flow rate was 0.5 mL/min; 5  $\mu\text{L}$  of methanolic solution was injected. The mass spectrometer worked in full-scan mode ( $m/z = 50 - 1000$  range). Individual dansylated (Dns) amino acids, alanine (retention time of 17.1 min), glycine (15.3 min), serine (13.6 min), and asparagine (24.8 min) were identified based on their mass spectra and by a comparison of retention times of unknowns and standards.

During the experimental campaign held at the PALS facility several blank experiments were performed in the cell. All the procedures described above were carried out, only the laser beam was not sent into the cell. No measurable production of amino acids was found.

Fourier transform high-resolution IR absorption measurements were carried out in the  $500\text{-}2500\text{cm}^{-1}$  region with a HgCdTe detector and in the range  $2000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  with an InSb detector. The absorption spectra were measured with an unapodized resolution of  $0.02\text{cm}^{-1}$  using a Bruker 120 FT spectrometer. It was necessary to accumulate a total of 100 scans to obtain a reasonable signal-to-noise ratio. The glass absorption cell (a total length of 40 cm) equipped with KBr windows was filled with the gas mixture exposed to ten sub-100-J pulses in the static LIDB cell (Figure 1a). The pressure in the cell was changed from 10 to 200 Torr to optimize the spectral measurement.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Generation of large laser sparks with a high-power laser

The centimeter-sized plasma cloud, which can be seen in Figure 1b, was produced by an 85 J pulse of near-infrared high-power laser radiation focused into the gas cell. By focusing the high-power laser beam into a gas the LIDB threshold is approached at large focal diameters. LIDB plasmas can therefore be formed in much greater volumes than for conventional,  $\sim 0.1\text{-}1$  J laser pulses. Yields of chemical products are usually proportional to the pulse energy and thus large quantities, can be formed by a single high-power laser pulse. Such single-shot experiments bring the laser-driven laboratory model into the realm of real, high energy density events in planetary atmospheres. Up to now only small, high repetition-rate lasers have been used for this purpose. They can only generate small plasma volumes with single shots and thus these volumes are dramatically scaled down with respect to real atmospheric high-energy-density processes. Furthermore, a single laser pulse of energy  $\sim 100$  mJ does not normally create enough molecules for chemical analysis and therefore many thousands of shots must be accumulated. Unfortunately this also allows the LIDB plasma to act upon the molecules of products formed during the preceding pulses. This situation differs from that of real atmospheres where plasma formation events are well isolated from the final products in both space and time.

#### 3.2 Optical emission spectroscopy of various LIDB plasmas

**Carbon monoxide – CO** All the spectra were integrated over the whole period of LIDB plasma formation, expansion and recombination and over a radiating surface of the large LIDB fireball formed by the high-power laser in atmospheric pressure CO gas. The LIDB emission spectrum of neat CO is shown in Figure 2a. The measured spectra are mostly composed of the molecular emission spectra of  $\text{C}_2$  and  $\text{C}_3$  radicals and atomic and atomic ions lines of C and O. The Swan system of  $\text{C}_2$  ( $D^3\Pi_g\text{-}A^3\Pi_u$ ) dominates our spectra in the spectral interval between  $450\text{-}550\text{nm}$ <sup>27,33</sup>. In addition, the Swings band of  $\text{C}_3$  ( $A^1\Pi_u\text{-}X^1\Sigma_g$ ) appeared at  $380\text{-}420\text{nm}$ <sup>27,32</sup>. This band partially overlaps the Deslandres-D'Azambuja  $\text{C}_2$  band ( $C^1\Pi_g\text{-}A^1\Pi_u$ ) at  $350\text{-}410\text{nm}$ <sup>27,28,33</sup>.

**Nitrogen –  $\text{N}_2$**  The LIDB spectrum of  $\text{N}_2$  at a pressure of 350 Torr is composed of a mixture of N atomic and atomic ions lines. There are three strong bands in the nitrogen emission spectrum. The portion of the spectrum around 400 nm is made up of unresolved NII and NIII lines. The band in the middle of the spectrum is composed of unresolved NII lines. The right band of spectrum contains NI lines and second order NII and NIII lines. It is also possible that in the right band there are three lines belonging to the  $\text{N}_2^+$  electronic transition, specifically  $B^2\Sigma\text{-}X^2\Sigma$  0-0, 0-1 and 0-2<sup>35</sup>.

