

Diplomová práce

**Vznik organických molekul iniciovaný  
procesy o vysoké hustotě energie  
v planetárních atmosférách**

**Formation of organics molecules initiated  
by high-power density energy events in  
planetary atmospheres**

Michal Kamas

Školitel: Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.



Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

Akademie věd České republiky

**Praha 2010**

## **Prohlášení**

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

V Praze 2.9.2010

Michal Kamas

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval Doc. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. za pomoc, rady a za skvělé odborné vedení při vypracování této diplomové práce. Současně bych také poděkoval všem kolegům z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i., za pomoc a čas, který mi věnovali, zvláště pak RNDr. Dagmar Novotné, PhD. Dále bych rád poděkoval Ing. Liboru Juhovi, CSc. z Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i., za odbornou pomoc a konzultace.

Děkuji také všem pracovníkům laboratoří PALS a SOFIA, kteří se našich experimentů účastnili a umožnili mi efektivně využívat unikátní zdroje laserového záření vyvinuté a provozované v jejich laserových laboratořích. Finanční podporu těmto nákladným experimentům poskytlo MŠMT (LC528), GAAV (IAAX00100903) a GAČR (P208/10/2302).

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině, přátelům a své přítelkyni Daniele za podporu, pochopení a trpělivost během mého studia.

**Abstrakt:** Fokusaný laserový svazek výkonového laserového systému PALS byl použit pro laboratorní simulaci děje o vysoké hustotě energie (např. dopadu mimozemského tělesa nebo bleskového výboje) v různých planetárních atmosférách. Jako modelová atmosféra byla zvolena jednak mírně redukční raná zemská atmosféra (CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) a dále atmosféra Saturnova měsíce Titanu resp. silně redukční raná zemská atmosféra (CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). *In situ* diagnostika laserem indukovaného plazmatu byla provedena pomocí UV-Vis emisní spektrometrie (OES), která nám poskytla informace především o krátce žijících, vysoce reaktivních intermediátech. Stabilní produkty laserového ozařování byly analyzovány pomocí metody pokročilé hmotnostní spektrometrie (SIFT-MS) a infračervené FT spektroskopie. Chemické následky dopadu rychlého tělesa na povrch molekulárního ledu (methanol, voda, formamid), představujícího laboratorní model ledem pokrytého povrchu měsíců vnějších planet Sluneční soustavy, byly studovány pomocí fokusovaného svazku laserového systému SOFIA. Jím vytvořené plazma bylo *in situ* zkoumáno pomocí OES. Stabilní reakční produkty byly analyzovány metodami plynové chromatografie (GC/MS) a pokročilé hmotnostní spektrometrie (SIFT-MS).

**Abstract:** The focused laser beam delivered by the high-power laser system PALS was used for laboratory simulation of high-energy-density events in a planetary atmosphere. Several model gas mixtures were prepared to mimic the mildly reducing early Earth's atmosphere (CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) as well as the atmosphere of Saturn's moon Titan and the strongly reducing early Earth's atmosphere (CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). *In situ* investigation of transient species generated by the laser-induced dielectric breakdown in the gaseous mixtures was performed by optical emission spectroscopy (OES). Final products of laser-plasma initiated chemical reactions were identified and determined by advanced mass-spectrometry (SIFT-MS) and absorption FT-IR spectroscopy. High-power laser system SOFIA was utilized to simulate in our laboratory a high-velocity impact into the icy satellites of the outer planets of the Solar system. OES was engaged in probing the plasmas produced by the SOFIA beam focused on ice surfaces (water, methanol, formamide), while final products were analyzed by means of gas chromatography (GC/MS) and mass-spectrometry (SIFT-MS).

# Obsah

<i>Úvod a cíl práce</i> .....	7
<b>1 Teoretická část</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1 Raná zemská atmosféra</b> .....	<b>9</b>
<b>1.2 Atmosféra Titanu</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3 Molekulární ledy</b> .....	<b>11</b>
<b>1.4 Reakce chemické evoluce</b> .....	<b>13</b>
1.4.1 Syntéza aminokyselin .....	13
1.4.2 Syntéza organických látek .....	16
1.4.3 Syntéza purinů .....	16
1.4.4 Syntéza pyrimidinů.....	17
1.4.5 Syntéza cukrů .....	18
1.4.6 Chemie formamidu.....	18
1.4.6.1 Formamid-syntéza purinů .....	19
1.4.6.2 Formamid-syntéza pyrimidinů .....	20
<b>1.5 Laserové jiskry</b> .....	<b>21</b>
1.5.1 Fyzikální charakteristiky laserových jisker .....	21
1.5.2 Iniciační chemických reakcí laserovým plazmatem.....	23
1.5.3 Chemické projevy laserových jisker.....	25
1.5.4 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce.....	26
<b>2 Experimentální část</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1 Použité chemikálie</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2 Přístrojové vybavení</b> .....	<b>28</b>
2.2.1 PALS .....	28
2.2.1.1 Princip.....	29
2.2.1.2 Celkové uspořádání.....	31
2.2.2 SOFIA .....	32
2.2.3 Emisní spektroskopie.....	33
2.2.3.1 Spektrometr s ICCD detektorem.....	34
2.2.3.2 Kalibrační lampy.....	34
2.2.4 SIFT-MS.....	35
2.2.4.1 Princip.....	36
2.2.4.2 Reakce $H_3O^+$ .....	39
2.2.4.3 Reakce $NO^+$ .....	40
2.2.4.4 Reakce $O_2^+$ .....	41
2.2.5 GC/MS.....	41
2.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	43
2.2.7 Vakuová linka.....	43
<b>2.3 Pracovní postupy</b> .....	<b>45</b>
2.3.1 Kyvety .....	45
2.3.1.1 Velká skleněná kyveta .....	45
2.3.1.2 Malé skleněné kyvety.....	46
2.3.1.3 Kryogenní kyveta.....	47
2.3.2 Čistění kyvet.....	48
2.3.3 Plnění kyvet.....	49
2.3.4 Měděná a teflonová folie .....	50
<b>3 Vlastní experiment</b> .....	<b>52</b>
<b>3.1 SOFIA</b> .....	<b>52</b>

3.1.1	Uspořádání experimentu.....	52
3.1.2	Příprava vzorků pro analýzu.....	53
<b>3.2</b>	<b>PALS.....</b>	<b>54</b>
3.2.1	Uspořádání experimentu.....	54
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuse.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>SOFIA – Molekulární ledy.....</b>	<b>56</b>
4.1.1	Emisní spektroskopie LIDB plazmatu.....	56
4.1.1.1	Voda.....	56
4.1.1.2	Methanol.....	58
4.1.1.3	Formamid.....	59
4.1.2	GC/MS.....	66
4.1.3	SIFT-MS.....	67
<b>4.2</b>	<b>PALS.....</b>	<b>68</b>
4.2.1	Methanové směsi (PALS).....	68
4.2.1.1	Emisní spektroskopie LIDB plazmatu.....	68
4.2.1.1.1	Směs CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> .....	68
4.2.1.1.2	Směs CD <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> .....	69
4.2.1.1.3	Směs CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O.....	70
4.2.1.1.4	Směs CD <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	71
4.2.1.1.5	Směs CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	72
4.2.1.2	Detekce produktů pomocí SIFT-MS.....	73
4.2.1.2.1	Směs CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	73
4.2.1.3	Detekce produktů pomocí FT-IR spektroskopie.....	74
4.2.1.3.1	Směs CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O.....	75
4.2.1.3.2	Směs CD <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	75
4.2.2	Studium interakce laserem indukovaného plazmatu s povrchem.....	77
4.2.2.1	Emisní spektroskopie LIDB plazmatu.....	77
4.2.2.1.1	Směs CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + sklo Ø 8 cm.....	78
4.2.2.1.2	Směs CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + teflon.....	79
4.2.2.1.3	Směs CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + měď Ø 8 cm.....	80
4.2.2.1.4	Směs CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + sklo Ø 2,5 cm.....	81
4.2.2.1.5	Směs CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + měď Ø 2,5 cm.....	82
4.2.2.2	Analýza plynných produktů metodou SIFT-MS.....	83
4.2.2.2.1	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + teflon.....	83
4.2.2.2.2	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + měď.....	84
4.2.2.2.3	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + sklo.....	84
4.2.2.2.4	Porovnání produktů vzniklých v kvetě o stejném povrchu: Sklo, teflon, měď.....	85
4.2.3	Formamid.....	88
4.2.3.1	Optická emisní spektroskopie.....	88
4.2.3.2	FT-IR spektroskopie.....	89
<b>5</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>Seznamy.....</b>	<b>94</b>
<b>6.1</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů.....</b>	<b>94</b>
<b>6.2</b>	<b>Seznam použité literatury.....</b>	<b>96</b>
<b>6.3</b>	<b>Prezentace na konferencích.....</b>	<b>103</b>

## Úvod a cíl práce

Vznik života na Zemi je stále jednou z mála probádaných oblastí moderní vědy. Snaha o vyřešení tohoto problému vede přes množství vědních oborů počínaje kosmologií, astrofyzikou přes geochemii, molekulární biologii, chemii až po fyziku a teoretickou matematiku. Otázka vzniku života zřejmě nikdy nebude plně objasněna. Člověk zřejmě nikdy nepřestane hledat svůj původ.

Od doby svého vzniku se život na naší planetě vyvinul do milionů rozmanitých druhů. Existuje řada definic života, ale nejobecněji jej lze popsat jako časově omezený, na vodě závislý, chemický systém schopný vývoje a mezigeneračního přenosu své molekulární informace.

Filozofické otázky vzniku života řešili již starověcí Řekové. Začátek vědeckého oboru zabývajícího se vznikem života nalezneme ve dvacátých letech minulého století. Vědci Oparin a Haldane nezávisle na sobě vyslovili hypotézu, že vznik života na mladé Zemi mohl proběhnout v souladu s fyzikálními a chemickými procesy, které zde působily. Haldane vyslovil teorii, že kombinací atmosférického amoniaku, oxidu uhličitého a sluneční energie vznikly v tehdejší oceánu organické látky. Tím vznikla tzv. prebiotická polévka. Oparin předpokládal shlukování jednoduchých látek v tehdejší oceánu, jejichž reakce vedly ke vzniku koacervátů. Ty měly být schopné, přijímat a měnit ostatní látky z okolního prostředí, což byl zárodek metabolismu, jak jej známe dnes.

V roce 1952 Miller a Urey vystavili směs methanu, amoniaku, vodíku a vodní páry elektrickému výboji. Ve směsi, která měla představovat prebiotickou atmosféru Země, identifikovali řadu organických sloučenin, mezi nimiž byly i aminokyseliny, zdála se být záhada vzniku života vyřešena. V dalších desetiletích vedl posun představ o složení rané zemské atmosféry k vytvoření modelu neutrální, či jen mírně redukční atmosféry. V těchto modelech však poskytoval Miller-Ureyův experiment jen nevýrazné výsledky.

Na počátku nového tisíciletí proto stále nemůžeme spolehlivě odpovědět na otázku, jak vznikl život na naší planetě. V současnosti jsou k dispozici silnější a sofistikovanější zdroje energie, které umožňují simulovat přírodní procesy o vysoké hustotě energie. Moderní technika umožňuje zkoumat vesmír a systémy vzdálených hvězd, které nám dříve byly skryty. Zpřesňují se geochemické modely. Zdokonalují se metody pro výzkum vzniku života na Zemi. To vše nám přináší další cenné informace. Pomocí velkých

laserových jisker lze realisticky simulovat procesy o vysoké hustotě energie (blesky a dopady mimozemských těles), které probíhají v atmosféře planet.

Úkolem této práce je přispět k hledání odpovědi na otázku, zda a jak mohly z jednoduchých neorganických molekul vznikat složitější organické molekuly, z nichž se později vytvářely první živé soustavy. Dílčí cíle jsou pak následující:

- (a) Prokázat zda stěny kyvet ovlivňují tvorbu organických látek probíhající ve směsi jednoduchých anorganických plynů exponovaných laserovým plazmatem.
- (b) Zjistit jaký je průběh laserových plazmochemických procesů ve vybraných plynných soustavách (methanové směsi, páry formamidu) geochemického a astrobiologického významu.
- (c) Prozkoumat jaké jsou chemické následky generace laserového plazmatu na povrchu různých molekulárních ledů (voda, methanol, formamid).



# 1 Teoretická část

## 1.1 Raná zemská atmosféra

Stáří planety Země se odhaduje na 4,5 miliardy let. Nejstarším důkaz života na Zemi jsou sedimentární horniny z oblasti Isua v západním Grónsku, jejich stáří je odhadováno na 3,8 miliard let. Analýza izotopového složení ukazuje podobný poměr izotopů uhlíku, jako je ten současný. To poukazuje na přítomnost fotosyntetizujících organismů. Z toho vyplývá, že podmínky počátečních 700 milionů let na Zemi neznáme a můžeme je jen odhadovat [1,2].

Terestrické (Zemi podobné) planety vznikly ze zbytků pevného materiálu kondenzovaného ze sluneční mlhoviny. Na Zemi pravděpodobně existovala také původní atmosféra nazývaná jako primární atmosféra. Ta byla tvořena pouze plyny pocházejícími ze sluneční mlhoviny a byla redukční. Atmosféra vznikla následným uvolněním plynů zachycených v Zemském nitru. Byla pravděpodobně oxidační a je nazývána sekundární atmosféra [3].

V současnosti se stále více vědců přiklání k názoru, že atmosféra na Zemi byla v době vzniku života tvořena převážně oxidem uhličitým, dusíkem a vodní parou. Z ostatních plynů byly přítomny methan, oxid uhelnatý a vodík [4,5]. Model atmosféry obsahující oxid uhličitý byl podpořen také fotochemickými studiemi [6,7]. Ty ukazují, že methan a oxid uhelnatý byly velmi rychle oxidovány hydroxylovými radikály, které jsou produktem fotolýzy vody [8]. Amoniak, který je velmi rozpustný ve vodě, by se v důsledku vymývání deště vytrácel z atmosféry. To ukazuje, že pokud existovala silně redukční atmosféra, její životnost musela být bez kontinuálních zdrojů methanu a amoniaku velmi krátká [9].

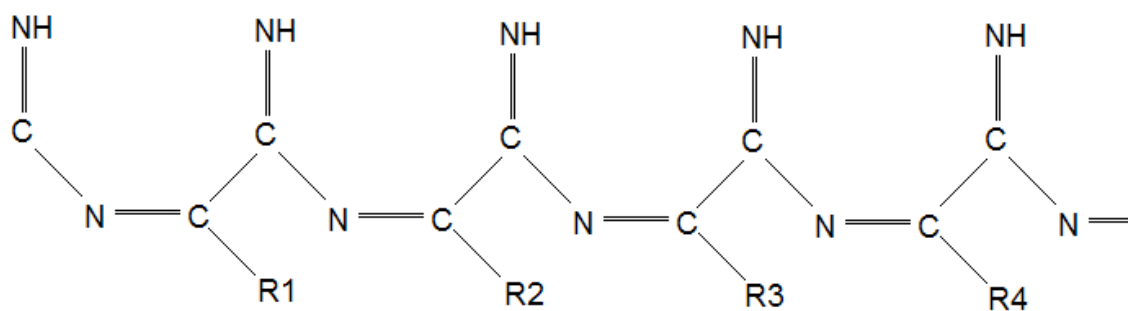
Podle výzkumů, které provedli Schelsinger a Miller [10] je silně redukční atmosféra daleko příznivější pro syntézu bioorganických látek než je tomu v případě modelu atmosféry tvořeného směsí  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ . V práci [10] byl získán výtěžek 1 % aminokyselin v modelu redukční atmosféry tvořeného směsí  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ , zatímco ze směsi  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  je výtěžek pouze 0.0006 %. Zemská kůra a oceány se utvářeli před 4.3

miliardami let [11]. Proto mohla precipitace  $\text{CO}_2$  ve formě  $\text{CaCO}_3$  nebo  $\text{MgCO}_3$  začít už před vznikem života na Zemi. Parciální tlak  $\text{CO}_2$  mohl být v době vzniku života mnohem nižší než se předpokládalo a na Zemi mohla existovat  $\text{N}_2$  dominantní atmosféra [12]. Práce [12] předpokládá, že dopady mimozemských objektů mohly obohatit zemskou atmosféru oxidem uhelnatým, a tím mohly indukovat dočasně vznik  $\text{CO}$  dominantní atmosféru. V úvahu připadají tři mimozemské zdroje  $\text{CO}$ . Prvním mohly být komety, které obsahují velké množství  $\text{CO}$  [13]. Druhou možností byla redukce atmosférického oxidu uhličitého na oxid uhelnatý, která probíhala na horkém kovovém železe, které je běžně obsaženo v chondritech. Třetí možnost: mimozemské objekty často obsahují uhlíkaté látky. Uhlík obsažený v těchto objektech mohl být oxidován na oxid uhelnatý v jiskrách při dopadu do atmosféry Země.  $\text{CO}$  dominantní atmosféra mohla být na Zemi v období vzniku života a mohla přispět ke vzniku řady důležitých bioorganických látek (jako  $\text{HCN}$ ), které mohly sehrát zásadní roli v chemické evoluci [14]. Doba trvání  $\text{CO}$  dominantní atmosféry však byla omezená a tato atmosféra rychle zanikla [15].

## **1.2 Atmosféra Titanu**

Titanu je největší ze Saturnových měsíců a druhý největší měsíc Sluneční soustavy. Atmosféra Titanu je oranžová, 300 km silná vrstva mlhy a aerosolu uhlovodíků a dusíku, která skrývá celý povrch tohoto měsíce. Teplota na povrchu měsíce je 94 K a tlak 1,5 bar. Výsledky pozorování provedených vesmírnými sondami Voyager 1 a 2 ukazují, že povrch Titanu je pravděpodobně oceán kapalných uhlovodíků [16]. Na základě výsledků měření sondy Cassini-Huygens se předpokládá, že se na povrchu Titanu vyskytují vodní led a organické látky nazývané tholiny. Jejich základní struktura je na obr.1.2.1 [17]. Měření UV a IR spektroskopii bylo zjištěno, že se atmosféra měsíce v současné době skládá převážně z dusíku, přibližně 10 % methanu a stopových množství ethanu, propanu, acetylenu, kyanovodíku a oxidu uhelnatého. Tato atmosféra vznikla odplyněním ledu a skal, ze kterých je Titan tvořen. Raná atmosféra byla složena z amoniaku a methanu. Rozklad amoniaku na dusík, který se stal dominantní složkou atmosféry, a vodík, který díky své nízké váze uniknul do meziplanetárního prostoru, byl připisován účinkům slunečního UV záření [18]. Cílem simulace dopadu rychlého

meteoritu do rané atmosféry Titanu pomocí laserových jisker bylo zjistit, zda by takové dopady mohly přeměňovat  $\text{NH}_3$  rané atmosféry na  $\text{N}_2$  a z  $\text{CH}_4$  vytvářet další organické sloučeniny. Plynovou chromatografií a IR spektrofotometrií bylo zjištěno, že ve směsi  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  vzniká působením LIDB plazmatu  $\text{N}_2$  s poměrně vysokým výtěžkem  $1,2 \times 10^{17}$  molekul / J. To dokazuje, že dopady meteoritů do rané atmosféry Titanu mohly podílet na přeměně  $\text{NH}_3$  na  $\text{N}_2$  [19]. Atmosféra Titanu je naprosto odlišná od atmosféry Země, ale je to nejvíce podobná známá atmosféra té, která byla na Zemi před 4 miliardami let (složená z  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$  bez  $\text{O}_2$ ) a která dala vzniknout prvním organickým molekulám, ze kterých se vyvinul život. Proto je nyní atmosféra Titanu předmětem intenzivního zkoumání.



Obr.:1.2.1: Struktura tholinu

### 1.3 Molekulární ledy

Ledy různého složení jsou široce rozšířeny v celé Sluneční soustavě, můžeme je nalézt na povrchu planet (Země, Mars), na povrchu měsíců planet Sluneční soustavy (většina měsíců jovialních planet). Led tvoří i podstatnou část hmoty komet.

Spektroskopická pozorování ukazují na přítomnost  $\text{H}_2\text{O}$  ledu na většině měsíců vnějších planet Sluneční soustavy, jako jsou Jupiterovy měsíce (Io, Europa, Ganymedes a Callisto, Saturnovy měsíce (Titan, Enceladus, Mimas, a další), Uranovy měsíce (Titania, Miranda, Ariel, Umbriel a Oberon) a také měsíc Pluta Cháron [20,21,22,23]. Vesmírné sondy detegovaly zmrzlý oxid uhličitý na povrchu měsíců Europa, Ganymedes, Callisto a Phoebe [24,25]. Spektrálními pozorováními ze Země byla přítomnost  $\text{CO}_2$  ledu potvrzena na měsících Titania, Umbriel a Triton [26,27]. Jeden z mechanismů předpokládá vznik oxidu uhličitého na povrchu Europy ve vrstvě ledu obsahující uhlovodíky v oblasti dopadu mikrometeoritů [28]. Z experimentálních dat vyplývá, že  $\text{CO}_2$  může vzniknout laserovou

ablací  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  ledu. Je pravděpodobné, že methanol vznikl na povrchu Europy ozařováním vodního ledu obsahujícího CO vysoce energeticky nabitými částicemi. Tato myšlenka byla experimentálně potvrzena, když ozařováním  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  vznikal  $\text{CH}_3\text{OH}$  [29]. Ovšem oxid uhelnatý nebyl na povrchu Europy detegován, ale experimentální práce [30,31] dokazují, že CO může vznikat UV fotolýzou  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  a  $\text{CO}_2$  ledů. Tyto ledy již byly na povrchu Europy detegovány. Tento model vzniku oxidu uhličitého z vodního ledu, obsahujícího methanol indukovaný dopadem meteoritu, by mohl být aplikován i na měsíce Ganymedes a Callisto [20].