**Water vapor –  $\text{H}_2\text{O}$**  The laser-plasma cell was evacuated and filled with water vapor up to a pressure of 20 Torr, which is the partial pressure of water at  $20^\circ\text{C}$ . Its LIDB spectrum is shown in Figure 2b. The spectrum is dominated by the  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ , and  $H_\epsilon$  lines of the hydrogen Balmer series in a spectral interval of  $400\text{-}700\text{nm}$ <sup>27</sup>. In the near infrared region we see lines of atomic oxygen at 777.5, 820.4 and 844.6 nm. The remaining lines are second orders of  $H_\delta$ ,  $H_\gamma$  and  $H_\beta$ .

**$\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixture** The spectrum was collected at atmospheric pressure over the spectral range  $340\text{-}800\text{nm}$ . Its LIDB emission spectrum is dominated by a strong band from the CN radical, specifically the electronic transition  $B^2\Sigma\text{-}X^2\Sigma$ . There are vibrational transitions with  $\Delta v = 1$  in the 358 nm region,  $\Delta v = 0$  in the 388 nm region, and  $\Delta v = -1$  in the

415 nm region<sup>27,30,36</sup>. These transitions appear in the spectrum as second orders. Swan bands of the  $C_2$  radical electronic transition  $A^3\Pi_g-X^3\Pi_u$  were identified in the spectrum<sup>27-33</sup>. There are vibrational transitions with  $\Delta v = 2$  in the 437 nm region,,  $\Delta v = 1$  in the 469 nm region and  $\Delta v = 0$  in the 512 nm. The remaining lines are commonly seen in pure CO (Figure 2a). From analysis of the rotational-vibrational structure of the  $B^2\Sigma-X^2\Sigma$  transition of CN formed in the LIDB plasma, a vibrational temperature of 10,500K was calculated.

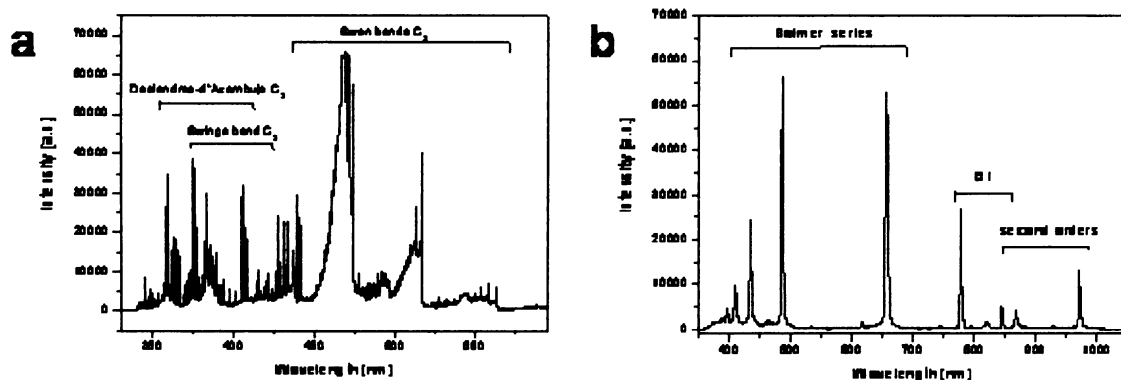


Figure 2: LIDB emission spectrum of (a) carbon monoxide and (b) water vapor.

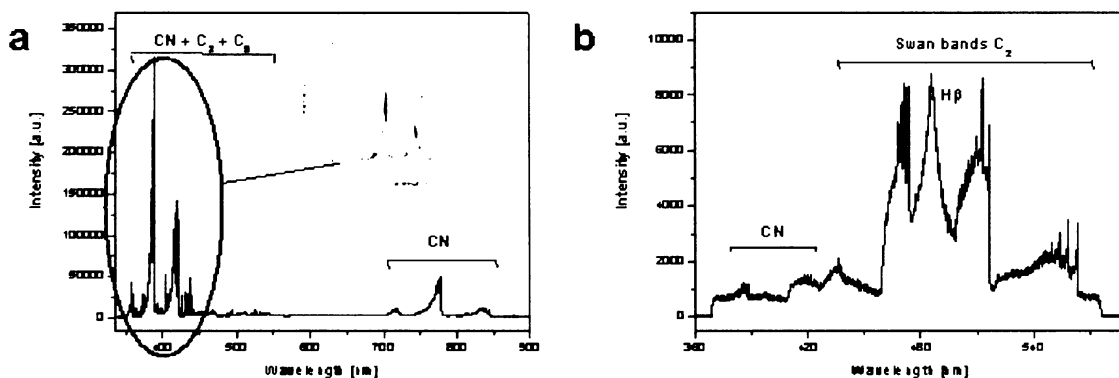


Figure 3: LIDB emission spectrum of (a) medium reduced mixture of CO, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O and (b) strongly reduced mixture of NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O.

**CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture** Here the LIDB emission spectrum is dominated by the CN band. In contrast to the CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture, C<sub>2</sub> bands are not present in the spectrum.

**NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture** This methane based mixture has been irradiated as a model of the strongly reducing early Earth's atmosphere as suggested and investigated by Urey and Miller, respectively<sup>1,2</sup>. In contrast to the carbon monoxide based mixtures excited CN seems to be less abundant than C<sub>2</sub> in the LIDB plasma formed in the NH<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> mixture. The strong line at 485.7 nm is H $\beta$ <sup>27</sup>.

### 3.3 IR absorption spectrophotometry

Fourier transform (FT) absorption spectroscopy in the IR region was used for analysis of the chemical changes due to LIDB occurring in the CO-rich gas mixture. Surprisingly, whilst CO did not survive in the exposed mixture, strong absorption bands of CO<sub>2</sub> appeared. A typical FTIR spectrum from the LIDB-exposed mixture is shown in Figure 4. There are two absorption bands of H<sub>2</sub>O and two bands, not yet identified.

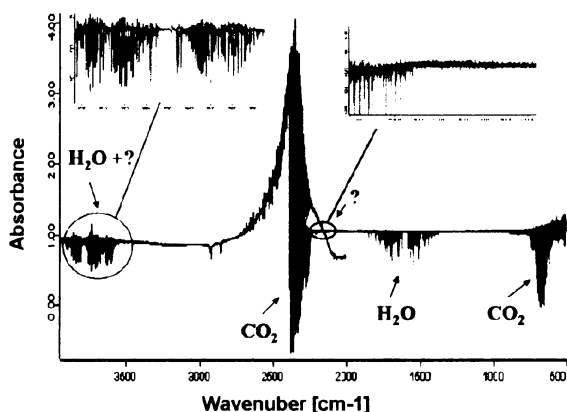


Figure 4: FTIR absorption spectrum of the CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture (10 Torr) exposed to LIDB plasma; the spectrum contains strong CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O bands and two unknown bands.

### 3.4. Formation of amino acids

The chemical consequences of LIDB in the CO<sub>2</sub>/CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures were evaluated with HPLC/MS. Prior to analysis, products were hydrolyzed and subsequently derivatized with dansylchloride. Dansylchloride is known to react with amino acids forming quantitatively corresponding sulfonamides. Such Dns-amino acids are easy to separate in reversed-phase HPLC systems and give a high flux of pseudomolecular ions [M+H]<sup>+</sup> by atmospheric pressure chemical ionization. The HPLC trace shown in Figure 5 clearly indicates the presence alanine. The same results were obtained in the cases of glycine, serine and asparagine in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gases mixture exposed to LIDB plasma<sup>13</sup>. Only alanine was identified among the products formed due to LIDB in the CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture<sup>13</sup>.