Ve sluneční soustavě lze nalézt i další prvky vyskytující se v podobě ledu. Síra se podle absorpčních UV a IR měření vyskytuje ve formě pevného  $\text{SO}_2$  na povrchu měsíců - Io, Europa, Ganymedes a Callisto [32]. UV-Vis měření ukazují, že součástí ledového povrchu měsíce Europa je látka bohatá na síru [33], která je částečně ve shodě s absorpčním měřením povrchu Europy odpovídajícímu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [34]. Je jen málo důkazů o přítomnosti amoniaku v ledech na povrchu satelitů vnějších planet. Pouze několik interpretací spektroskopických měření koreluje s možností stopového obsahu amoniaku ve vodním ledu [35,36]. Jako dusíkaté látky vyskytující se zvláště na povrchu Europy, Ganymeda, Callisto, Titanu a Phoebe jsou navrhovány látky obsahující trojnou vazbu mezi atomy uhlíku a dusíku [37].

Kromě  $\text{CO}_2$  a látek s vazbou  $\text{C}\equiv\text{N}$ , mohou být v ledu na povrchu satelitů vnějších planet obsaženy různé uhlovodíky. Autoři [37,38] předpokládají, že se organické látky mohly kumulovat na povrchu Europy, Ganymeda a Callisto po dopadu meteoritů nebo komet. Na povrchu těchto Galileovských měsíců nebyly pomocí spektroskopických měření detegovány přesně určité organické molekuly, ale ve spektrech byla vazba C-H určena jako jedna z možností [37]. Je také navrhováno, že organické látky jsou obsaženy ve vodním ledu na povrchu Saturnových a Uranových měsíců, kde by mohly reagovat s nitrily za vzniku tholinů [17,27]. Pouze na Tritonu byl spektroskopicky detegován methan ve formě námrazy [39].

## 1.4 Reakce chemické evoluce

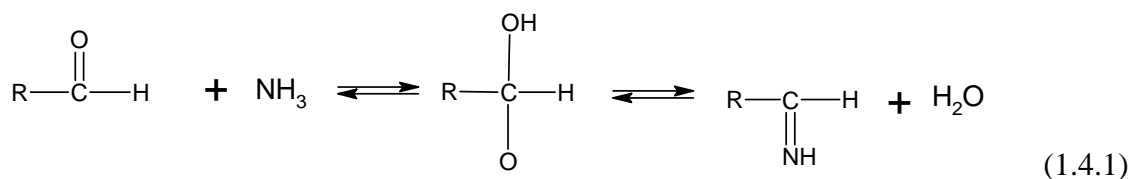
Jednotlivé sekvence vzniku života pravděpodobně začaly syntézou jednoduchých organických látek. Molekuly těchto látek spolu poté reagovaly a tvořily polymery se stále více komplikovanější strukturou, až vznikl systém, který mohl být nazván živým.

Ze zákonů termodynamiky plyne, že každá chemická sloučenina, která není v rovnováze se svým okolím, potřebuje zdroj, ze kterého by byla doplňována. Bez tohoto zdroje je sloučenina přeměněna na jednodušší látky. Proto musíme při úvahách o přítomnosti organických látek na prebiotické Zemi vzít v úvahu jejich zdroj i jejich spotřebu. Tato situace se změnila se vznikem první buňky. Metabolismus těchto buněk umožňoval přijímat energii a živiny z okolního prostředí a v pozměněné formě je do prostředí vracet [39].

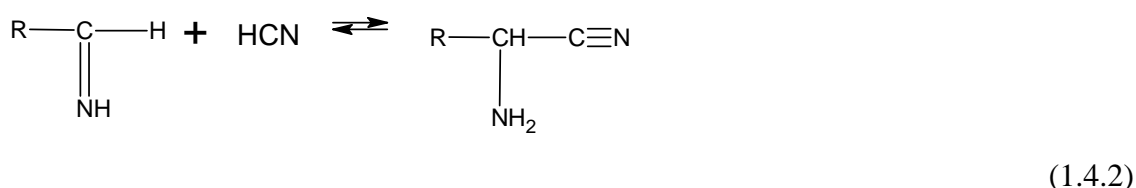
V dnešní době jsou nám známy reakce vedoucí ke vzniku aminokyselin, jednoduchých uhlovodíků a purinových bází. Stále však existují nejasnosti týkající se syntézy nukleových kyselin. Například stále nevíme, proč je ve směsi cukrů, vznikajících formosovou reakcí, vybrána ribóza jako základ nukleových kyselin. Umíme syntetizovat báze, jako jsou pyridin nebo purin, ale zatím není znám mechanismus přímé syntézy nukleotidů. Jednou z největších záhad je, proč jsou živé organismy tvořeny L-aminokyselinami a D-cukry, když téměř všechny simulace prebiotických dějů dávají vzniknout racemickým směrím.

### 1.4.1 Syntéza aminokyselin

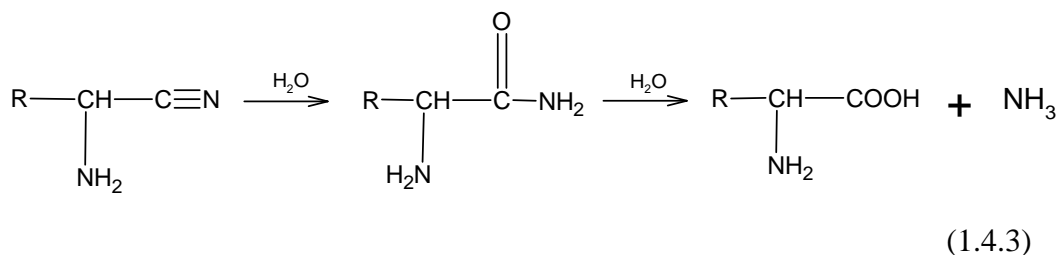
V současnosti je známých několik syntéz vedoucích ke vzniku aminokyselin. Nejstarší známou organickou syntézou aminokyselin je Streckerova syntéza. V první části této syntézy je adice amoniaku na aldehyd za vzniku iminu:



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

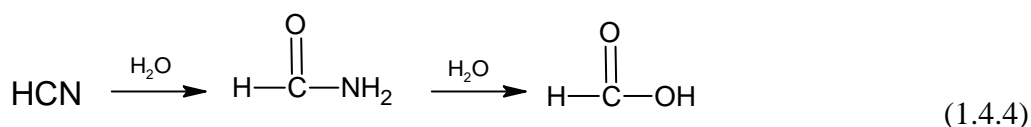


Tyto kroky jsou reversibilní. Syntéza je ukončena irreversibilní hydrolýzou nitrilu:

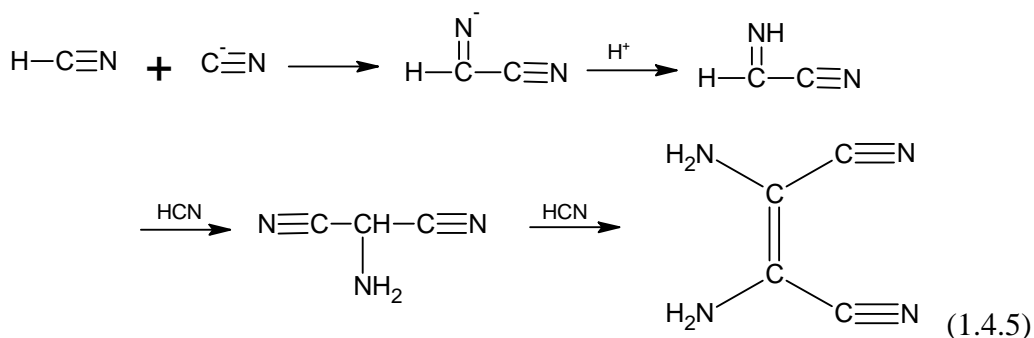


V oceánu na prebiotické Zemi o pH = 8 by hydrolýza probíhala velmi pomalu. To však není problém protože tato reakce by proběhla do 10 000 let, což je krátký časový interval vzhledem k času, který byl k dispozici pro prebiotickou syntézu. Pro Streckerovu syntézu aminokyselin jako jsou glycin, alanin a serin je nezbytný nejen kyanovodík, který se získává velmi snadno, ale také odpovídající aldehydy: formaldehyd, acetaldehyd a glykolaldehyd. Ty lze snadno získat působením UV záření ve směsi methan voda [40].

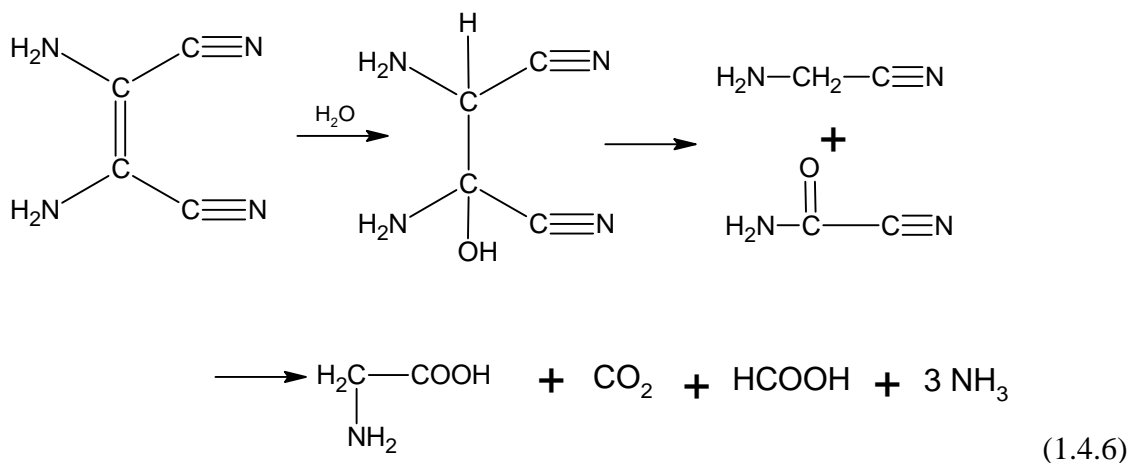
Syntéza aminokyselin je možná také z kyanovodíku. Ve zředěných roztocích může docházet k hydrolýze kyanovodíku za vzniku formamidu a kyseliny mravenčí:



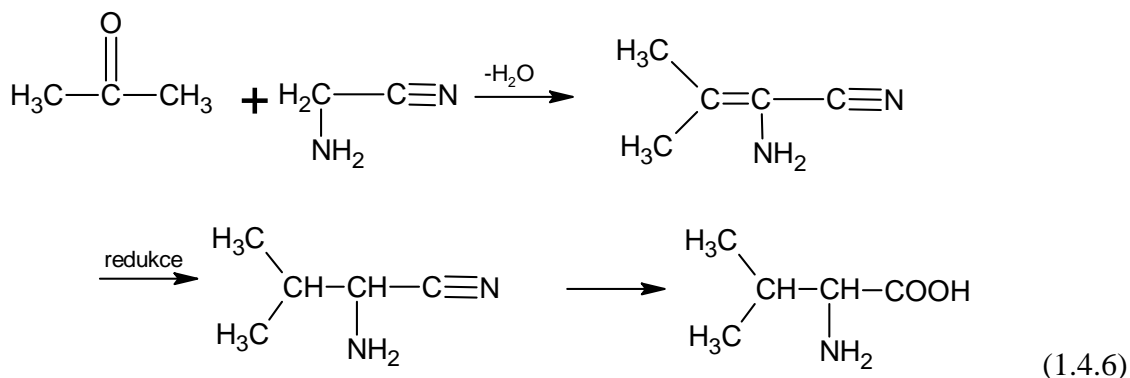
Ve více koncentrovaných roztocích dochází k polymerizačním reakcím. Vznikající dimer (iminoacetonitril) se aduje další molekulou HCN a vzniká tak trimer (aminomalononitril) a dále až tetramer (diaminomaleonitril) [41]:



Hydrolyzou trimeru a tetrameru vzniká glycin. Ve více koncentrovaných roztocích je důležitějším meziproduktem tetramer HCN. Vznik glycinu z tetrameru HCN popisuje reakce:



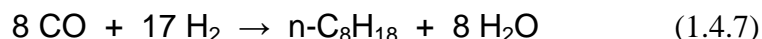
Přidáním acetonu nebo methyl-ethylketonu do reakční směsi je možné syntetizovat valin nebo isoleucin:



Byla popsána [12] syntéza aminokyselin bez přispění HCN nebo NH<sub>3</sub>. Ve směsi CO a N<sub>2</sub> působil výboj o energii až 180 J / cm<sup>3</sup> po dobu 1 ms. Při akumulování 5000 výbojů vznikal amorfnní CNO film. Tento film se vyznačoval komplikovanou strukturou obsahující nenasycené vazby [42]. Po přidání vody k takto vytvořenému filmu byly ve směsi detegovány aminokyseliny [12].

## 1.4.2 Syntéza organických látek

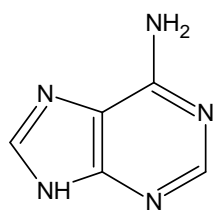
Fisherovo-Tropschovou syntézou lze připravit uhlovodíky z oxidu uhelnatého a vodíku [40]:



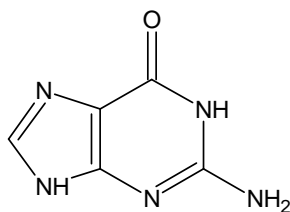
Katalyzátorem reakce je nejčastěji železo nebo nikl. Touto reakcí lze připravit řadu alifatických a aromatických uhlovodíků a alkoholů [43]. Je-li výchozí směs tvořena oxidem uhličitým, vodíkem a amoniakem vznikají touto reakcí aminokyseliny, puriny, pyrimidiny a množství dalších látek. Mechanismus reakce není zcela jasný. Předpokládá se, že stejný typ reakcí probíhá v mezihvězdných oblacích a je zodpovědný za přítomnost organických látek, které byly nalezeny v uhlíkatých meteoritech. Proto se předpokládá, že obdobný typ reakcí mohl probíhat na prebiotické Zemi.

## 1.4.3 Syntéza purinů

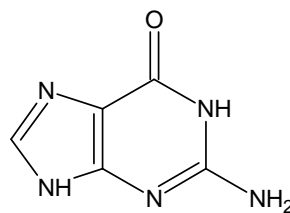
Puriny adenin a guanin jsou hlavní složky jak DNA, tak i RNA. Hypoxantin se v malém množství vyskytuje v t-RNA.



adenin



guanin

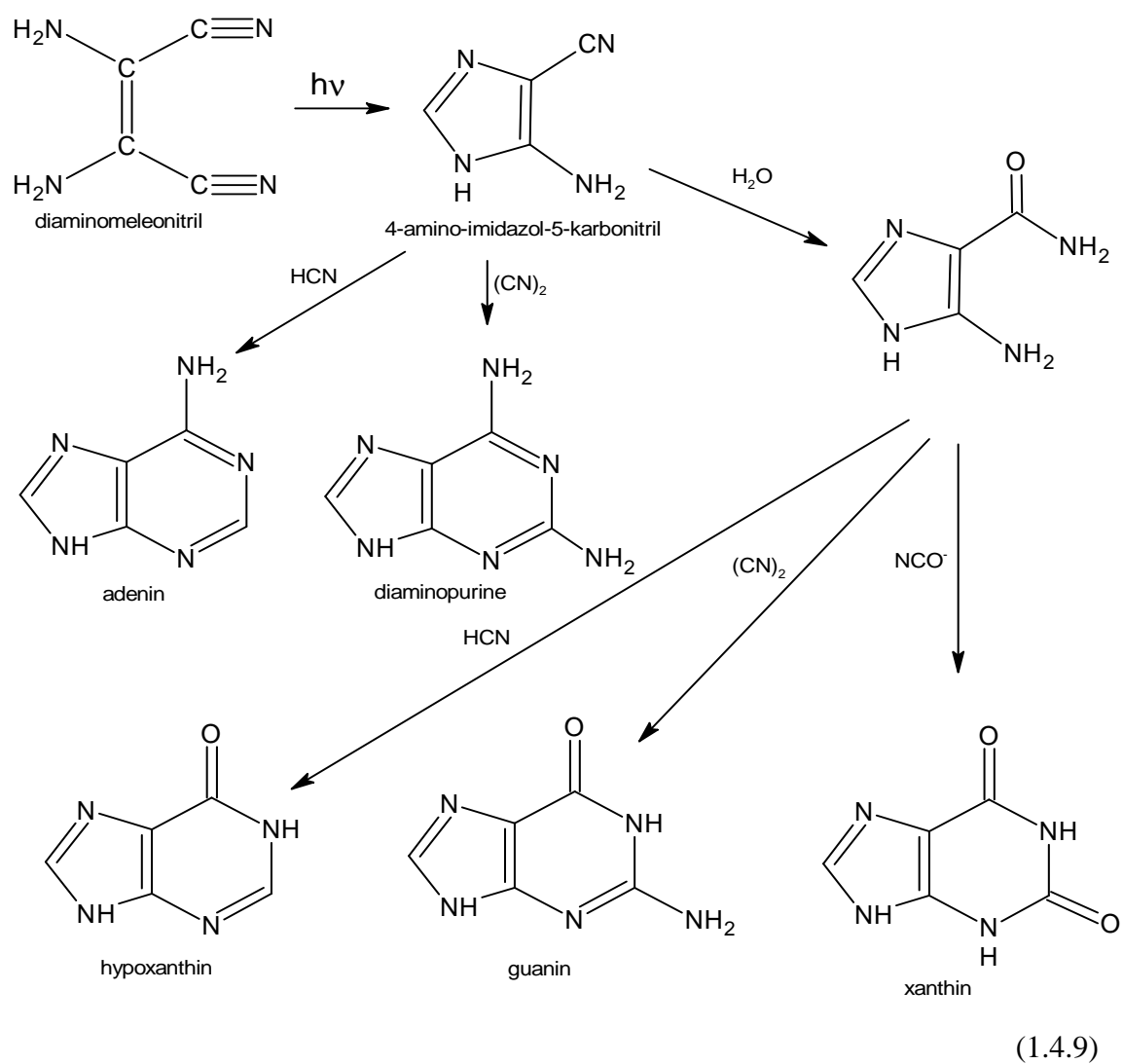


hypoxantin

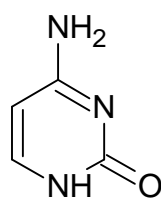
(1.4.8)

Adenin byl syntetizován několikanásobným zahříváním roztoku kyanidu amonného při 70 °C [44]. Později byl objasněn mechanismus reakce a byla objevena i fotochemická alternativa [45]. Výchozí látkou je tetramer HCN viz 1.4.9.

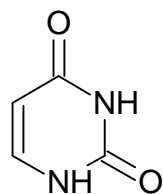




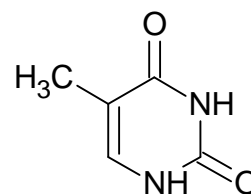
#### 1.4.4 Syntéza pyrimidinů



cytosin



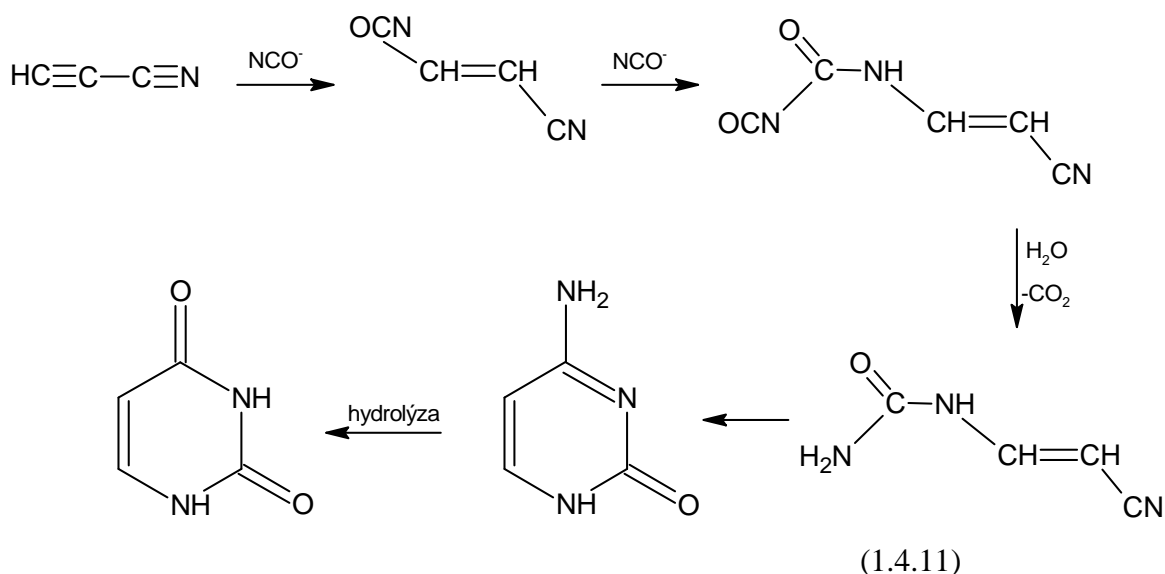
uracil



tymin

(1.4.10)

Kyanoacetylen je považován za výchozí látku pro syntézu pyrimidinů [40]. Bylo zjištěno, že cytosin snadno hydrolyzuje na uracil [46], proto je většina experimentů zaměřena na syntézu cytosinu.

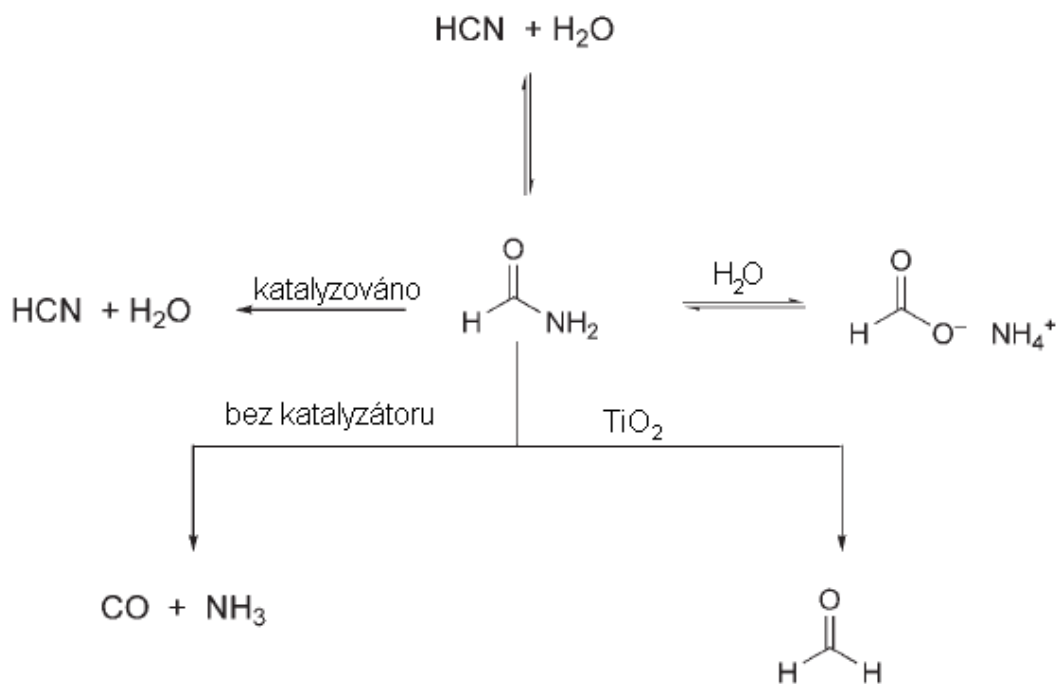


### 1.4.5 Syntéza cukrů

První organickou látkou, která byla ve vesmíru detegována, byl formaldehyd. Důležitá role formaldehydu v chemické evoluci byla potvrzena reakcí známou jako Formosova syntéza. Při této reakci vzniká z formaldehydu aldolovou kondenzací směs cukrů. Reakce je katalyzována alkalickým prostředím. Produktem reakce je směs trios, pentos, hexos a heptos jak v aldolové, tak ketosové formě [47].

### 1.4.6 Chemie formamidu

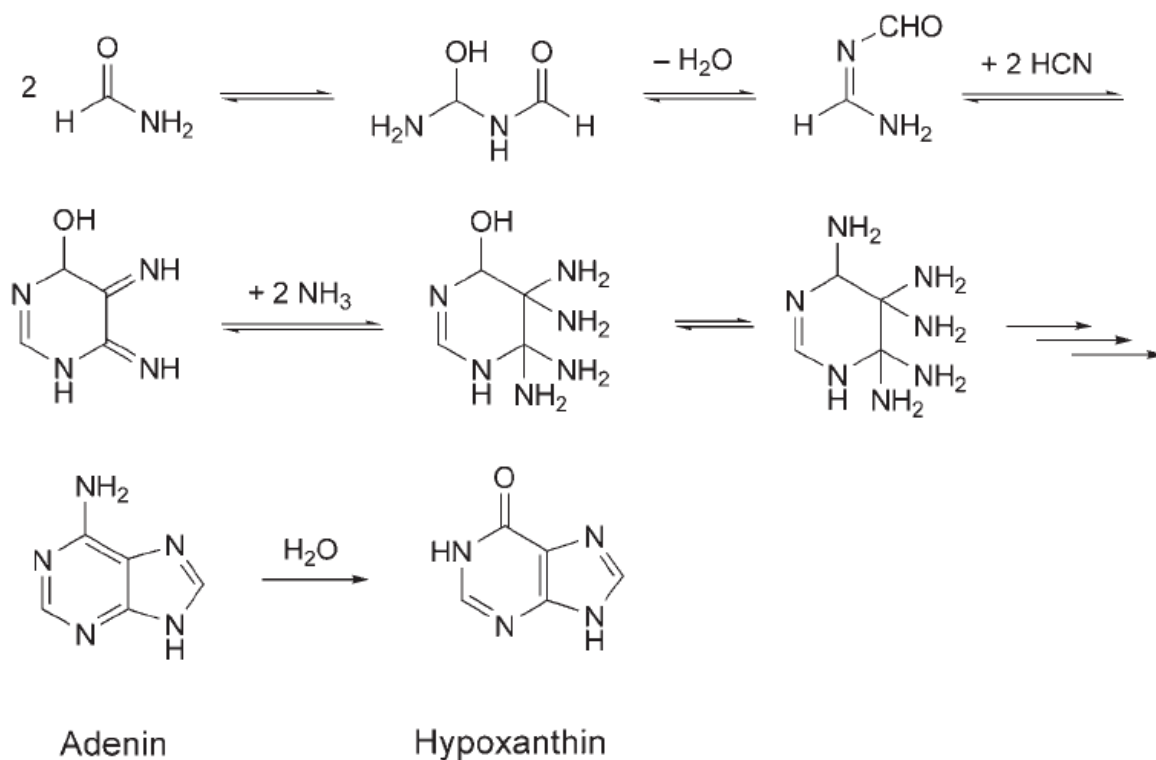
Formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) je společně s isokyanátem ( $\text{HNCO}$ ) nejjednodušší sloučeninou obsahující čtyři základní biogenní prvky. Obě tyto látky byly detegovány v mezihvězdném prostoru [48], byly pozorovány na kometě Hale-Bopp [49] a jejich vznik by mohl být možný i v podmínkách měsíce Europa [50]. Základní chemie formamidu je z pohledu chemické evoluce velice zajímavá. Z formamidu lze získat formaldehyd a kyanovodík, což jsou látky, které se, jak bylo uvedeno výše, podílejí na vzniku bioorganických látek.



(1.4.12)

### 1.4.6.1 Formamid-syntéza purinů

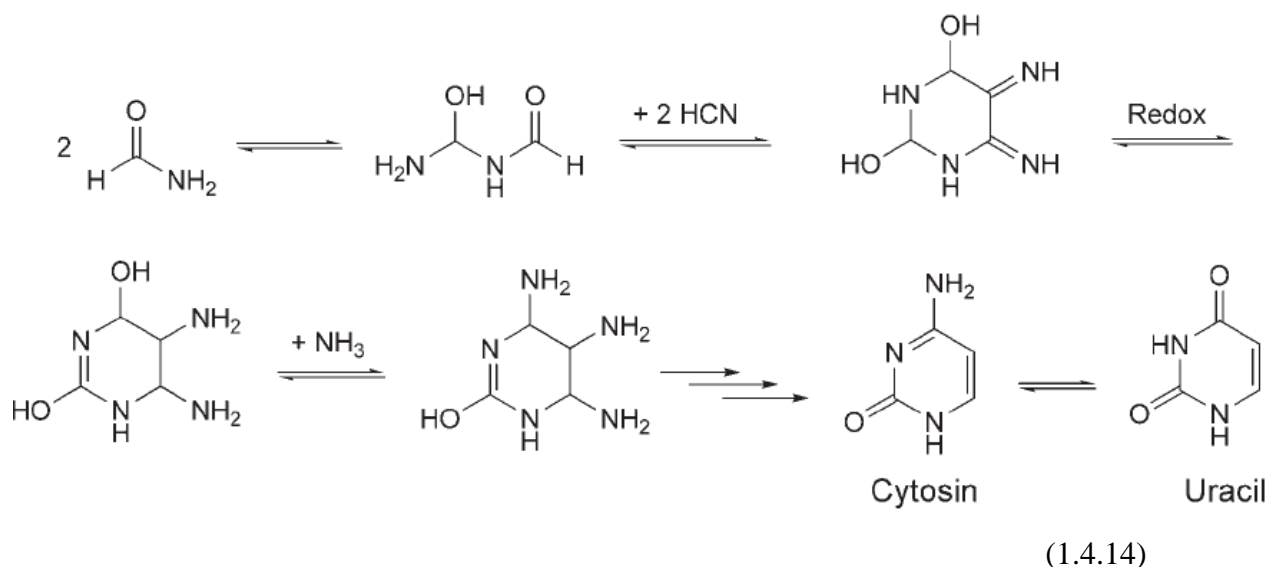
Důležitou roli v syntéze purinů (1.4.13) hraje dimer formamidu. Ten může vznikat z formamidu. Tato molekula při ztrátě vody dává vzniknout N-(iminomethyl) formamidu, který reaguje se dvěma molekulami kyanovodíku za vzniku 1,4,5,6-tetrahydro-5,6-diiminopyrimidin-4-ol, ze kterého může vzniknout adukt amoniaku. Z tohoto aduktu zleadicí a následnou eliminací formamidu vytvořit intermediat, ze kterého může po nahrazení OH skupiny NH<sub>2</sub> skupinou vznikat polymerací adenin. Hydrolytickou deaminací adeninu může vznikat hypoxanthin. Látky účastníci se reakce (HCN a NH<sub>3</sub>) vznikají tepelným rozkladem nebo hydrolýzou formamidu [50].



(1.4.13)

### 1.4.6.2 Formamid-syntéza pyrimidinů

Stejně jako u syntézy purinů (1.4.14) je i při syntéze pyrimidinů výchozí látkou dimer formamidu. Dimer formamidu reaguje se dvěma molekulami HCN za vzniku 5,6-diiminopyrimidin-2,4-diolu. Ten se vnitřními redox procesy může měnit na intermediát, ze kterého vzniká po substituci OH skupiny NH<sub>2</sub> skupinou další meziprodukt. Z tohoto meziproduktu může eliminací a následným přesmykem vzniknout cytosin. Hydrolýzou cytosinu může vzniknout uracil [50].



## 1.5 Laserové jiskry

### 1.5.1 Fyzikální charakteristiky laserových jisker

Krátce po objevení laseru bylo zjištěno[51, 52], že fokusováním laserového svazku v plynném prostředí dochází v určitém místě zužujícího se svazku k dielektrickému průrazu plynu (laser-induced dielectric breakdown - LIDB). Tím v soustavě vzniká oblak dobře definovaného, relativně horkého a hustého plazmatu, ostře ohraničeného v prostoru a čase (obr.1.5.1) laserem indukovaný dielektrický průraz může být definován jako generování prakticky totálně ionizovaného plazmatu, vznikajícího za koncem laserového impulsu, obvykle provázeného zářením nebo zábleskem v oblasti fokusu [53].



Obr.1.5.1: LIDB vytvořené laserovým systémem PALS

Rozlišujeme dva základní mechanismy vzniku a nárůstu počtu elektronů. Prvním je absorpce laserového záření elektrony. Dosáhnou-li elektrony dostatečné energie, mohou srážkově ionizovat okolní plyn podle rovnice:



Kde  $M$  představuje molekulu plynu,  $e^-$  elektron. Reakce vede ke vzniku kaskádovitěho průrazu (LIDB). Koncentrace elektronů exponenciálně roste s časem. Pro dielektrický průraz musí být v blízkosti fokusu počáteční volný elektron. Tento elektron musí dosáhnou energie, která převyšuje ionizační energii plynu.

Druhý mechanismus je mnohofotonová ionizace (multiphoton ionization - MPI). Současná absorpce dostatečného množství fotonů atomem nebo molekulou vede k její ionizaci. MPI lze popsat rovnicí:



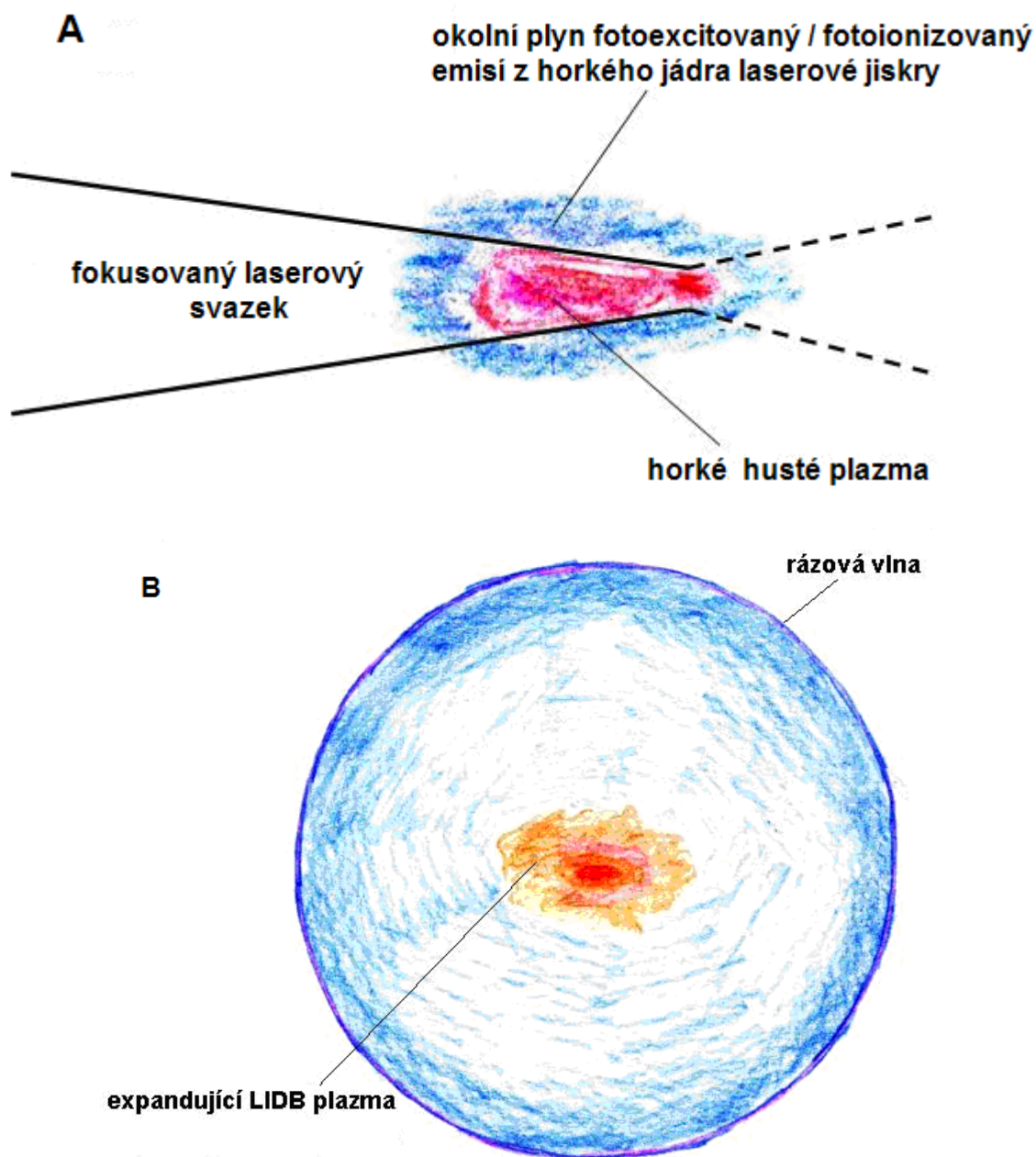
Kde  $M$  představuje molekulu plynu,  $\nu$  frekvence,  $h$  Planckova konstanta,  $e^-$  elektron. Mnohofotonová ionizace se uvažuje hlavně pro krátké vlnové délky ( $\lambda < 1 \mu\text{m}$ ). Jelikož ionizační potenciál většiny plynů je větší než 10eV, byla by na ionizaci např. CO<sub>2</sub> laserem ( $h\nu = 0,1 \text{ eV}$ ) nutná současná absorpce více než 100 fotonů, a to je velmi nepravděpodobné [54].

### 1.5.2 Iniclace chemických reakcí laserovým plazmatem

V centru laserové jiskry, přímo v laserem indukovaném plazmatu, lze z hlediska změny chemického složení soustavy uvažovat jen rozkladné procesy. Hustota energie a hustota toku energie tam nabývají vysokých hodnot, při nichž se všechny molekuly rychle rozloží až na atomární ionty. Toto relativně malé, horké jádro laserového plazmatu je obklopeno velkým množstvím na počátku chladného molekulárního plynu. Energie laserového svazku, deponovaná v jiskře, se do okolí dostává v zásadě třemi cestami:

- a) rázovou vlnou, která se v určitém okamžiku oddělí od expandujícího plazmatu (obr.1.5.2 B)
- b) smísením a interakcí okolního plynu s expandujícího plazmatu, který je charakteristický vysokou teplotou a obsahem reaktivních částic (iontů, volných radikálů, atomů) v základních i excitovaných stavech (obr.1.5.2 A)
- c) krátkovlnným zářením (UV-VUV/XUV) a energetickými částicemi emitovanými plazmatem.

Jejich podíl na chemických změnách je dán parametry laserového impulzu, určujícími teplotu a další charakteristiky generovaného plazmatu, a rozdíly jejich účinnosti při iniciaci chemických reakcí v daných molekulárních soustavách.



*Obr.1.5.2: Časový a prostorový vývoj laserové jiskry*

*A)  $t \leq \tau_{puzlu}$  horké jádro laserové jiskry emituje vysokoenergetické fotony a nabitě částice*  
*B)  $t \gg \tau_{puzlu}$  expandující LIDB plazma a projevy rázové vlny a tepelného působení plazmatu[54]*

Použitím optické emisní spektroskopie byla prokázána v různých karbonylech kovů excitace výchozích látek a produktů UV-Vis zářením plazmatu vytvořeného fokusováním TEA CO<sub>2</sub> laseru [55]. Pro stanovení podílu účinků UV záření LIDB plazmatu na celkových chemických změnách v okolním plynu byla využita kyveta, jejíž



části byly od sebe odděleny MgF<sub>2</sub> okénkem, které propouští UV záření. Takto bylo zjištěno, že účinkem UV záření 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> [56].

Záření horkého LIDB plazmatu by mohlo vyřešit problémy, které doprovázejí studium syntézy organických látek ve směsi plynů, která svým složením odpovídá rané zemské atmosféře ozařované rentgenovým synchrotronovým zářením. Synchrotronové záření je generováno ve vysokém vakuu, musí se dostat do kyvety naplněné plynem o relativně vysokém tlaku. Vstupní okno kyvety tedy musí být dostatečně masivní, aby vydrželo přetlak. Zde dochází ke značným ztrátám zářivé energie. Dalším, ještě větší problémem, je fakt, že povrch okénka je uvnitř kyvety zapojen do řady radiačně chemických procesů a že je na něm deponována část produktů. Reakční soustavu nelze již 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 [57,58].

### 1.5.3 Chemické projevy laserových jisker

Již v roce 1966 bylo prokázáno, že spuštění laserové jiskry v molekulárním plynu vede k významným chemickým změnám v ozářené soustavě. V parách nízkomolekulárních organických látek, byl fokusován svazek rubínového laseru. Vzniklé plazma bylo diagnostikováno prostřednictvím emisní spektroskopie. 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 jednoulíkových molekulárních plynech došlo k tvorbě C<sub>2</sub>. To svědčilo o otevření reakčních cest vedoucích ke vzniku víceuhlíkových molekul [59].

V práci [60] byla změřena a interpretována emisní spektra LIDB plazmatu methanu a čtyř jeho fluorovaných derivátů. Převažujícím produktem působení laserové jiskry v methanu je acetylén. V LIDB spektru methanu dominují radikály C<sub>2</sub>, CH a H, Proto byl navržen tento mechanismus vzniku acetylénu:



Laserovým ozařováním halogenderivátů methanu se ukázalo, že molekulové fragmenty jako  $\text{CF}_2$  a  $\text{CF}_3$  se ve spektrech projevují v závislosti na rostoucím počtu atomů fluoru v molekule. Intenzity linií, přiřazených halogenovým atomům, rostou, zatímco intenzita CH a H klesá. Působení LIDB plazmatu na šest nasycených uhlovodíků (methan, ethan, propan, butan, isopentan a cyklohexan) bylo popsáno v práci [61]. Methan reagoval, hlavně na  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Tímto se LIDB iniciace liší od radiolýzy, fotolýzy a působení některých elektrických výbojů, zde je jako hlavní produkt  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Acetylen dominuje produktům přeměny methanu v rázové trubici. Jeho vysoký výtěžek získáme při náhlém ochlazení energetizovaného  $\text{CH}_4$ . To je dobře splněno pro laserovou jiskru, která rychle expanduje do okolního chladného plynu.

Syntéza nanočástic s využitím laserových jisker je příkladem prakticky motivovaného výzkumu. Autoři [62] iniciovali laserovou jiskru ve směsi benzenu a chloridu boritého. Takto byly připraveny částice o charakteristických rozměrech několika desítek nanometrů, složené z  $\text{B}_4\text{C}$  a grafitu.

#### **1.5.4 Využití laserových jisker k laboratorní simulaci chemické evoluce**

Zájem o toto téma oživily až úspěchy fyzikálního studia laserem simulovaných blesků v modelových atmosférách různých planet sluneční soustavy [63]. Následovaly chemické studie, které byly věnovány hlavně produkci organických látek [56, 19] nutných pro vznik života a oxidů dusíku [64,65] ( $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ , vznikajících v dusíkových atmosférách účinkem blesku) za různých podmínek. V těchto experimentech bylo ke generaci LIDB plazmatu použito pulzů Nd:YAG laseru délky  $\sim 1\div 10$  ns a energie  $\sim 100$  mJ. Nízká energie pulzů byla kompenzována vysokou repeticí laseru (10 Hz). Neodymový laser pracoval většinou na základní vlnové délce 1064 nm [19,65]. LIDB plazma se v základních parametrech příliš nelišilo. Velmi podstatně se lišilo složení reakčních směsí, které sledovalo složení studované geochemické soustavy.