### 3.3. Investigating the hot core of LIDB plasmas using a gas puff

A significant difference has been found in the optical spectra of LIDB plasmas created in CO and N<sub>2</sub> containing mixtures in the static cell and gas puff. In the case of the gas puff there is no emission from molecular species (Figure 6). It demonstrates that new molecules are formed in the phase of laser spark evolution where the LIDB plasma expands into the surrounding gas. Such a period does not take place in the gas puff because the LIDB plasma expands through the thin layer of helium directly into vacuum.

Short-wavelength emission spectra collected in Figure 7 testify to a high abundance of highly charged ions and strong XUV/x-ray emission from the hot core of high-power laser sparks. It is clear that the LIDB plasma itself, before its expansion into a cold molecular gas, has a high electron temperature and its chemical action can only be destructive, i.e., molecules are decomposed into atoms and atomic ions.

Experiments with the gas puff give the unique ability to look through the vacuum and weakly absorbing gases (here He) and observe the short-wavelength emission of LIDB plasma. This cannot be done in the static cell due to

strong absorption of short-wavelength radiation in the gas. It is expected that short-wavelength radiation could play a significant role in the chemical action of LIDB plasmas, initiating photochemical and/or radiochemical reactions in the surrounding gas.

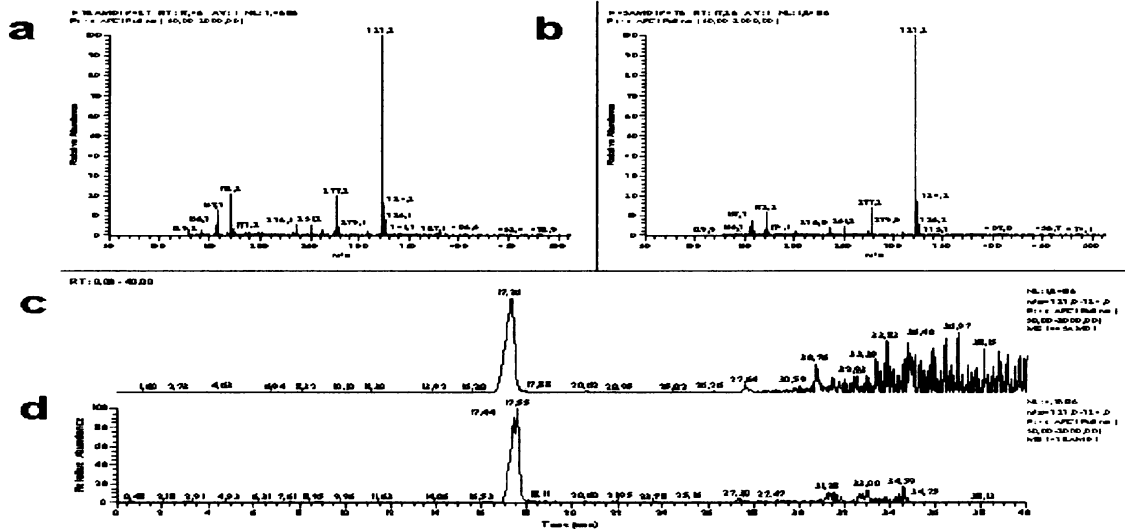


Figure 5: HPLC/MS chromatograms of dansyl-alanine formed after running ten laser sparks in a CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture, (a) the mass composition (m/z) of standard dansyl-alanine, (b) m/z of dansyl-alanine formed in a real sample, (c) total ion current of standard dansyl-alanine, and (d) total ion current of real sample shows a peak at the same retention time as the standard, confirming a presence of dansyl-alanine.

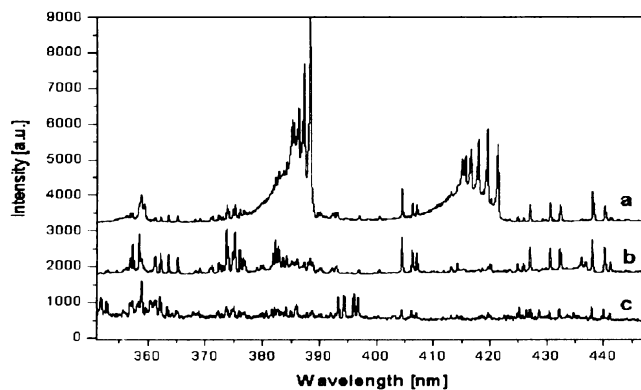


Figure 6: LIDB emission spectra measured in the static cell filled with (a) CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and (b) CO, and in the (c) CO-N<sub>2</sub> gas puff.