Do směsí  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{S}$  a  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  byly indukovány laserové jiskry. Složení směsí bylo odvozeno od složek rané zemské atmosféry a dvou druhů kometárního

materiálu. Cílem bylo sledovat chemické změny v důsledku dopadů mimozemských těles do rané zemské atmosféry. Ve směsi bohaté na  $\text{CH}_4$  vznikla řada organických sloučenin. Při delších expozicích (až 20 minut při opakovací frekvenci laseru 10 Hz) vznikl v kyvetě i pevný depozit, který obsahoval sloučeniny s aminovou skupinou. To svědčí o možnosti syntézy aminokyselin za daných podmínek. Ve směsi bohaté na  $\text{CO}_2$  nevznikly žádné organické látky [56].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

Během práce byly použity tyto chemikálie a plyny viz. tab.2.1.1.

Tab.2.1.1: Seznam použitých chemikálií a plynů.

Název	Výrobce	Čistota
Aceton	Penta	p.a.
Acetylen	Linde	99 %
Argon	Linde	99,9996 %
Deionizovaná voda	Millipore	Milli-Q Gradient A10
Deuterovaný methan	Cambridge Isotope Laboratories	99 %
Deuterovaná voda	Cambridge Isotope Laboratories	99,9 %
Dusík	Linde	99,9999 %
Ethanol	Lachema	Gradient grade
Formamid	AppliChem	Molecular biology grade
Helium	Linde	99,9999 %
Kyselina fluorovodíková	Lach-Ner	40% p.a.
Kyselina chlorovodíková	Lachema	38% p.a.
Kyselina sírová	Lach-Ner	96% p.a.
Methan	Linde	99,9995 %
Methanol	Riedel de Haen	Gradient grade
Oxid uhelnatý	Linde	99,97 %

### 2.2 Přístrojové vybavení

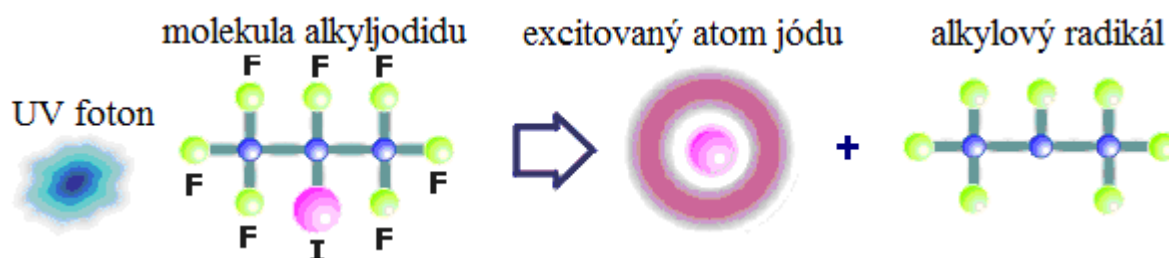
#### 2.2.1 PALS

PALS (Prague Asterix Laser System) je obří laserový systém, jehož základ tvoří plynový laser Asterix IV. Tento laser využívá atomů jódu ke generaci záření o vlnové délce 1315 nm. Základní vlnovou délku 1315 nm je možné konvertovat na druhou (658

nm) nebo třetí (438 nm) harmonickou frekvenci. Ve stávající konfiguraci a na základní vlnové délce 1315 nm laser poskytuje impulzy o energii až 1 kJ. Vzhledem k velmi krátké délce laserového impulsu (cca 350 ps) dosahuje špičkový pulzní výkon laseru - až 3 TW. Opakovací frekvence laseru je 25 minut. Výstupní svazek laseru Asterix IV je prostorově homogenní, a stabilní. Optická dráha laseru je přibližně 160 m [66].

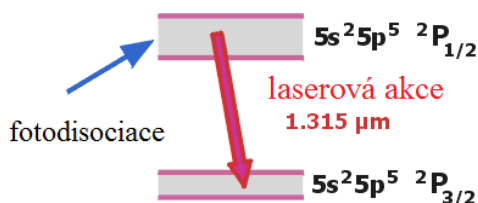
### 2.2.1.1 Princip

Asterix IV využívá ke generaci blízkého infračerveného záření přechodu v atomární struktuře jódu. Jódový atom je získáván z molekuly isopropyljodidu  $C_3F_7I$  fotodisociací (obr.2.2.1). Atom jódu se uvolňuje z chemické vazby prostřednictvím pulzního UV záření dodávaného výbojkami. Elektronový obal jódu vystupujícího z fotodisociační reakce je excitován, čímž je zformována inverze populace vzhledem k níže ležícímu základnímu stavu. Tím jsou vytvořeny podmínky pro laserovou akci.



Obr.2.2.1: Znárodnění fotodisociace alkyljodidu [66].

K laserové akci dochází mezi hladinami jemné struktury  $^2P_{1/2}$  a  $^2P_{3/2}$  základní konfigurace  $5s^25p^5$  neutrálního atomu jódu. Přechodem mezi hladinami  $^2P_{1/2}$  a  $^2P_{3/2}$  dochází k emisi laserového záření (obr.2.2.2).



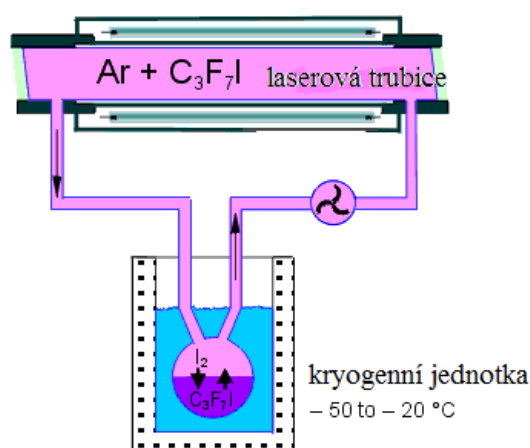
Obr.2.2.2: Přechod mezi hladinami  $^2P_{1/2}$  a  $^2P_{3/2}$  [66].

Aktivní médium laseru je složeno kromě isopropyljodidu  $C_3F_7I$  také z argonu (Ar), který působí jako tzv. pufrovací plyn. Argon samotný k laserové akci nepřispívá, ve směsi má však významné funkce: rozšiřuje atomovými srážkami šířku spektrální čáry emitovaného záření, zlepšuje homogenitu čerpání v příčném směru tím, že ředí isopropyljodid v aktivním prostředí a také působí jako tepelný rezervoár absorbující část energie deponované do aktivního prostředí výbojkami. To pomáhá výrazně omezovat nežádoucí tepelný rozklad aktivního média ve fotolyzované směsi.

Volné alkylové radikály a jódové atomy vytvořené fotodisociací jsou chemicky vysoce reaktivní a mají tendenci účastnit se řady radikálových reakcí:



Produkty dimerizace isopropylových radikálů nemají vliv na další funkci pracovní směsi. Naopak molekuly jodu, zhasíjí velmi účinně inverzi populace a mají silně korozivní účinky. Proto je směs po každém laserovém impulzu vedena zpět do kryogenních jednotek obsahujících kapalný isopropyljodid. Molekulární jód z ozářené směsi je zachycován v kapalném isopropyljodidu a nová směs je regenerována (viz obr.2.2.3)



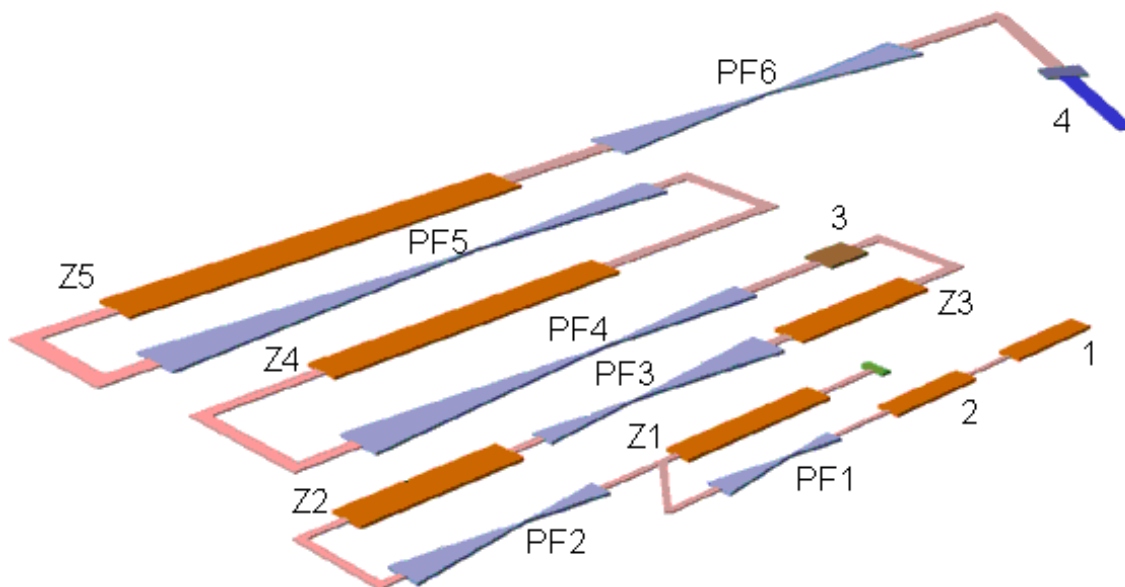
Obr.2.2.3: Regenerační proces pracovní směsi [66].

### 2.2.1.2 Celkové uspořádání

Laser Asterix IV se skládá z oscilátorové sekce, generující počáteční slabý světelný impuls a z řetězce pěti zesilovačů, které tento počáteční impuls zesilují. Toto uspořádání se nazývá řídicí oscilátor - výkonové zesilovače (master oscillator - power amplifiers - MOPA). Rozměr zesilovačů se od jednoho zesilovacího stupně k druhému zvětšuje, takže průměr zesilovaného laserového svazku postupně roste. Průměr svazku začíná na 8 mm a končí na 290 mm. Růstem průměru laserového svazku se udržuje plošná hustota výkonu laserového svazku na hodnotě, při které ještě nemůže dojít k poškození jednotlivých optických prvků vlivem přílišné světelné zátěže. Průměr laserového svazku se zvyšuje pomocí optických teleskopů (zesilovačů) - prostorových filtrů, které současně vylepšují kvalitu svazku. Dalším důležitým zařízením v zesilovací trase je Faradayův rotátor, jenž zabráňuje zpětnému zesilování odražených paprsků. [54,66]



*Obr. 2.2.4: Umístění PALS v laserové hale.*

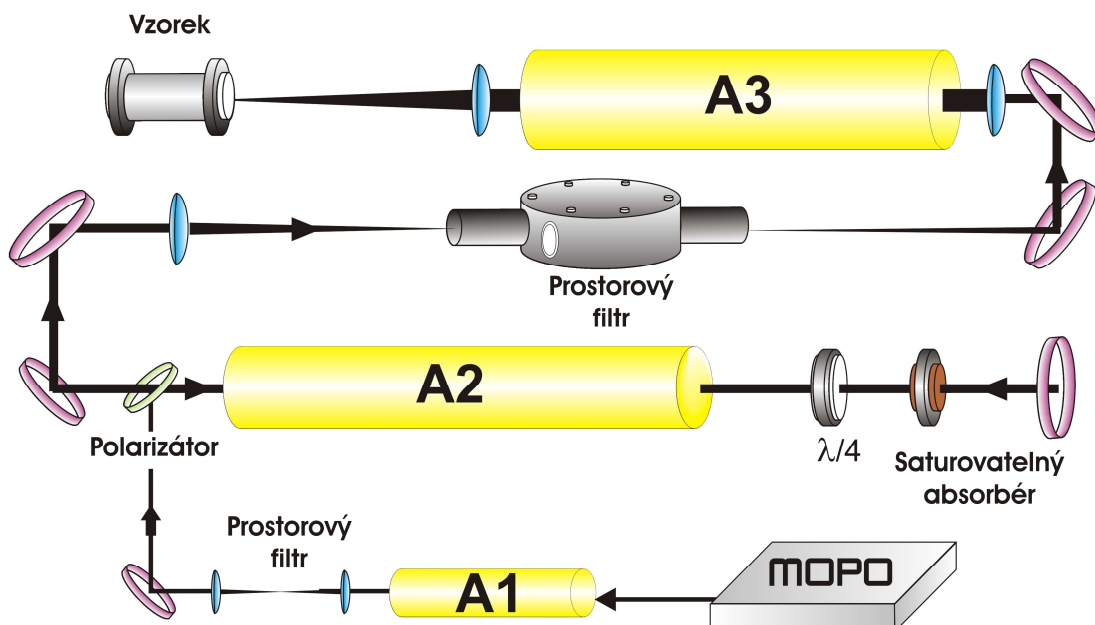


Obr.2.2.5: Schéma PALS, 1- řídicí oscilátor, 2- předzesilovač, 3- Faradayův rotátor, 4- Konverzní krystaly, PF1-6-prostorové filtry, Z1-5-zesilovače [66].

## 2.2.2 SOFIA

SOFIA (Solid state Oscillator Followed by Iodine Amplifiers) (obr.2.2.6) je hybridní laserový systém, který se skládá z pevnolátkového oscilátoru, generující impuls, který je zesílen v řetězci jodových zesilovačů. Jodové zesilovače byly převzaty z původního laserového systému PERUN II [67]. Aktivním prostředím tohoto laserového systému je isopropyljodid ( $C_3F_7I$ ). Jako nárazníkové plyny, které jsou přidány k aktivnímu prostředí z důvodu potlačení pyrolýzy, jsou fluorid sírový ( $SF_6$ ) a helium ( $He$ ). Laserový systém SOFIA používá směs  $C_3F_7I + SF_6 + He$  v poměru 1 : 4 : 50 a používala se při tlaku 787,5 Torr. V této konfiguraci jsou zesilovače a zásobníky s laserovou směsí připojeny v sérii, napojeny na jedno čerpadlo. Laserová směs je po výstřelu odčerpána do zásobníku spojeného s Kryomatem ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ), kde dochází ke kondenzaci rozložených produktů, zejména  $I_2$ . Zdrojem signálu pro jódové zesilovače je parametrický oscilátor MOPO HF (Spectra Physics). Základní vlnová je 1315 nm a délka jednoho laserového impulsu 3 ns. Výstupní svazek má průměr 80 mm. Laserový systém poskytuje impulsy o energii 25 J. Opakovací frekvence laserového systému SOFIA je 10 minut, omezení je dáno dobou chladnutí výbojek a regenerací laserové směsi [68].

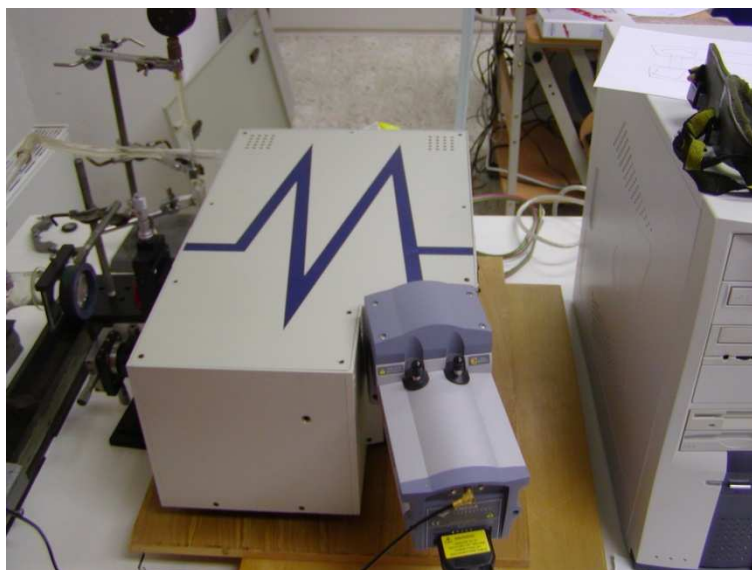




Obr.2.2.6 : Uspořádání laserového systému SOFIA (A1 až A3: zesilovače)

### 2.2.3 Emisní spektroskopie

Pro optickou diagnostiku vznikajícího plazmatu byl použit UV-Vis spektrometr MS257 (Oriel, USA) s ICCD detektorem (Intensified charge coupled detector) (iStar 720, Andor, USA) (obr.2.2.7). Toto zařízení umožňuje měřit spektra v oblasti 190-1000 nm.



Obr.2.2.7: Spektrometr s ICCD detektorem.

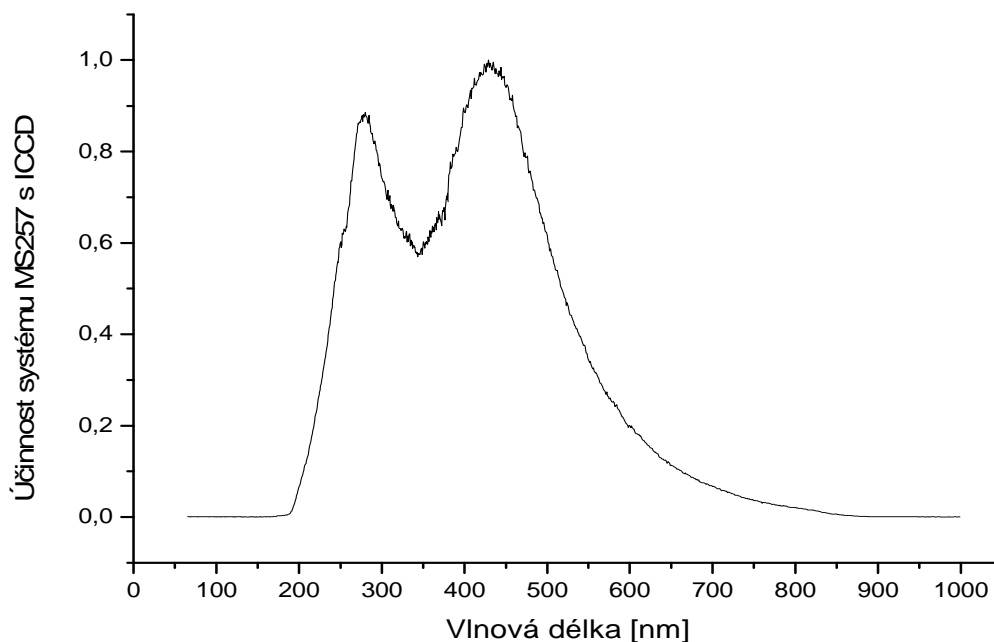
### **2.2.3.1 Spektrometr s ICCD detektorem**

Celé zařízení je tvořeno spektrometrem MS257 a ICCD detektorem. Spektrometr je vybaven dvěma různými difrakčními mřížkami, které je možno zaměňovat. První mřížka má hustotu vrypů 150/mm a je s ní možno zaznamenat emisní spektrum o spektrálním rozsahu 400 nm. Druhá mřížka je určena pro měření ve vysokém rozlišení. Její hustota vrypů je 1200/mm, což umožňuje měřit emisní spektrum ve spektrálním rozsahu 60 nm s rozlišením 0,08nm/pixel.

ICCD je zařízení poskytující jedinečnou možnost zaznamenat emisní spektrum v širokém spektrálním intervalu při jednom laserovém impulzu a detegovat i 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, 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 a produkují sekundární elektrony. Elektronový oblak je následně urychlen potenciálovým rozdílem na fosforovou vrstvu kde se energie elektronů přeměňuje na světlo, které je následně detekováno optickým CCD detektorem.

### **2.2.3.2 Kalibrační lampy**

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



*Obr.2.2.8: Spektrální účinnost systému spektrofotometru s ICCD detektorem stanovená pomocí absolutně kalibrovaných spektrálních lamp.*

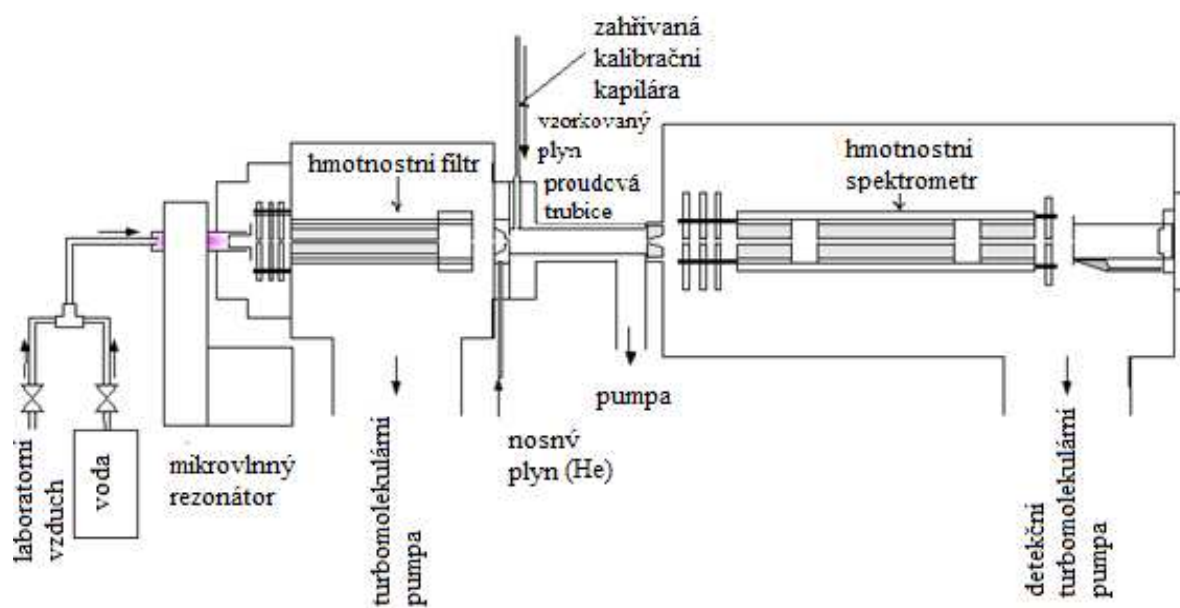
Spektrofotometr s ICCD detektorem byl kalibrován pomocí kalibrační lampy Hg(Ar) LSP035 (Oriel, USA). Kalibrace musela být provedena vždy, při otočení nebo výměně disperzní mřížky [54].

## 2.2.4 SIFT-MS

Hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty (SIFT- MS) (obr.2.2.9) je analytická technika, umožňující přímou a citlivou detekci stopových koncentrací především organických plynných látek v okolním prostředí [69], zplodin z výfukových plynů [69] nebo zplodin z hoření nejrůznějších materiálů [71]. Primárně je tato metoda využívána pro analýzu lidského dechu [72]. Látky v pevném nebo kapalném stavu lze stanovit tzv. headspace analýzou. Tato metoda umožňuje kvantifikovat koncentrace látek v jednotkách ppb/v ( parts per billion,  $10^{-9}$ ) a to v časové škále několika sekund.

SIFT- MS je metoda založená na reakci ionu ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  a  $\text{O}_2^+$ ) a stanovovaného plynného vzorku. Produkty těchto reakcí jsou detegovány hmotnostním spektrometrem.

Výhoda SIFT- MS vyplývá z přítomnosti proudové trubice. Díky definovanému času, kdy reakce probíhá, a rychlostní konstantě  $k$ , je možno stanovit koncentraci analyzované látky a to bez kalibrace přístroje.



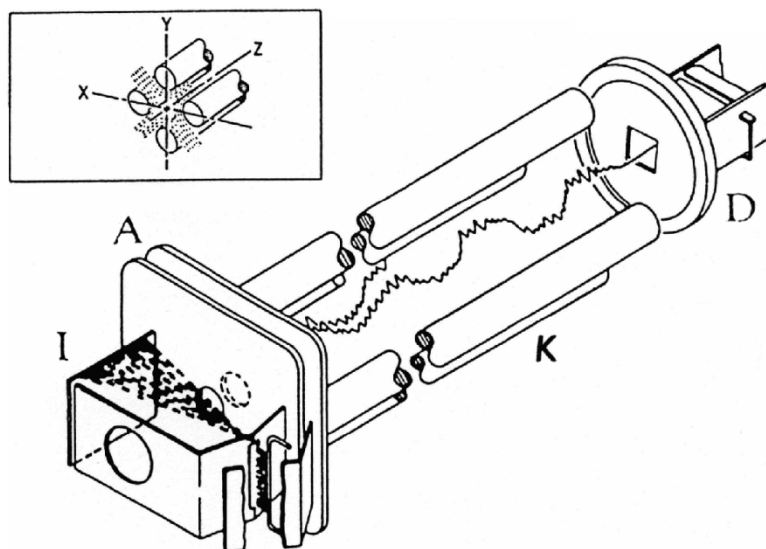
Obr.2.2.9: Schéma SIFT-MS

### 2.2.4.1 Princip

Ionty využívané k reakci s analytem jsou tvořeny v iontovém zdroji. Jako iontový zdroj slouží mikrovlnný výboj vlhkého vzduchu. Kvadrupólovým hmotnostním filtrem jsou vybírány prekurzorové ionty ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  nebo  $\text{O}_2^+$ ). Používanou ionizační technikou je chemická ionizace (CI), energie urychlených elektronů je tedy přenášena na vzorek přes reakční medium.

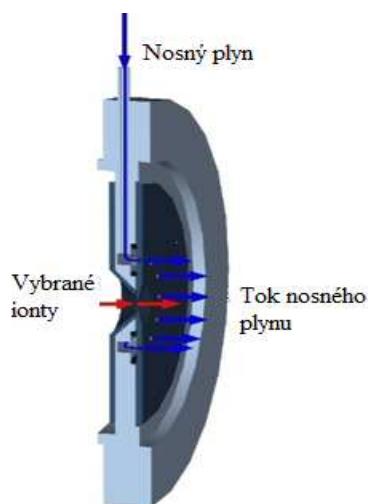
Kvadrupólový hmotnostní filtr se skládá ze čtyř kovových tyčí hyperbolického nebo kruhového průřezu, které jsou připojeny ke zdrojům stejnosměrného a vysokofrekvenčního střídavého napětí. Ionty, které vlétnou do prostoru mezi tyčemi, se dostanou do střídavého elektrického pole a začnou oscilovat. Při vhodně zvolených hodnotách stejnosměrného a střídavého napětí a jejich vhodném poměru projdou kvadrupólem pouze ionty o určitém poměru  $m/z$ , ostatní se dostanou na nestabilní dráhy a

zachytí se na tyčích kvadrupólu nebo na stěnách přístroje (obr.2.2.10). Zařízení se chová jako hmotnostní filtr nastavený na určitou hodnotu  $m/z$ . Postupnou změnou napětí vkládaného na kvadrupól (skenováním) je možno nechat tímto filtrem postupně projít ionty ve zvoleném intervalu hodnot  $m/z$ .



*Obr.2.2.10: Hmotnostní spektrometr s kvadrupólovým analyzátozem. I-iontový zdroj, A-akcelerační sekce, K-kvadrupólový analyzátor, D-detektor*

Prekurzorové ionty jsou vstříkovány do proudové trubice Venturiho vstupním otvorem (obr.2.2.11) do rychle plynoucího inertního plynu. Jako inertní plyn se obvykle používá helium o tlaku 1 Torr. Venturiho vstupní otvor je tvořen kruhovou štěrbinou, kterou vstupuje nosný plyn, středem do trubice pronikají prekurzorové ionty.



Obr.2.2.11: Venturiho vstupní otvor

Na konci proudové trubice vstupují produkty otvorem (0,5 mm) do hmotnostního spektrometru. Průchodem tímto otvorem se sníží tlak z 1 Torru v trubici na  $10^{-4}$  Torru.

Úbytek primárně generovaných iontů a růst produkovaných iontů je zjišťován použitím hmotnostního spektrometru. Pokles koncentrace primárních iontů v proudové trubici v čase  $N_i$ , je dán rovnicí:

$$\frac{dN_i}{dt} = -N_i \frac{D_i}{\Lambda^2} - N_i k[A] \quad (2.2.4)$$

kde první část výrazu na pravé straně popisuje ztrátu primárních iontů na stěnách proudové trubice charakterizované difúzním koeficientem  $D_i$  a difúzní délkou  $\Lambda$ , která je závislá na průměru proudové trubice. Výraz  $-N_i k \cdot [A]$  popisuje snížení koncentrace primárních prekurzorových iontů reakcí s analyzovanou látkou, kde  $k$  je rychlostní konstanta a  $[A]$  je koncentrace analyzované látky.

Iontový signál v přítomnosti analyzované látky lze vypočítat podle vztahu:

$$I = I_0 \exp - k[A]t = I_0 \exp - k[A] \frac{l + \varepsilon}{v_i} \quad (2.2.5)$$

kde  $I$  je iontový signál v přítomnosti analyzované látky,  $I_0$  je počáteční iontový signál,  $l$  je délka proudové trubice,  $\varepsilon$  je korekce délky,  $[A]$  je koncentrace analytu,  $v_i$  je střední průtoková rychlost a  $k$  rychlostní konstanta. Rychlostní konstantu získáme vyjádřením  $k$  z tohoto výrazu.

Koncentraci jednotlivých látek je možné určit výpočtem z měřených iontových signálů prekurzorů ( $I_{i1}$ ,  $I_{i2}$ ) a produktů ( $I_{p1}$ ,  $I_{p2}$ ) rychlostních konstant probíhajících reakcí  $k$  a reakčního času  $t_r$ , kde  $D_{ep1}$ ,  $D_{ep2}$  jsou příslušné koeficienty zvýšení difúze.

$$[M] = \frac{1}{t_r} \frac{I_{p1}/D_{ep1} + I_{p2}/D_{ep2} + \dots}{I_{i1}k_1 + I_{i2} \frac{k_1 + k_2}{2} / D_{ei2} + \dots} \quad (2.2.6)$$

Většina organických látek může být analyzována reakcí s  $H_3O^+$ , neboť protonová afinita většiny látek M (analyt) je vyšší než protonová afinita vody a z tohoto důvodu dojde k přenosu protonu za vzniku  $MH^+$  iontů. Výjimkou tvoří uhlovodíky (methan, ethan a propan), jejichž protonová afinita je nižší, a tudíž je k jejich detekci využívá jiného prekurzorového iontu.

#### 2.2.4.2 Reakce $H_3O^+$

Organické látky (M) tvoří s  $H_3O^+$  produkty:

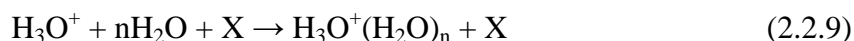


Zajímavý proces vykazuje reakce  $H_3O^+$  s některými alifatickými uhlovodíky.



Tato trimolekulární reakce zřejmě nastává v případě, že protonová afinita akceptoru PA (M) je menší než protonová afinita vody PA ( $H_2O$ ), tj. když je protonový přechod endotermní. U produktů těchto reakcí dochází často k reakci s vodou za vzniku  $H_3O^+ \cdot H_2OM$  iontů. Když je PA (M) mnohem menší než PA ( $H_2O$ ), jako je to například u n-alkanů - methanu, ethanu a propanu, k žádnému protonovému přenosu ani spojení nedochází. Proto není ion  $H_3O^+$  vhodný k jejich stanovení a je výhodnější použití jiných prekurzorových iontů.

Pokud není vzorek úplně suchý, dochází k dalším reakcím s přebytečnou vodou:



kde X je atom helia, který stabilizuje shluk iontů proti disociaci zpět na reaktanty. Přítomnost těchto shluků je mnohdy využita jako přídatný analytický nástroj. Reagují totiž rychle s mnoha molekulami přítomnými ve stopovém plynu, hlavně s polárními molekulami procesem „ligand switching“:



V tomto případě polárnější aceton nahradil molekuly vody v hydratovaném oxóniovém kationtu a tyto ionty jsou hmotnostním spektrometrem pozorovány jako produkty. Může také dojít k uvolnění vody.

Obecně se dá říci, že polární molekuly s ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$  reagují, avšak nepolární molekuly s nimi reagují méně ochotně.

### 2.2.4.3 Reakce $\text{NO}^+$

Reakce  $\text{NO}^+$  jsou více proměnlivé, ale obvykle mívají jen jeden nebo dva produkty. Existuje několik reakčních mechanismů: přenos náboje produkující  $\text{M}^+$ , hydridový přenos  $\text{H}^-$  produkující  $(\text{M}-\text{H})^+$ , hydroxidový přenos produkující  $(\text{M}-\text{OH})^+$ , alkoholátový přenos produkující  $(\text{M}-\text{OR})^+$  a ion - molekulové sdružení produkující  $\text{NO}^+\text{M}$ . Organické molekuly většinou podstoupí jednu z těchto reakcí, někdy ale probíhají dvě vedle sebe.

Přenos náboje je uskutečněn ve chvíli, kdy ionizační energie analytu  $\text{IE}(\text{M})$  je menší než ionizační energie  $\text{NO}$  (9,26 eV). Příkladem může být reakce s toluenem (ionizační energie 8,82 eV [69]):

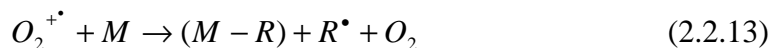


Produkty  $\text{NO}^+$  s analytem mohou někdy podlehnout „ligand switching“ reakci s vodou analogicky jako v případě  $\text{H}_3\text{O}^+$  prekurzorů produkující  $\text{NO}^+\text{H}_2\text{O}$  ionty.



#### 2.2.4.4 Reakce $O_2^+$

Ionizační energie  $O_2$  (12,06 eV) je znatelně vyšší než u většiny organických molekul.  $O_2^{+}$  *prekurzor* reaguje s molekulami analyzovaného vzorku prostřednictvím přenosu elektronu, viz. obecná reakce (2.2.13). Jednou z výhod reakce  $O_2^{+}$  *prekurzoru* je možnost pomalé reakce s alkany. Příkladem je methan, který jako nasycený uhlovodík, nereaguje s ionty  $H_3O^+$ . Ve spektrech se objevuje jako  $CH_3O_2^+$  produkt na hmotě  $m/z$  47. Pro molekuly s ionizační energií menší než 12 eV dochází k přenosu náboje, případně následovaným fragmentací.



Reakce jdou tedy buď cestou jednoduchého nedisociovaného přenosu náboje produkujícího ion  $M^+$ , nebo cestou disociovaného přenosu náboje, jehož výsledkem jsou dva nebo i více fragmentů iontů. Tyto *prekurzorové* ionty reagují rychle s většinou organických molekul, je tedy možné je použít k ověření identifikace a kvantifikace analytů získaných reakcemi *prekurzorových* iontů  $H_3O^+$  a  $NO^+$ . Nevýhodou těchto iontů je skutečnost, že dojde často ke vzniku dvou a více produktů, což znesnadňuje analýzu.

$O_2^{+}$  *prekurzorové* ionty jsou velice výhodné pro detekci a kvantifikaci malých molekul, které nereagují s ostatními *prekurzorovými* ionty. Další výhodou je využití tohoto iontu k detekci amoniaku, který při reakci tvoří produkt  $NH_3^+$ , které umožní srovnání s výsledky získanými reakcí s  $H_3O^+$  [69, 72, 73, 74].

#### 2.2.5 GC/MS

System (obr.2.2.12) byl složen z plynového chromatografu Focus GC (Thermo scientific, USA) a hmotnostně spektrometrického detektoru ITQ 700 (Thermo scientific, USA), který využívá elektronovou ionizaci při podmínkách 70 eV a 20 mA. Analyzátozem je iontová past o teplotě 210 °C, umožňující měření v rozsahu  $m/z$  15 až 400. Jako stacionární fáze byla použita kapilární kolona TR-1 (100 % dimethyl Polysiloxane; 30 m x 0,25 mm, 1.0  $\mu$ m film) (Thermo scientific, USA).



*Obr.2.2.12: Plynový chromatograf s hmotnostně spektrometrickým detektorem.*

Teplotní program separace: 38 °C jednu minutu, poté 5 °C/min. do 70 °C, poté 40 °C/min. do 200 °C a tři minuty při této teplotě. Celkový čas 13,90 min. Jako nosný plyn bylo použito helium o průtoku 1 cm<sup>3</sup>/min. Pro identifikace spekter byla použita elektronická knihovna NIST GC Database 098 (Scientific Instrument Services, USA). Systém byl řízen programem Xcalibur 2.0 (Thermo scientific, USA).

## 2.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

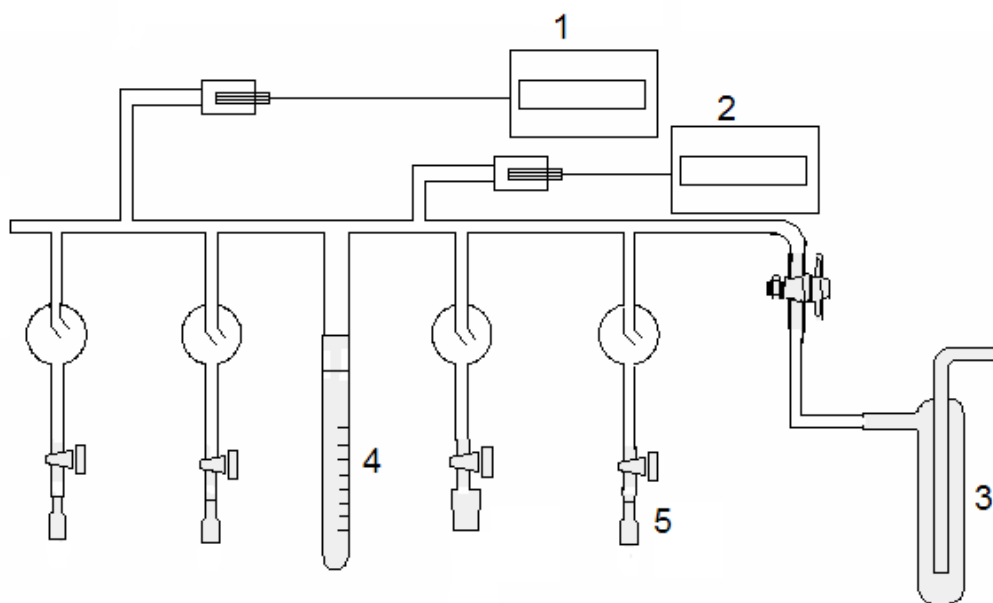
Absorpční spektra byla měřena pomocí infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací Bruker IFS 120 (Bruker, Německo) viz obr.2.2.13. Tento spektrometr v kombinaci se dvěma detektory pokrývá spektrální oblast od 500 do 7000  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 0,02  $\text{cm}^{-1}$ . Pro spektrální oblast 500 až 2000  $\text{cm}^{-1}$  byl použit HgCdTe detektor a pro oblast 2000 až 7000  $\text{cm}^{-1}$  byl použit InSb polovodičový detektor. Pro analýzu byla studovaná plynná směs převedena do předem evakuované skleněné absorpční kvyety, která je opatřena okénky z KBr.



*Obr.2.2.13: Spektrometr Bruker IFS 120*

## 2.2.7 Vakuová linka

K plnění kvyety plyny na požadovaný tlak byla používána vakuová linka (obr.2.2.14). Tato linka je vyrobena ze skla, k jejímu uzavírání slouží vakuové kohouty (ACE glass, USA). Tlak uvnitř linky je měřen pomocí dvou elektrických manometrů typu Baratron. První měří v rozsahu 1250 až 1 Torr, druhý od 1 do  $10^{-4}$  Torr. Linka je evakuována pomocí rotační olejové pumpy EDWARDS 5 až do tlaku  $1,4 \times 10^{-3}$  Torr, ke které je připojena přes vymrazovací láhev naplněnou kapalným dusíkem.



*Obr.2.2.14: Schéma vakuové linky (1 a 2- manometry, 3- vymrazovací láhev, 4- vymrazovací prst, 5- místo pro připojení)*

Ostatní součásti jsou k vakuové lince připojovány vakuovými hadicemi tygon přes kovové spojky cajon (CAJON, USA). Vakuovou linku bylo možno připojovat k různým plynům, které byly odebírány z tlakových lahví.

## 2.3 Pracovní postupy

### 2.3.1 Kyvety

Během experimentů byly používány celkem čtyři druhy kyvet. Všechny kyvety jsou vyrobeny ze skla a byly navrženy pro jednotlivé experimenty.

#### 2.3.1.1 Velká skleněná kyveta

Velkoobjemová kyveta (obr.2.3.1), byla použita při PALS experimentu, kdy mělo docházet k volné expanzi plazmatu do prostoru. Kyveta má tvar kříže, délka i šířka je 40 cm. Objem kyvety je 15 dm<sup>3</sup>. Kyveta je opatřena dvěma okny o průměru 20 cm a síle 40 mm pro průchod laserového svazku. Druhá dvě menší okna o průměrech 10 cm a síle 15 mm slouží k diagnostice vznikajícího plazmatu. Jedno toto okno je z křemenného skla, propouštějící vlnové délky od 190 nm. Všechna okna jsou ke kyvetě připevněna nerezovými přírubami s vitonovými těsnícími o-kroužky, přes tyto dvě větší příruby je kyveta připevněna k duralové desce. Příruby jsou spojeny šesti šrouby. Kyveta je opatřena dvojicí vakuových kohoutů (ACE glass, USA), které umožňují její evakuaci a plnění.



Obr.2.3.1: Velká skleněná kyveta.

### 2.3.1.2 Malé skleněné kyvety

Při PALS experimentu, kdy byla žádoucí interakce laserového plazmatu s povrchem kyvety byly používány dvě identické skleněné kyvety (obr.2.3.2). Kyvety jsou válcovitého tvaru, jsou opatřeny dvěma vakuovými kohouty (ACE glass, USA), které slouží k evakuaci a plnění. Vnitřní objem kyvet je cca 820 cm<sup>3</sup>. Délka kyvet bez vakuových kohoutů je 15,5 cm a jejich vnitřní průměr je 8,2 cm. Na spodní straně těla kyvet je prohlubeň, do které je vsříkován kapalný vzorek, a která zároveň slouží jako místo pro kondenzaci vzorku po ukončení laserového ozařování.

Kyvety se skládají ze vstupního skleněného okna o tloušťce je 1 cm, kterým vstupuje laserový paprsek do kyvety. Okraje kyvet, na které dosedá vstupní okno jsou mírně zvednuty. Vstupní okno je k tělům kyvet připevněno nerezovými přírubami. Dvě půlkruhové příruby dosedají přímo na spodní kruhovou přírubu. Mezi spodní přírubou a skleněným okrajem kyvety je vložena podložka, aby se zabránilo prasknutí okraje kyvety tlakem sešroubovaných přírub. Jako těsnění slouží vitonový o-kroužek, který je vložen mezi tělo kyvety a vstupní okno.