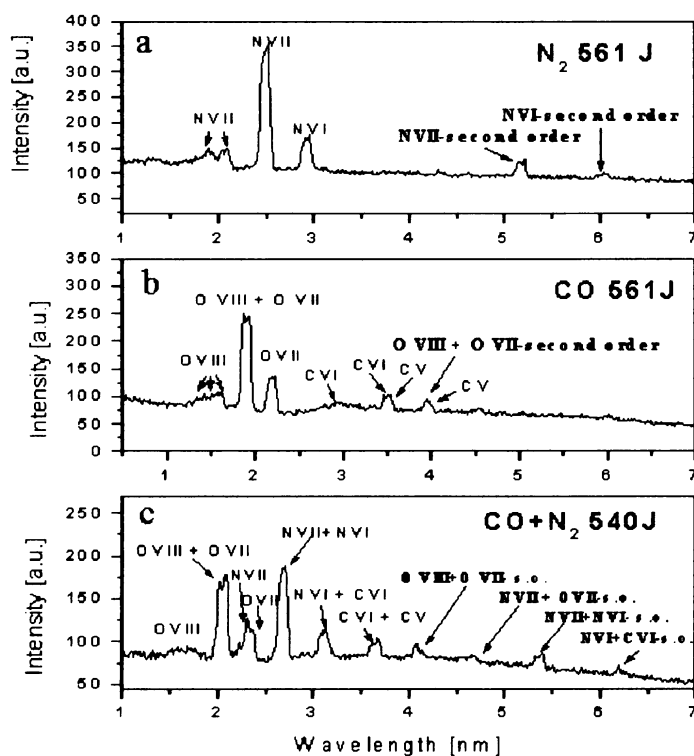


Figure 7: Soft x-ray emission spectra of laser sparks in (a)  $N_2$ , (b) CO and (c)  $CO-N_2$ .

#### 4. CONCLUSIONS

Laser induced dielectric breakdown was induced by  $\leq 1$  kJ laser pulses in molecular gases and mixtures related to various planetary atmospheres. We believe that the single-shot experiments realized at the high-power laser facility more realistically simulate high-energy-density atmospheric events (an impact of extraterrestrial body or lightning) than similar experiments conducted with electrical discharges or accumulated low-energy pulses from high-repetition-rate lasers. Three different gaseous mixtures were used for these purposes; the strongly-reduced mixture  $NH_3-CH_4-N_2-H_2O$ , medium-reduced mixture  $CO-N_2-H_2O$  and mildly-reduced mixture  $CO_2-N_2-H_2O$ . The emission spectra were measured in different spectral regions. The visible spectra taken from the gas cell are dominated by molecular bands of CN and  $C_2$  radicals whereas, only atomic and ionic lines were observed in the gas puff. Strong XUV/x-ray emission was detected from plasmas generated in the gas puff. Numerous lines from multiply-charged C, N, and O ions were identified in soft x-ray spectra collected by a transmission grating spectrometer. FTIR analysis was carried out on the  $CO-N_2-H_2O$  mixture exposed to ten sub-100 J pulses. Surprisingly, no CO absorption was found in the spectrum, indicating that all CO was oxidized to  $CO_2$  by LIDB. Formation of larger molecules, in particular amino acids, was investigated in the  $CO_2/CO-N_2-H_2O$  mixtures using HPLC/MS. Glycine, alanine, serine and asparagine were found in  $CO_2$ -rich mixtures. Only alanine was found in the mixture containing carbon monoxide.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially funded by the EU Transnational Access to Research Infrastructures (Grant RII3-CT-2003-506350), by the Czech Ministry of Education from program of the National Research Centers (project LC528) and program INGO (Grants LA055 and IP2004LA235) and by the Ministry of Scientific Research and Information Technology of the Republic of Poland (Grant No. 3 T08C 002 27).