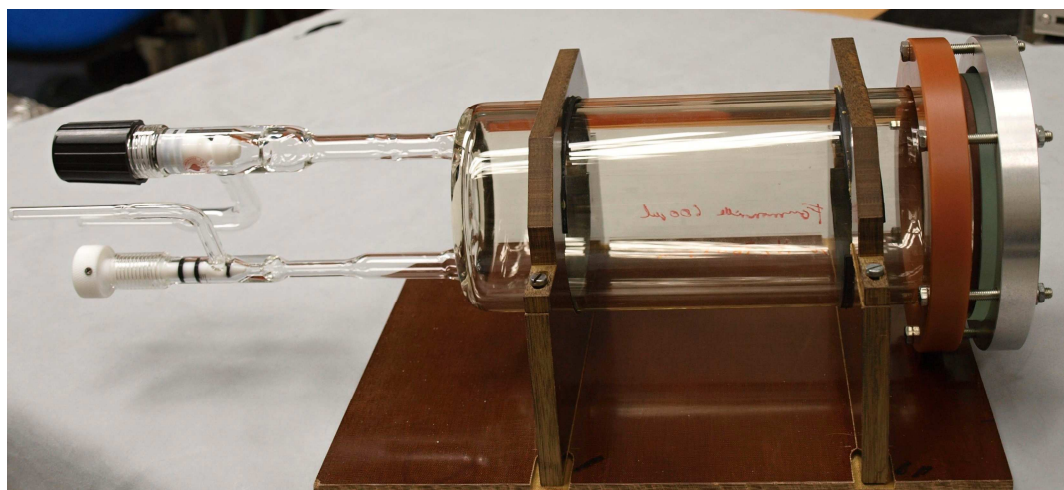
V průběhu experimentů tyto kyvety praskaly, proto byly vyrobeny nové, robustnější a odolnější (obr.2.3.3). Tyto kyvety byly také válcovitého tvaru, opatřeny dvěma vakuovými kohouty (ACE glass, USA). Vnitřní objem kyvety je cca 1050 cm<sup>3</sup>. Délka kyvet je bez vakuových kohoutů 21,3 cm a vnitřní průměr je 8,8 cm. Okraje kyvet, na které dosedá vstupní okno jsou mírně zvednuty. Vstupní okno je k tělům kyvet připevněno nerezovou přírubou, spodní nerezová příruba byla nahrazena novodurovou (neměkčené PVC) přírubou. Mezi vstupní okno a tělo kyvety byl vložen vitonový těsnící o-kroužek. Mezi spodní novodurovou přírubu a skleněné tělo kyvety a horní nerezovou přírubu a vstupní okno kyvety byly vloženy podložky. Příruby jsou spojeny šesti šrouby.

Pro snazší manipulaci a polohování byly kyvety upevněny v držácích vyrobených z pertinaxu.





*Obr. 2.3.2: Jedna ze dvou skleněných kyvet upevněná ve stojánku [74]*

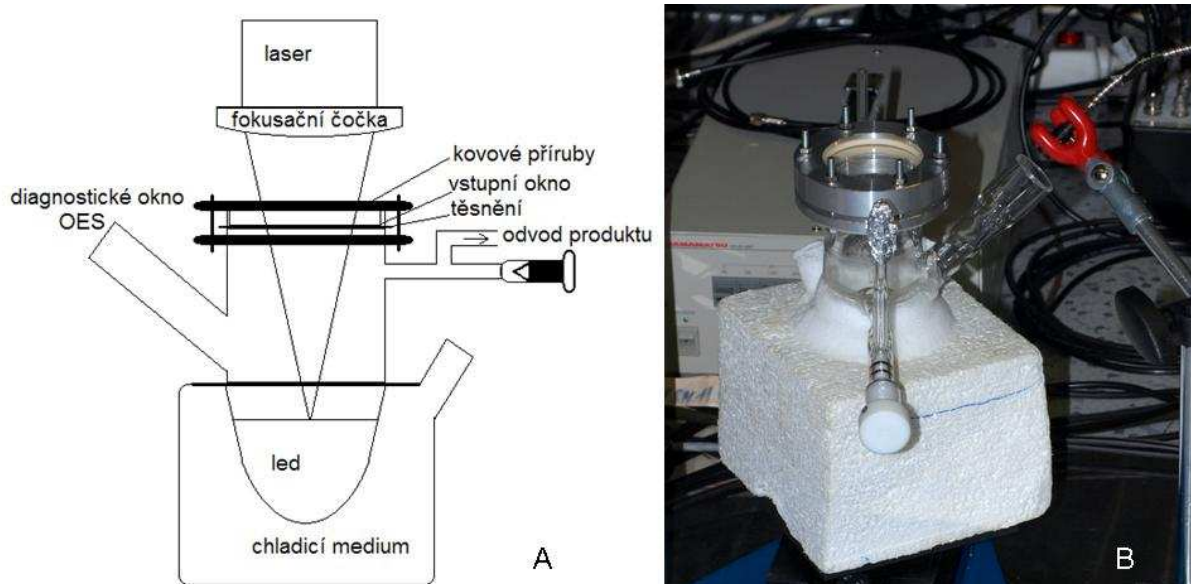


*Obr.2.3.3: Jedna ze dvou nových kyvet*

### **2.3.1.3 Kryogenní kyveta**

Kryogenní kyveta (obr.2.3.4 A) byla použita při experimentech probíhajících na laserovém systému SOFIA. Kyveta je opatřena dvěma vakuovými kohouty (ACE glass, USA), které slouží k její evakuaci a plnění. Kyveta je také opatřena pevným oknem z křemenného skla, které propouští vlnové délky od 190 nm. Toto okno slouží pro diagnostiku vznikajícího plazmatu. Výška kyvety je 21 cm. Skleněné vstupní okno kyvety má tloušťku 1 cm a průměr 6 cm, ke kyvetě je připevněno nerezovými přírubami. Dvojice půlkruhových přírub dosedá na spodní kruhovou přírubu. Mezi spodní přírubu a skleněný

okraj kyvety je vložena podložka. Jako těsnění mezi vstupním oknem a okrajem kyvety je použit vitonový o- kroužek. Mezi horní přírubu a vstupní okno je také vloženo těsnění. Příruby jsou spojeny šesti šrouby. Během experimentu byla kyveta uložena v polystyrénovém termoizolačním obalu (obr.2.3.4 B).



Obr.2.3.4 A: Schéma kryogenní kyvety; B: Kryogenní kyveta během experimentu

### 2.3.2 Čistění kyvet

Před každým experimentem byla kyveta pečlivě vyčištěna. Podmínkou prováděných experimentů byla maximální snaha vyloučit znečištění vnitřního prostoru kyvety organickými látkami. Z těchto důvodů byl zvolen následující postup.

Velké skleněné kyvety: vnitřní stěny byly nejprve důkladně opláchnuty proudem deionizované vody a poté bylo skleněné tělo kyvety ohřáto ve sklářské peci na 460 °C na 3 až 4 hodiny. Před experimentem byla kyveta přes noc evakuována rotační olejovou pumpou Edwards 5. Evakuace kyvety se prováděla přes vakuovou linku s vymrazovačkou naplněnou kapalným dusíkem (zabránění vniknutí olejových par do kyvety). Kyveta byla takto zčerpána na tlak  $5,5 \times 10^{-3}$  Torr. U ostatních druhů kyvet byly nejprve vnitřní stěny opláchnuty koncentrovanou kyselinou sírovou a koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Poté byl postup čištění stejný jako u velké skleněné kyvety.



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

### 2.3.3 Plnění kyvet

Evakuovaná kyveta byla připojena jedním ze dvou vakuových kohoutů k vakuové lince, na kterou byly připojeny kovovými redukcemi hadice od tlakových lahví s plyny.

Postup plnění kyvet se lišil v závislosti na požadovaném složení experimentální směsi a druhu použité kyvety.

Pokud měla být kyveta naplněna dvousložkovou plynnou směsí, byl postup plnění následující: Přes vakuovou linku byla kyveta naplněna na polovinu požadovaného tlaku jednou ze složek směsi a poté doplněna na požadovaný tlak druhou složkou směsi.

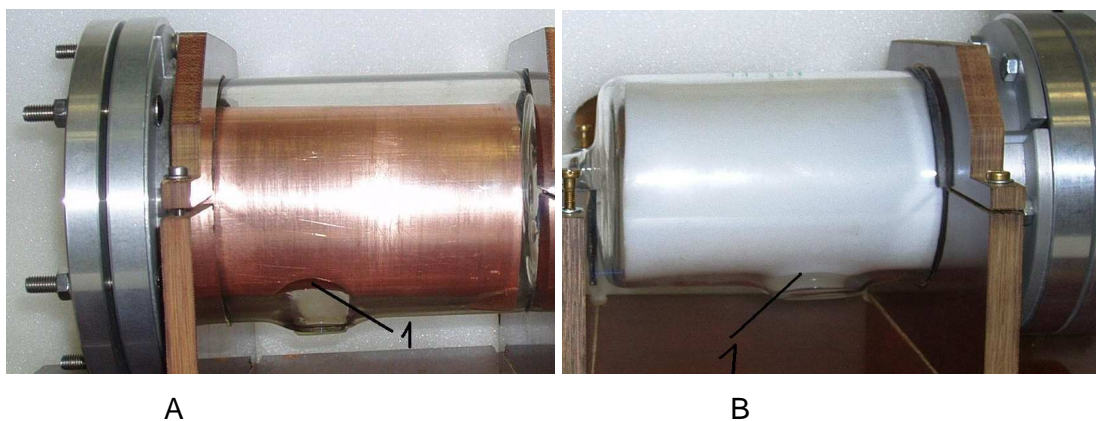
Měla-li být kyveta naplněna dvousložkovou směsí, kapalina plyn, byla kyveta nejprve naplněna inertním plynem (dusík, argon, helium) na tlak 760 Torr a poté byl rychle vyšroubován volný vakuový kohout a za proudu inertního plynu byla na dno vpravena kapalina injekční stříkačkou s teflonovou hadičkou. Po uzavření kohoutu byl tlak v kyvetě upraven na požadovanou hodnotu.

Pokud měla být kyveta naplněna směsí skládající se ze tří složek (dvě složky plynné a jedna kapalná), byla kyveta nejprve naplněna inertním plynem na tlak 760 Torr, následně byl rychle vyšroubován volný kohout a za proudu inertního plynu byla na dno kyvety vpravena kapalná složka směsi. Po uzavření kohoutu byl v kyvetě snížen tlak na 380 Torr a následně doplněn druhým plynem na 760 Torr.

Kryogenní kyveta byla plněna stejným postupem jako u dvousložkové směsi kapalina plyn. Po uzavření kyvety byl tlak v kyvetě snížen na takovou hodnotu, kdy se kapalina v kyvetě začala vařit. Za tohoto tlaku bylo do pláště kyvety nalito chladicí medium (kapalný dusík, ochlazený ethanol) a po zamrznutí kapaliny byla kyveta zčerpána na tlak  $9 \times 10^{-3}$ .

### 2.3.4 Měděná a teflonová folie

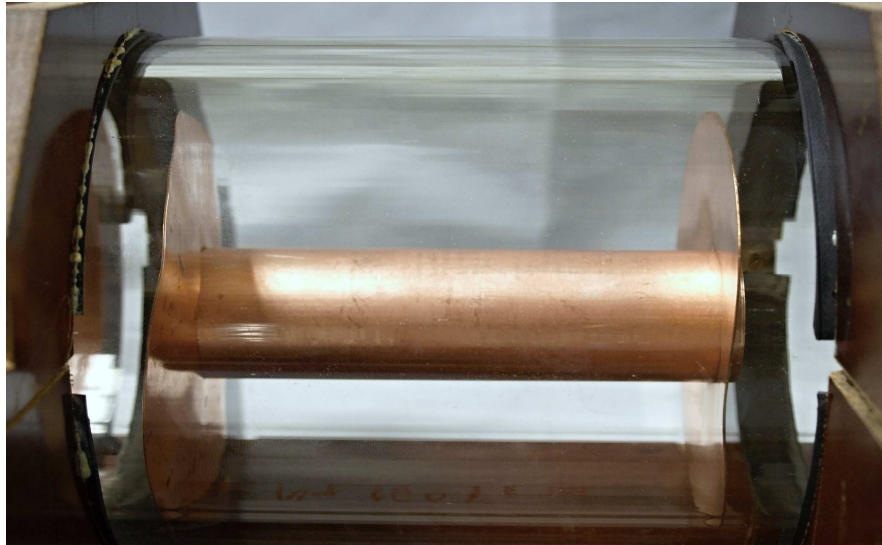
Pro výzkum interakcí laserového plazmatu s povrchy byly použity měděná (obr.2.3.5 A) a teflonová folie (obr.2.3.5 B), které se vsouvaly do skleněných kyvet o objemu 820 cm<sup>3</sup>. Tloušťka teflonové folie byla 1 mm a měděné 0,5 mm. Reakční povrch folií byl cca 620 cm<sup>2</sup>. Obě folie měly ve svém středu kruhový výřez, kterým dosedaly na prohlubeň v kyvetě. To zaručilo snadné difundování vodní páry v celém systému.



Obr.2.3.5: A- měděná fólie v kyvetě, 1- otvor nad prohlubní v kyvetě; B – teflonová fólie [74]

Před vložením do kyvet byly folie pečlivě vyčištěny. Nejprve byly folie ponořeny do 50% kyseliny sírové, poté opláchnuty deionizovanou vodou, poté ponořeny do koncentrované kyseliny chlorovodíkové a opět opláchnuty deionizovanou vodou. Teflonová folie byla poté vypečena ve sklářské peci na 250 °C. Měděná folie byla vypečena ve vakuové peci (zabránění nežádoucí oxidaci mědi) při teplotě 500 °C.

Pro studium interakcí laserového plazmatu a povrchů byly dále použity měděné a skleněné trubičky o průměru 25 mm a délce 100 mm. Tyto trubičky byly vkládány do skleněných kyvet. Pomocí distančních kroužků (pro měděnou trubičku měděné, pro skleněnou trubičku teflonové) byly trubičky umístěny do středu kyvet (obr.2.3.6). Trubičky i distanční kroužky byly před experimentem vyčištěny stejným postupem jako měděná a teflonová folie.



*Obr.2.3.6: Měděná trubička s distančními kroužky umístěná v kyvetě*

Po vložení trubičky, případně folie do kyvety byla kyveta uzavřena, zčerpána a naplněna viz. výše.

## 3 Vlastní experiment

### 3.1 SOFIA

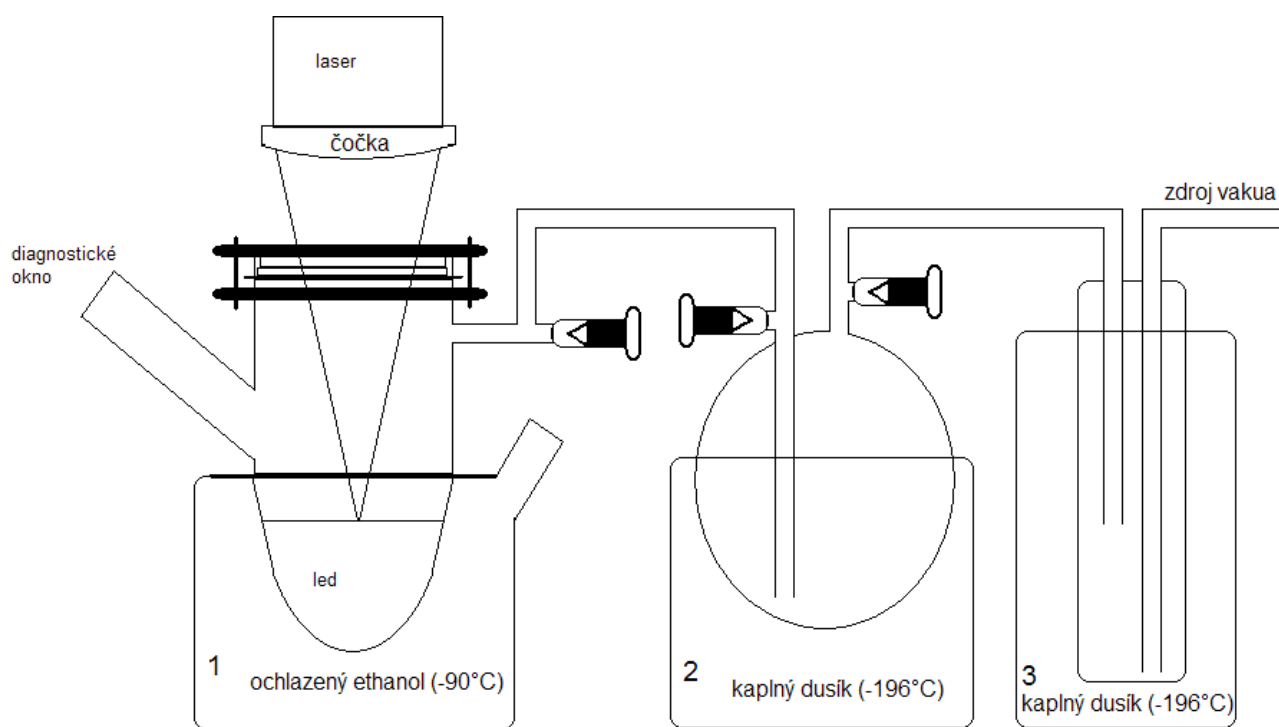
#### 3.1.1 Uspořádání experimentu

V čisté kryogenní kyvetě byl ze zvolené kapaliny vytvořen led, nalitím vhodného chladicího media do pláště kyvety. Kyveta byla poté vložena do polystyrénového termoizolačního obalu.

Pro fokusování laserového záření do kyvety byla použita planokonvexní čočka o průměru 10 cm a s ohniskovou vzdáleností 30 cm. Čočka byla umístěna na svislém držáku, tak aby laserový svazek vstupoval do kyvety horním vstupním oknem. Energetické ztráty na čočce a na vstupním okně kyvety nepřesáhly 15 %. Nastavení kyvety a čočky bylo provedeno pomocí He-Ne laseru. Laserové impulzy o energii cca 25 J byly odebírány za třetím zesilovačem.

Emisní záření bylo sbíráno přes diagnostické okno kyvety a optickým vláknem bylo vedeno do spektrometru s ICCD detektorem.

Během laserového ozařování molekulárních ledů byly ke kryogenní kyvetě připojeny dvě vymrazovačky, z nichž jedna sloužila jako vzorkovací nádoba (obr.3.1.1). Druhá sloužila jako ochrana proti vniknutí olejových par do systému. Produkty laserového ozařování byly vymraženy ve vzorkovací nádobě.



Obr.3.1.1: Spojení kryogenní kyvety (1), vzorkovací nádoby (2) a vymrazovačky (3).

### 3.1.2 Příprava vzorků pro analýzu

Po laserovém ozařování byl obsah vzorkovací nádoby okamžitě zpracován. Kyveta byla připojena k vakuové lince. Prostor vzniklý spojením byl vakuovou linkou evakuován na tlak  $7 \times 10^{-3}$ . Vzorkovací nádoba byla vyndána z kapalného dusíku. Po rozmrznutí vymraženého vzorku byl tlak ve vzorkovací nádobě upraven na 760 Torrů dopuštěním argonem přes vakuovou linku. Takto připravený vzorek byl přenesen k analýze GC/MS nebo SIFT-MS.

Kapalina vzniklá roztaním ledu za laboratorní teploty byla uchována pro analýzu pomocí hmotového spektrometru.

## 3.2 PALS

### 3.2.1 Uspořádání experimentu

Po naplnění (viz kapitola 2.3.3) byla kyveta převezena na PALS. Laserové pulzy byly odebrány za čtvrtým zesilovačem, proto byla kyveta i s ostatním zařízením umístěna v laserové hale (obr. 3.2.1). Laserový svazek byl vždy fokusován přibližně do středu kyvety. Pro fokusování laserového záření do kyvety byla použita planokonvexní čočka o průměru 16 cm s ohniskovou vzdáleností 25 cm. Nastavení kyvety a čočky bylo provedeno pomocí He-Ne laseru, se stejnou optickou dráhou, jako jodový laser systému PALS. Energetické ztráty na čočce a na vstupním okně kyvety nepřesáhly 15 %.



*Obr. 3.2.1: Umístění kyvety a Faradayovy klece v laserové hale.*

Při experimentech byla kyveta zahřívána topným pásem na teplotu 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. Spektrometr s ICCD detektorem byl umístěn ve Faradayově kleci. Podle druhu kyvety byla buď vstupní štěrbinu spektrometru přiložena přímo k otvoru ve Faradayově kleci, kde se

z druhé strany nacházelo diagnostické okno kyvety (velká skleněná kyveta), nebo bylo emisní záření vedeno optickým vláknem otvorem ve Faradayově kleci do spektrometru (malá skleněná kyveta).

## 4 Výsledky a diskuse

### 4.1 SOFIA – Molekulární ledy

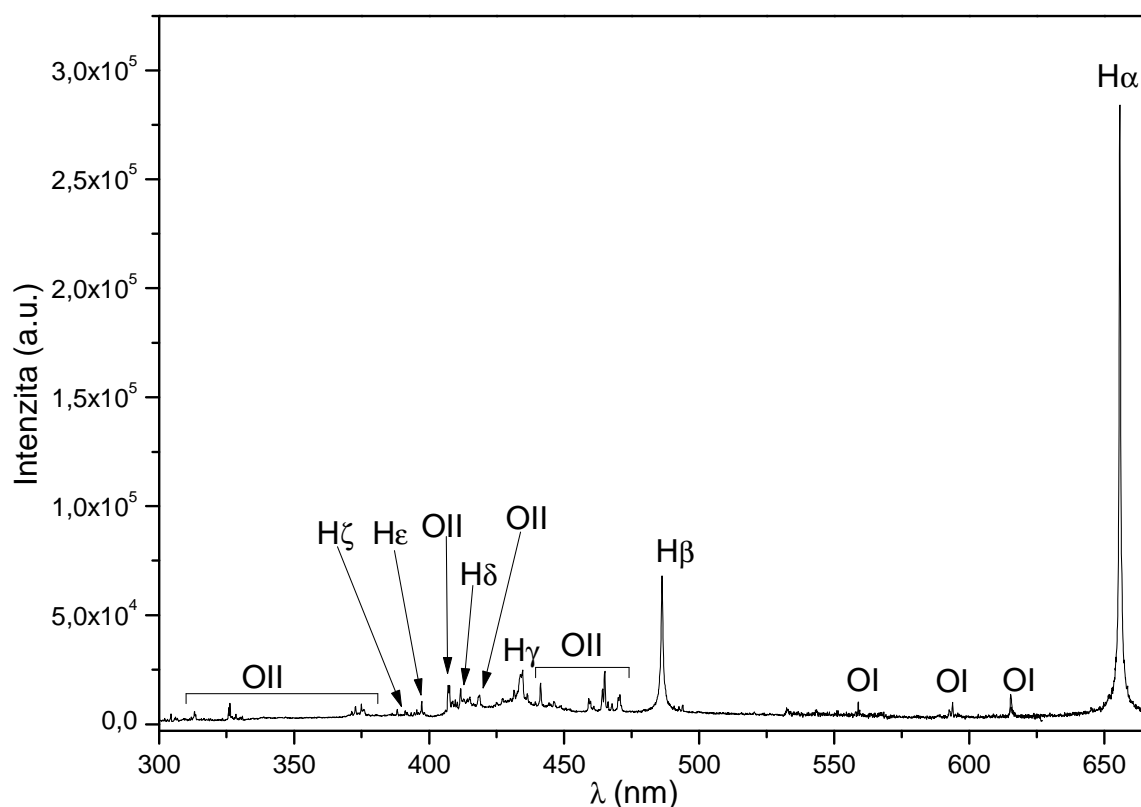
#### 4.1.1 Emisní spektroskopie LIDB plazmatu

Optická emisní spektroskopie LIDB plazmatu vytvořeného na povrchu molekulárních ledů byla měřena v rozsahu 300 až 700 nm. Přehledová vysoce rozlišená spektra jsou složena z několika kratších vzájemně spojených spektrálních intervalů. Tyto intervaly odpovídají různým laserovým impulzům. Optická emisní spektra byla snímána v časovém intervalu jedné milisekundy po laserovém impulzu. Časově rozlišená spektra byla měřena méně rozlišenou disperzní mřížkou s rozsahem 400 nm. Jeden časový interval odpovídá vždy jednomu laserovému impulzu, časově rozlišené spektrum je tedy složeno z několika laserových impulzů. Energie jednotlivých impulzů se po odečtení ztrát na čočce a vstupním okně kyvety pohybovaly okolo 20 J.

##### 4.1.1.1 Voda

Kryogenní kyveta byla naplněna 13 cm<sup>3</sup> deionizované vody. Jako chladicí médium byl použit ethanol ochlazený kapalným dusíkem na teplotu cca -90 °C. Emisní spektrum plazmatu zachycuje obr.4.1.1. Spektrum bylo složeno z devíti vysoce rozlišených spekter, kdy jednomu spektru odpovídá jeden laserový impulz. Ve spektru jsou dominantní linie vodíku z Balmerovy série ( $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$ ,  $H_{\epsilon}$  a  $H_{\zeta}$ ). Ve spektru jsou dále patrné linie atomárního (OI) a  $O^+$  (OII). Přiřazení jednotlivých linií je shrnuto v tab.4.1.1 [75,76].





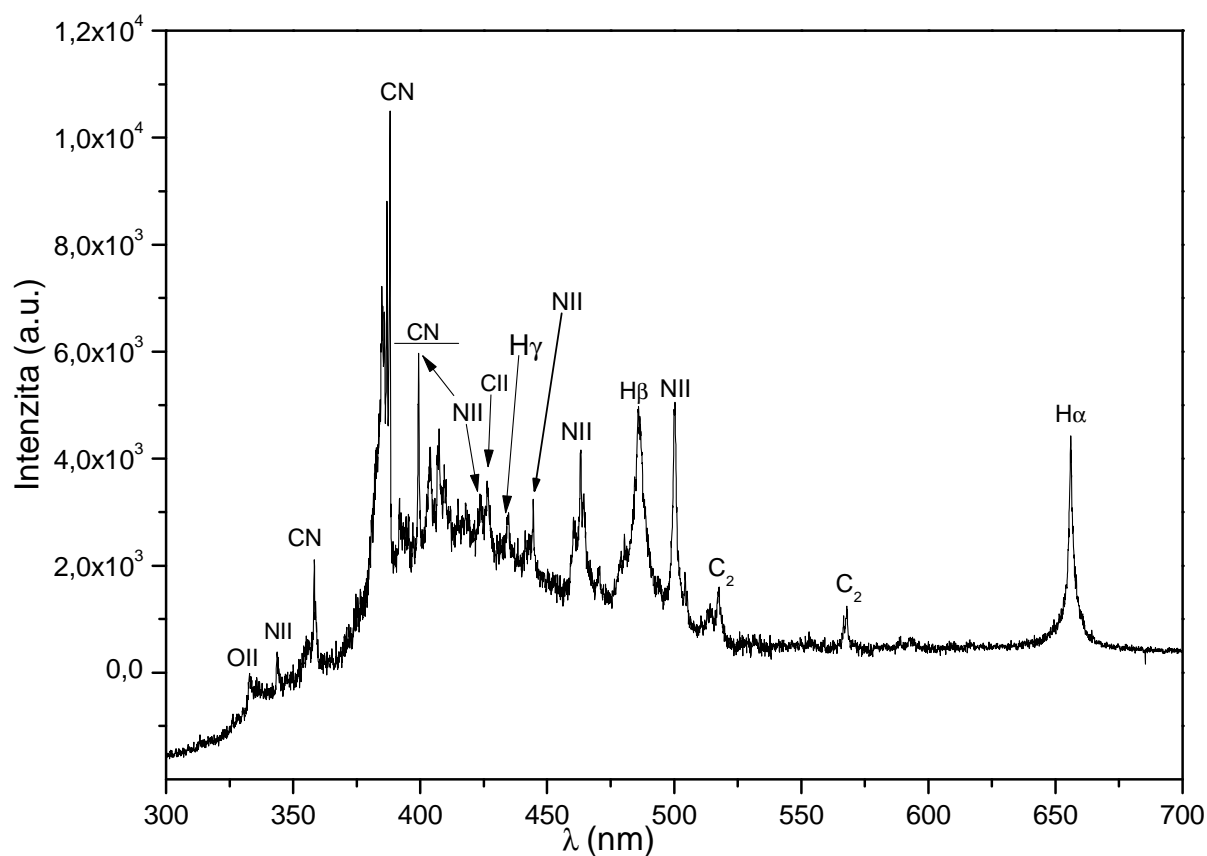
Obr.4.1.1: OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu vodního ledu.

Tab.4.1.1: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu vodního ledu

Částice	$\lambda$ (nm)	Popis linie
OII	326,2	$2s^2 2p^2(^1D)3p - 2s^2 2p^2(^1D)4s$
OII	328,3	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)4s$
OII	372,7	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
OII	374,9	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
H $\zeta$	388,3	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
H $\epsilon$	397,2	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
OII	407,2	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$
H $\delta$	411,0	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
OII	417,8	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$
H $\gamma$	434,4	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
OII	441,5	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
OII	465,0	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
OII	470,7	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$
H $\beta$	486,0	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
OI	558,5	$2s^2 2p^4 - 2s^2 2p^4$
OI	593,7	$2s^2 2p^3(^4S^o)3p - 2s^2 2p^3(^4S^o)5d$
H $\alpha$	655,5	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )

### 4.1.1.2 Methanol

Do kryogenní kyvety bylo vpraveno  $13 \text{ cm}^3$  methanolu. Jako chladicí médium byl použit kapalný dusík (teplota  $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ ). OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu methanolového ledu je zobrazeno na obr.4.1.2. Spektrum je složeno z devíti vysoce rozlišených spekter, kdy jednomu spektru odpovídá jeden laserový impulz. Ve spektru jsou patrné linie vodíku ( $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$ ), dále linie iontu kyslíku  $\text{O}^+$  (OII) a pásy radikálu  $\text{C}_2$ . Ve spektru se objevily linie  $\text{N}^+$  (NII) a radikálu CN, zřejmě v důsledku kondenzace atmosférického dusíku v molekulárním ledu. Jednotlivé linie jsou přiřazeny v tab.4.1.2 [75,76].



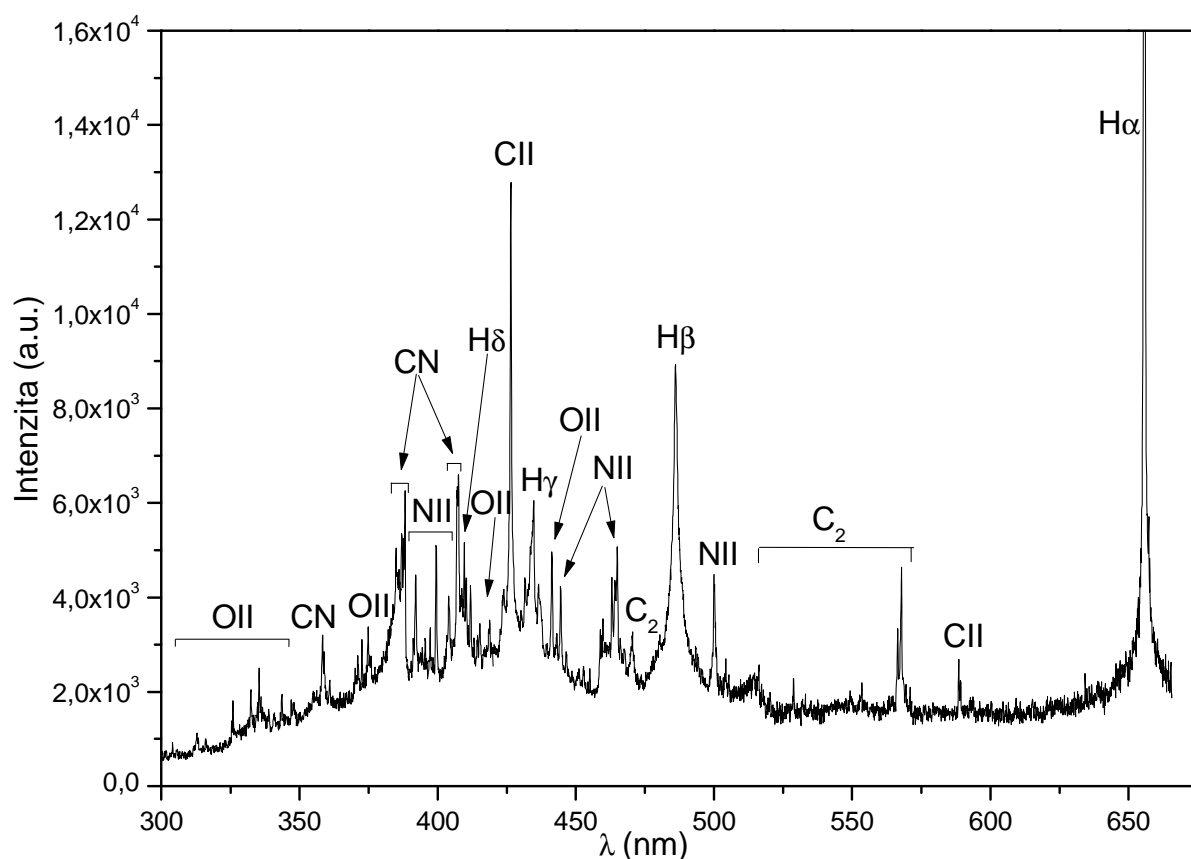
Obr.4.1.2: OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu methanolového ledu.

Tab.4.1.2: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu methanolového ledu

Částice	$\lambda$ (nm)	Popis linie
OII	332,7	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)4s$
NII	343,6	$2s^2 2p(^2P^o)3s - 2s^2 2p(^2P^o)3p$
CN	358,2	$B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+, v'=2, v''=1$
CN	358,4	$B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+, v'=1, v''=0$
CN	386,1	$B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+, v'=2, v''=2$
CN	387,1	$B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+, v'=1, v''=1$
CN	388,2	$B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+, v'=0, v''=0$
CN	390,7	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=11, v''=11$
CN	393,5	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=12, v''=12$
CN	397,0	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=13, v''=13$
NII	399,7	$2s 2.2p.(2P^*).3s - 2s 2.2p.(2P^*).3p$
CN	404,1	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=14, v''=14$
CN	407,6	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=15, v''=15$
NII	423,7	Není popsána v NIST
OII	426,3	$2s^2 2p^2(^3P)3d - 2s^2 2p^2(^3P)4f F$
H $\gamma$	434,3	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
NII	444,5	$2s^2 2p(^2P^o)3p - 2s^2 2p(^2P^o)3d$
NII	463,1	$2s^2 2p(^2P^o)3s - 2s^2 2p(^2P^o)3p$
H $\beta$	486,2	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )
NII	500,5	$2s^2 2p(^2P^o)3p - 2s^2 2p(^2P^o)3d$
C <sub>2</sub>	516,5	Swan, $D^3 \Pi_g - A^3 \Pi_u, v'=0, v''=0$
C <sub>2</sub>	563,5	Swan, $D^3 \Pi_g - A^3 \Pi_u, v'=0, v''=1$
H $\alpha$	655,5	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )

### 4.1.1.3 Formamid

Do kryogenní kyvety bylo nalito 13 cm<sup>3</sup> formamidu. Jako chladicí médium byl použit ethanol ochlazený na -90 °C. OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu formamidového ledu je zachyceno na obr. Spektrum (obr.4.1.3) bylo složeno z devíti vysoce rozlišených spekter, kdy jednomu spektru odpovídá jeden laserový impulz. Ve spektru nacházíme pásy radikálů CN a C<sub>2</sub>, dále linie iontů O<sup>+</sup> (OII), N<sup>+</sup> (NII), C<sup>+</sup> (CII) a také linie vodíku (H $\alpha$ , H $\beta$ , H $\gamma$ , H $\delta$ ). Jednotlivé linie jsou přiřazeny v tab.4.1.3 [75,76].



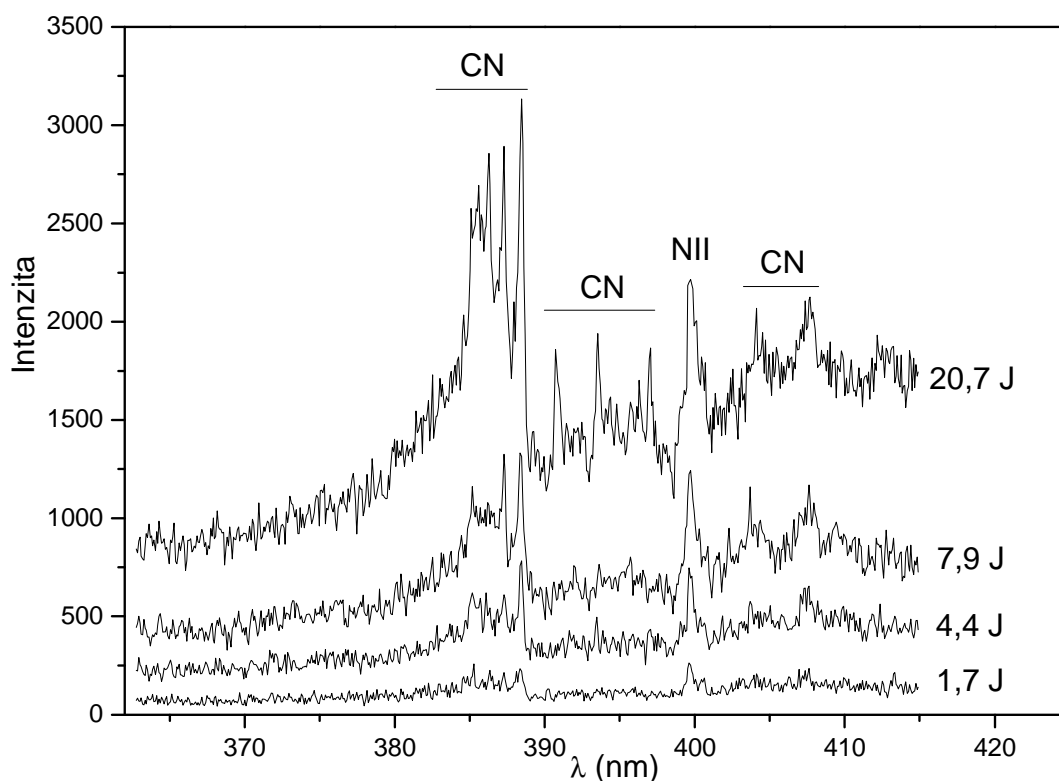
Obr.4.1.3: OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu formamidového ledu.

Tab.4.1.3: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu

Částice	λ (nm)	Popis linie
OII	312,9	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)4s$
OII	325,9	$2s^2 2p^2(^1D)3p - 2s^2 2p^2(^1D)4s$
OII	332,5	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)4s$
OII	335,4	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$
CN	357,9	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=2, v''=1$
CN	358,2	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=1, v''=0$
OII	372,6	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
OII	374,8	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
CN	385,4	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=3, v''=3$
CN	386,1	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=2, v''=2$
CN	387,2	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=1, v''=1$
CN	388,2	$B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+, v'=0, v''=0$
NII	392,0	$s^2 2p(^2P^o)3p - 2s^2 2p(^2P^o)3d$
NII	399,4	$2s^2 2p(^2P^o)3s - 2s^2 2p(^2P^o)3p$
CN	404,1	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=14, v''=14$
CN	407,6	$B^2 \Sigma - A^3 \Pi, v'=15, v''=15$

H $\delta$	409,7	Balmerova s\u00e9rie ( $^2P^{\circ} - ^2D$ )
CII	426,5	$2s^23d - 2s^24f$
OII	414,9	$2s2p^3(^5S^{\circ})3p - 2s2p^3(^5S^{\circ})3d$
OII	418,7	$2s^22p^2(^3P)3p - 2s^22p^2(^3P)3d$
H $\gamma$	434,3	Balmerova s\u00e9rie ( $^2P^{\circ} - ^2D$ )
OII	441,3	$2s^22p^2(^3P)3s - 2s^22p^2(^3P)3p$
NII	444,5	$2s^22p(^2P^{\circ})3p - 2s^22p(^2P^{\circ})3d$
NII	462,8	$2s^22p(^2P^{\circ})3s - 2s^22p(^2P^{\circ})3p$
NII	465,0	$2s^22p(^2P^{\circ})3s - 2s^22p(^2P^{\circ})3p$
C <sub>2</sub>	473,7	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=1, v''=0$
H $\beta$	486,0	Balmerova s\u00e9rie ( $^2P^{\circ} - ^2D$ )
C <sub>2</sub>	516,5	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=0, v''=0$
C <sub>2</sub>	563,5	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=0, v''=1$
CII	588,7	$2s^23d - 2s^24p$
H $\alpha$	655,5	Balmerova s\u00e9rie ( $^2P^{\circ} - ^2D$ )

Zm\u00e9ny pozorovan\u00e9 OES plazmatu vytvo\u0159en\u00e9ho na povrchu formamidov\u00e9ho ledu p\u0159i pou\u017eit\u00ed r\u016fzn\u00fdch energi\u00ed laserov\u00e9ho pulzu (20,7; 7,9; 4,4 a 1,7 J) ukazuje obr.4.1.4. Zm\u00e9na energie laserov\u00e9ho pulzu m\u00e1 vliv pouze na intenzitu pozorovan\u00e9 linie iontu dus\u00edku N<sup>+</sup> (NII) a p\u00e1s\u016f radik\u00e1lu CN. P\u0159\u00ed\u0159azen\u00ed jednotliv\u00fdch lini\u00ed je v tab.4.1.4 [75,76].

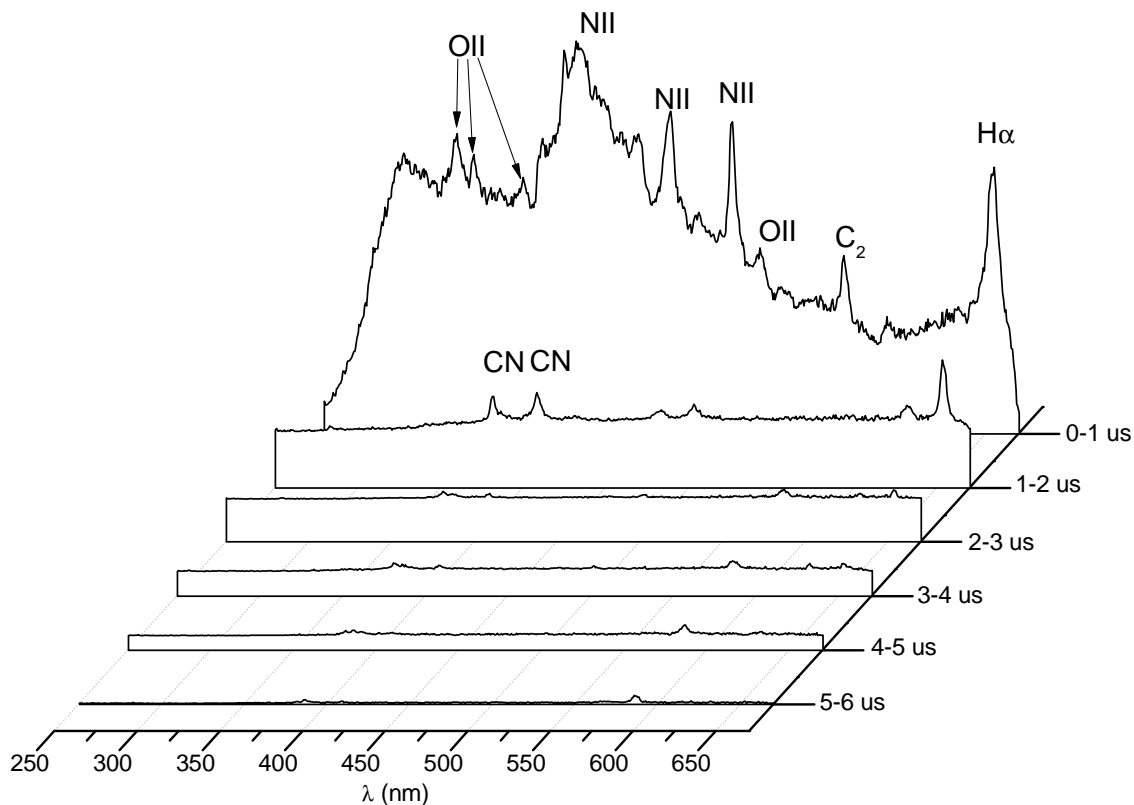


Obr.4.1.4: OES laserem indukovan\u00e9ho plazmatu vytvo\u0159en\u00e9ho na povrchu formamidov\u00e9ho ledu laserov\u00fdmi impulzy o r\u016fzn\u00fdch energi\u00ed

Tab.4.1.4: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu laserovými impulzy o různých energiích

Částice	$\lambda$ (nm)	Popis linie
CN	385,0	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=4, v''=4$
CN	385,5	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=3, v''=3$
CN	386,2	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=2, v''=2$
CN	387,3	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=1, v''=1$
CN	388,4	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=0, v''=0$
CN	390,7	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=11, v''=11$
CN	393,5	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=12, v''=12$
CN	397,0	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=13, v''=13$
NII	399,7	$2s2.2p.(2P^*).3s - 2s2.2p.(2P^*).3p$
CN	404,1	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=14, v''=14$
CN	407,6	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=15, v''=15$

Časově rozlišená OES laserem indukovaného plazmatu na povrchu formamidového ledu byla měřena méně rozlišenou mřížkou. Na obr.4.1.5 je zobrazeno časově rozlišené OES laserem indukovaného plazmatu na povrchu formamidového ledu v rozsahu 1 až 6  $\mu$ s po laserovém impulzu, s krokem po 1  $\mu$ s. Ve spektru je vidět velký pokles intenzity záření v druhé mikrosekundě po laserovém pulzu. V první mikrosekundě ve spektru dominují linie iontů kyslíku  $O^+$  (OII) a dusíku  $N^+$  (NII), tyto linie ve druhé mikrosekundě mizí. Ve spektru je patrný i CN radikál, který je v první mikrosekundě překryt liniemi iontu dusíku  $N^+$  (NII). Tento radikál má delší dobu života, proto jej lze ve spektru pozorovat i v páté mikrosekundě. Radikál  $C_2$  lze pozorovat v celém spektru. Linie vodíku  $H_\alpha$  Balmerovy série je pozorována až do třetí mikrosekundy. Jednotlivé linie jsou přiřazeny v tab.4.1.5 [75,76].