## REFERENCES

1. S. L. Miller: "Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions", *Science* **117**, pp. 528-529, 1953.
2. S. L. Miller: "Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions", *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, pp 2351-2361, 1955.
3. J. F. Kasting: "Earths Early Atmosphere", *Science* **259**, pp. 920-926, 1993, and references therein.
4. G. Schlesinger, S. L. Miller: "Prebiotic Synthesis in Atmospheres Containing CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub>", *J. Mol. Evol.* **19**, pp. 376-383, 1983.
5. J. Takahashi, Y. Utsumi: "Synthesis of Amino Acids from N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O Vapor and CO<sub>2</sub> Gas Mixture by Synchrotron Radiation Induced Photochemical Reaction at Atmospheric Pressure", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, pp. L1268-L1270, 1998.
6. S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H. J. Cleaves, S. L. Miller: "Prebiotic Synthesis from CO Atmospheres: Implications for the Origins of Life", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, pp. 14628-14631, 2002, and references therein.
7. S. Miyakawa, A. B. Sawaoka, K. Ushio, K. Kobayashi: "Mechanisms of Amino Acid Formation Using Optical Emission Spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **85**, pp. 6853-6857, 1999.
8. T. W. Scattergood, C. P. McKay, W. J. Borucki, L. P. Giver, H. Van Ghyseghe, J. Parris, S. L. Miller: "Production of Organic Compounds in Plasmas: A Comparison among Electric Sparks, Laser-Induced Plasmas, and UV Light", *Icarus* **81**, pp. 413-428, 1989.
9. D. D. Davis, G. R. Smith, and W. A. Guillory: "Infrared Laser Photolysis: A New Tool for the Study of Prebiotic Chemistry", *Orig. Life* **10**, pp. 237-245, 1980.
10. D. S. Jebens, H. S. Lakkaraju, C. P. McKay, and W. J. Borucki: "Time Resolved Simulation of Lightning by LIP", *Geophys. Res. Lett.* **19**, pp. 273-276, 1992.
11. C. P. McKay and W. J. Borucki: "Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks", *Science* **276**, pp. 390-392, 1997.
12. K. Jungwirth, A. Cejnarová, L. Juha, B. Králiková, J. Krása, E. Krouský, P. Krupičková, L. Láska, K. Mašek, T. Mocek, M. Pfeifer, A. Präg, O. Renner, K. Rohlena, B. Rus, J. Skála, P. Straka, J. Ullschmied: "The Prague Asterix Laser System", *Phys. Plasmas* **8**, pp. 2495-2501, 2001.
13. S. Civiš, L. Juha, D. Babánková, J. Cvačka, O. Frank, J. Jehlička, B. Králiková, J. Krása, P. Kubát, A. Muck, M. Pfeifer, J. Skála, and J. Ullschmied: "Amino Acid Formation Induced by High-Power Laser in CO<sub>2</sub>/CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Gas Mixtures", *Chem. Phys. Lett.* **386**, pp. 169-173, 2004.
14. N. Seiler, in: K. Blau, J.M. Halket (Eds.): *Handbook of Derivates for Chromatography*, John Wiley, Chichester, p.179, 1993.
15. C. Chyba and C. Sagan: "Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth", *Orig. Life Evol. Biosph.* **21**, pp. 3-17, 1991.
16. C. Chyba and C. Sagan: "Endogenous Production, Exogenous Delivery and Impact-Shock Synthesis of Organic Molecules: An Inventory for the Origins of Life", *Nature* **355**, pp. 125-132, 1992.
17. *Plasma Diagnostics* (Ed. W. Lochte-Holtgreven), North Holland, Amsterdam 1968.
18. H. I. Hutchinson: *Principles of Plasma Diagnostics*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge 1992.
19. H. R. Griem: *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge 1997.
20. J. Röpcke, F. B. Davies, M. Käning, B. P. Lavrov: *Diagnostics of non-equilibrium molecular plasmas using emission and absorption spectroscopy*, In: *Low Temperature Plasma Physics* (Eds. R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Schoenbach), Wiley-VCH, pp. 173-197, Berlin 2001.
21. A. H. Adelman: "Laser-Induced Breakdown of Organic Vapors", *J. Chem. Phys.* **45**, pp. 3152-3153, 1966.
22. Y. Langsam and A. M. Ronn: "The Kinetics and Mechanism of Dissociation of Metal Carbonyls in High Infrared Laser Fields", *Chem. Phys.* **54**, pp. 277-290, 1981.
23. A. H. Schwebel and A. M. Ronn: "Spectroscopy of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Gas Mixtures", *Chem. Phys. Lett.* **100**, pp. 178-182, 1983.

24. J. F. Kielkopf: "Spectroscopic Study of Laser-Produced Plasmas in Hydrogen", *Phys. Rev.* **E52**, pp. 2013-2024, 1995.
25. G. S. Fu, W. Yu, X. W. Li, L. Han, L. S. Zhang: "Dynamic Processing of SiH<sub>4</sub> +CH<sub>4</sub> Plasma Induced by an Infrared Laser", *Phys. Rev.* **E52**, pp. 5304-5311, 1995.
26. H. Fiedorowicz, A. Bartnik, L. Juha, K. Jungwirth, B. Kralikova, J. Krasa, P. Kubat, M. Pfeifer, L. Pina, P. Prchal, K. Rohlena, J. Skala, J. Ullschmied, M. Horvath, J. Wawer: „High-Brightness Laser Plasma Soft X-ray Source Using a Double-Stream Gas Puff Target Irradiated with the Prague Asterix Laser System (PALS)", *J. Alloys Comp.* **362**, pp. 67-70, 2004.
27. R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*, J. Wiley & Sons, New York, 1963.
28. H. L. Wallaart, B. Piar, M. Y. Perrin, J. P. Martin: "C<sub>2</sub> Formation in Vibrationally Excited CO", *Chem. Phys. Lett.* **246**, pp. 587-593, 1995.
29. S. Arepalli, C. D. Scott, P. Nikolaev, R. E. Smalley: "Electronically Excited C<sub>2</sub> from Laser Photodissociated C<sub>60</sub>", *Chem. Phys. Lett.* **320**, pp. 26-34, 2000.
30. A. A. Voevodin, J. G. Jones, J. S. Zabinski, L. Hutman: "Plasma Characterization during Laser Ablation of Graphite in Nitrogen for the Growth of Fullerene-like CN<sub>x</sub> Films", *J. Appl. Phys.* **92**, pp. 724-735, 2002.
31. A. M. Keszler and L. Nemes: "Time Averaged Emission Spectra of Nd: YAG Laser Induced Carbon Plasmas", *J. Mol. Struct.* **695-696**, pp. 211-218, 2004.
32. S. Arepalli and C. D. Scott: "Spectral Measurements in Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation", *Chem. Phys. Lett.* **302**, pp. 139-145, 1999.
33. E. A. Rohlfing: "Optical Emission Studies of Atomic, Molecular, and Particulate Carbon Produced from a Laser Vaporization Cluster Source", *J. Chem. Phys.* **89**, pp.6103-6112, 1988.
34. A. Neogi, V. Narayan, R. K. Thareja: "Optical Emission of Laser Ablated Carbon Plasma in a Curved Magnetic Field", *Phys. Lett.* **A258**, pp. 135-140, 1999.
35. A. Marquette, M. Gisselbrecht, W. Bente, M. Meyer: "Analysis of UV-Visible Fluorescence Inner-Shell Excitation of N<sub>2</sub> Molecules", *Phys. Rev. A* **62**, pp. 022513-1-11, 2000.
36. L.-Y. Chen, C.-Y. Cheng, F. C. Hong: "Properties of Carbon Nitride (CN<sub>x</sub>) Films Deposited by High-Density Plasma Ion Plating Method", *Diamond Rel. Mat.* **11**, pp. 1172-1177, 2002.