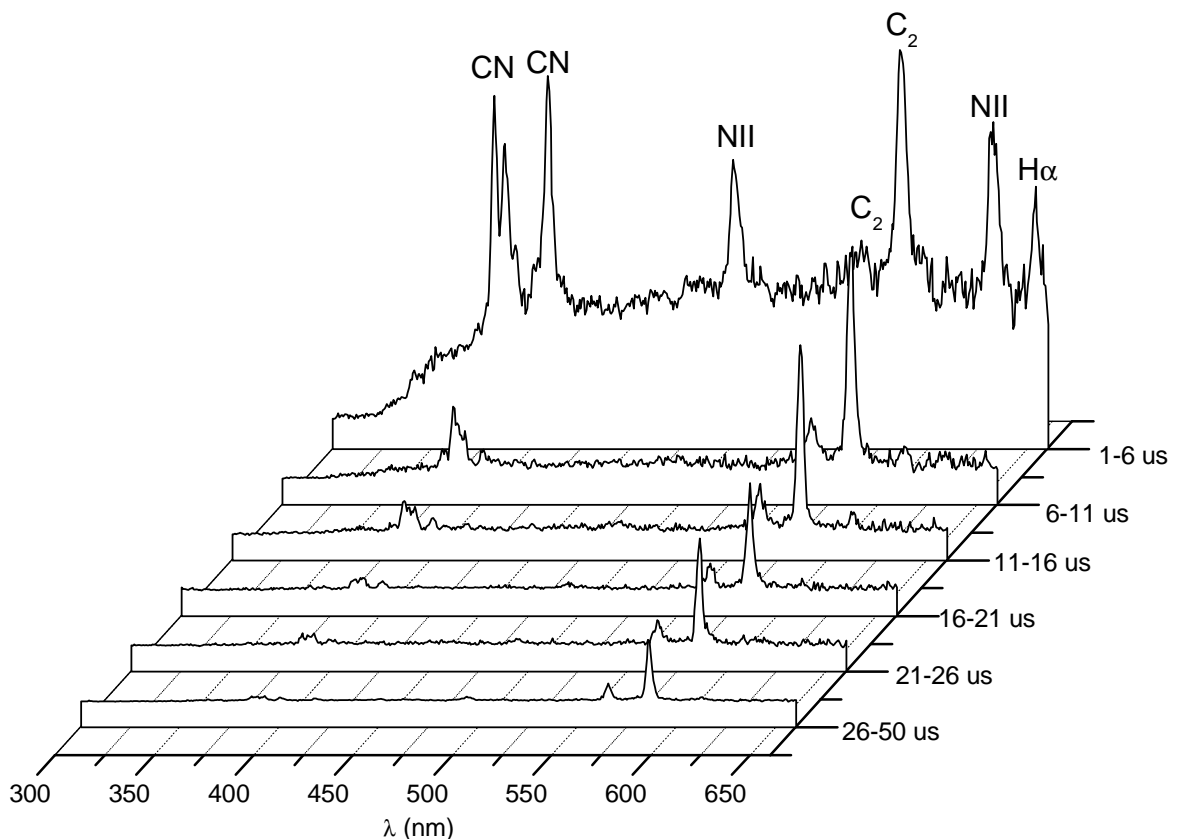


Obr.4.1.5: Časově rozlišené OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu v rozsahu 1 až 6  $\mu\text{s}$ , s krokem po 1  $\mu\text{s}$

Tab.4.1.5: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu, při měření časového rozlišení v rozsahu 1 až 6  $\mu\text{s}$ .

Částice	$\lambda$ (nm)	Popis linie
OII	330,7	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)4s$
OII	340,1	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$
OII	371,2	$2s^2 2p^2(^3P)3s - 2s^2 2p^2(^3P)3p$
CN	381,8	$B^2\Sigma^+_{u-} - X^2\Sigma^+_{g}, v'=3, v''=3$
CN	386,2	$B^2\Sigma^+_{u-} - X^2\Sigma^+_{g}, v'=2, v''=2$
CN	386,9	$B^2\Sigma^+_{u-} - X^2\Sigma^+_{g}, v'=1, v''=1$
CN	388,0	$B^2\Sigma^+_{u-} - X^2\Sigma^+_{g}, v'=0, v''=0$
NII	401,3	$2s^2 2p(^2P^o)3s - 2s^2 2p(^2P^o)3p$
CN	405,5	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=14, v''=14$
CN	408,8	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=15, v''=15$
NII	460,6	$2s^2 2p(^2P^o)3s - 2s^2 2p(^2P^o)3p$
NII	496,4	$2s 2p^2(^4P)3s - 2s 2p^2(^4P)3p$
OII	512,7	$2s^2 2p^2(^3P)3d - 2s^2 2p^2(^1S)3p$
C <sub>2</sub>	563,5	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=0, v''=1$
H $\alpha$	654,5	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )

Na obr.4.1.6 je zobrazeno časově rozlišené OES laserem indukovaného plazmatu vytvořeného na povrchu formamidového ledu v rozsahu 1 až 50  $\mu\text{s}$ . V první až šesté mikrosekundě po laserovém impulzu se ve spektru vyskytují pásy radikálu CN, linie iontů dusíku  $\text{N}^+$  (NII) a linie vodíku ( $\text{H}\alpha$ ) z Balmerovy série. Tyto linie se již v delších časech neobjevují. Pásy radikálů CN a  $\text{C}_2$  jsou patrné až do padesáté mikrosekundy po laserovém impulzu. Jednotlivé linie jsou přiřazeny v tab.4.1.6 [75,76].



Obr.4.1.6: Časově rozlišené OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu v rozsahu 1 až 50  $\mu\text{s}$

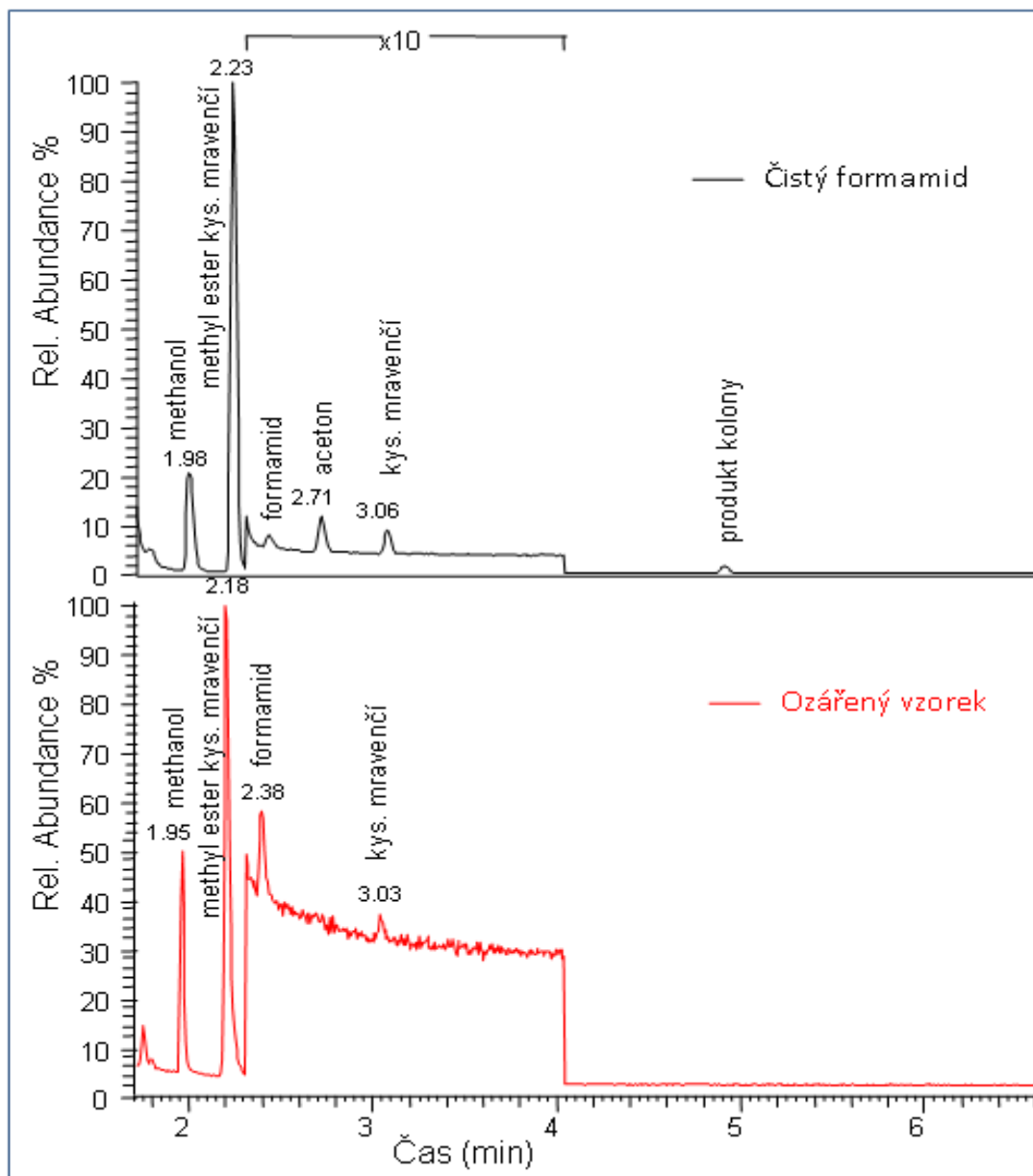


Tab.4.1.6: Přiřazení jednotlivých linií v OES plazmatu generovaného na povrchu formamidového ledu, při měření časového rozlišení v rozsahu 1 až 50  $\mu$ s.

Částice	$\lambda$ (nm)	Popis linie
CN	381,8	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ v'=3, v''=3$
CN	386,2	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=2, v''=2$
CN	386,9	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=1, v''=1$
CN	388,0	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v'=0, v''=0$
CN	405,5	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=14, v''=14$
CN	408,8	$B^2\Sigma - A^3\Pi, v'=15, v''=15$
NII	501,8	$2s^22p(^2P^o)3p - 2s^22p(^2P^o)3d$
C <sub>2</sub>	516,5	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=0, v''=0$
C <sub>2</sub>	563,5	Swan, $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u, v'=0, v''=1$
NII	634,1	$2s^22p(^2P^o)3s - 2s^22p(^2P^o)3p$
H $\alpha$	654,5	Balmerova série ( $^2P^o - ^2D$ )

#### 4.1.2 GC/MS

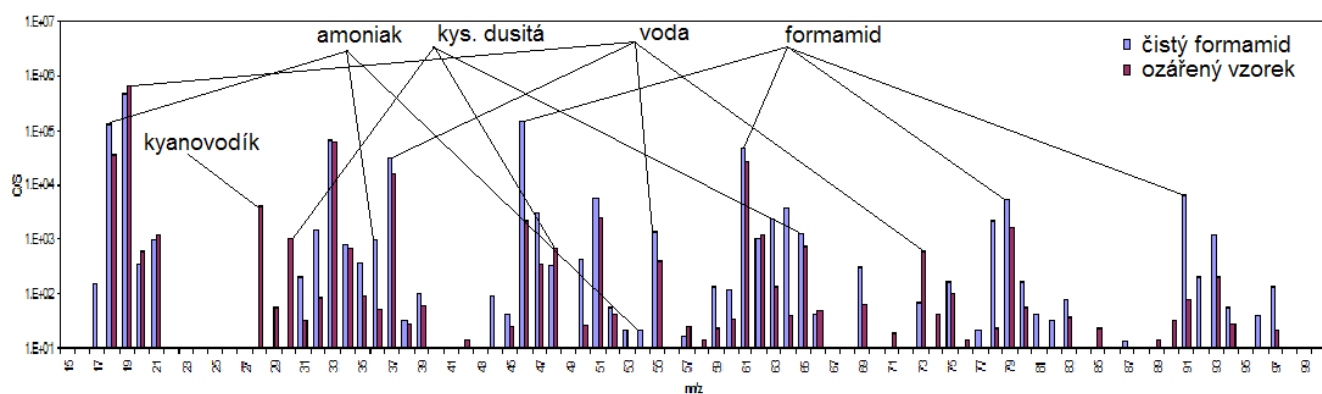
Během laserového ozařování formamidového ledu byly produkty fotolýzy odsáty a jejich analýza provedena pomocí metody GC/MS. Porovnání chromatogramů neukazuje žádnou změnu (obr.4.1.7).



Obr.4.1.7: Porovnání chromatogramů čistého formamidu a ozářeného vzorku.

### 4.1.3 SIFT-MS

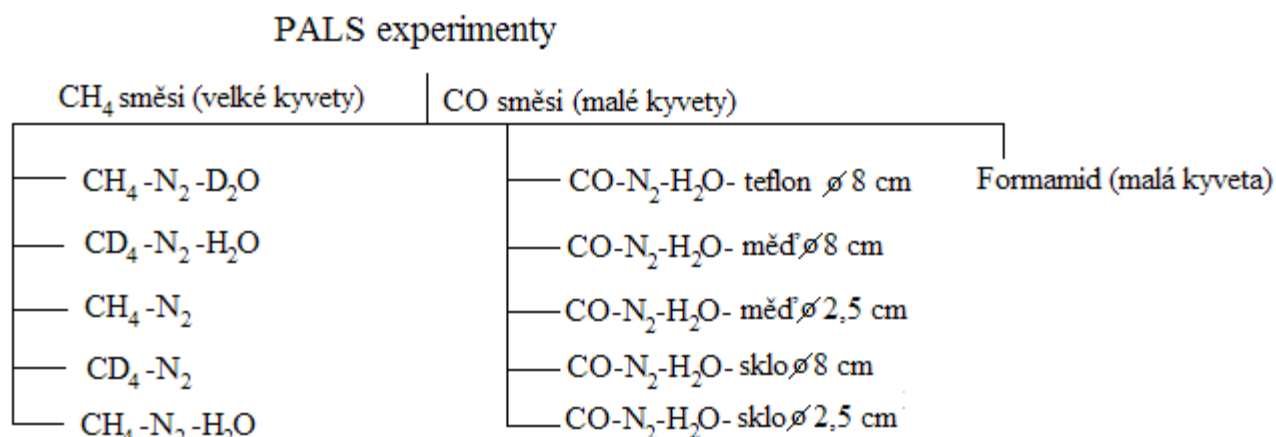
Kapalný vzorek v kyvetě byl po roztátí ledu analyzován pomocí metody SIFT-MS. Porovnání ozářeného vzorku s čistým formamidem je zachyceno na hmotnostním spektru (obr.4.1.8). Ve vzorku je patrný nárůst koncentrace amoniaku, kyanovodíku a kyseliny dusité. Ostatní látky, které by mohly případně vznikat v nižších koncentracích, se stanovit nepodařilo, kvůli jejich rozpuštění v přebytku výchozího formamidu.



Obr.4.1.8: SIFT spektrum, porovnání čistého formamidu a ozářeného vzorku.

## 4.2 PALS

Pro přehlednost bude rozdělení experimentů uskutečněných pomocí laserového systému PALS shrnuto v jednoduchém schématu (obr.4.2.1):



Obr.4.2.1: Přehled PALS experimentů

### 4.2.1 Methanové směsi (PALS)

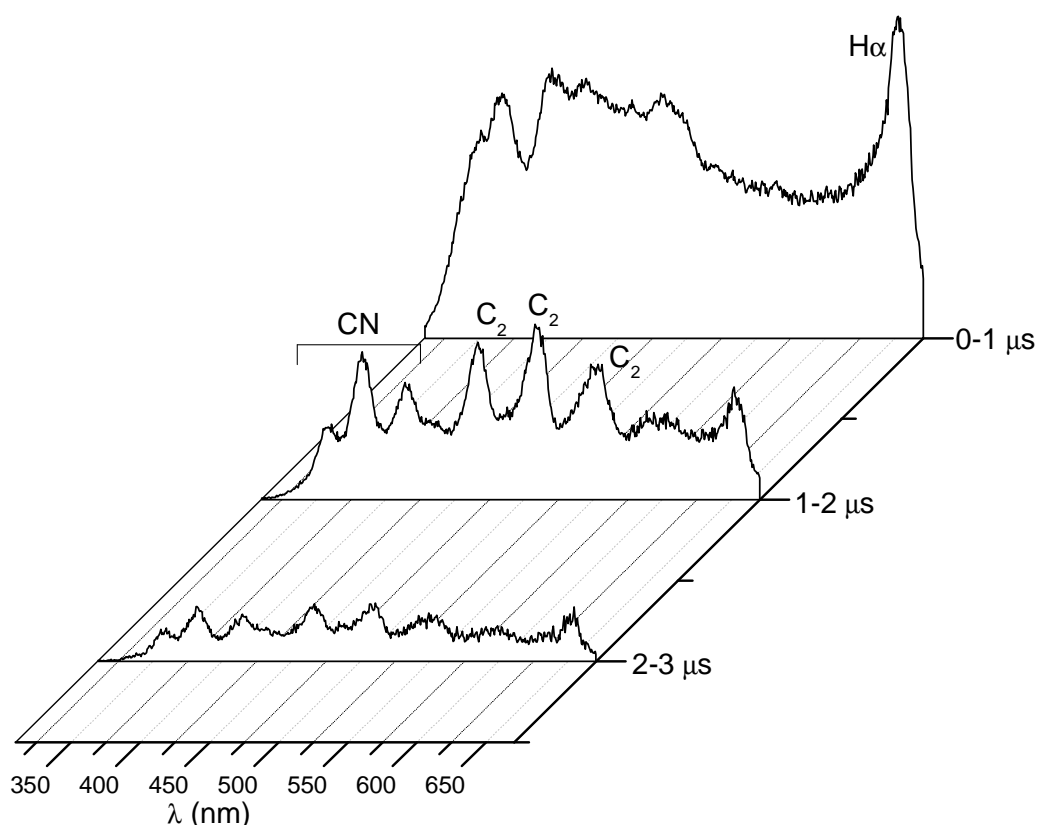
#### 4.2.1.1 Emisní spektroskopie LIDB plazmatu

Optická emisní spektroskopie LIDB plazmatu byla měřena v rozsahu 300 až 700 nm. Časově rozlišená spektra byla měřena méně rozlišenou disperzní mřížkou o rozsahu 400 nm. Jeden časový interval odpovídá vždy jednomu laserovému impulzu. Energie jednotlivých pulzů se po odečtení ztrát na čočce a vstupním okně kyvety pohybovaly okolo 150 J. Do kyvety bylo vždy akumulováno deset takovýchto laserových impulzů.

##### 4.2.1.1.1 Směs CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>

Velká skleněná kyveta byla naplněna směsí CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> (1:1) na tlak 760 Torrů. Na obr.4.2.2 je časově rozlišené OES laserem indukovaného plazmatu v této směsi. Kvůli poruchám triggeru (časového spínače) laseru se spektrometrem, se nám podařilo změřit

pouze tři časové úseky. V první mikrosekundě po laserovém impulzu je ve spektru identifikovatelná pouze linie vodíku ( $H_{\alpha}$ ) z Balmerovy série. V dalších mikrosekundách se ve spektru objevují pásy radikálů CN a  $C_2$ . Pásy CN radikálu patří do elektronového přechodu  $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ , sekvence  $\Delta v = 1; 0; -1$ . Pásy  $C_2$  radikálu patří do sekvence  $\Delta v = 1; 0$  elektronového přechodu  $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$  (Swan systém) [75,76].

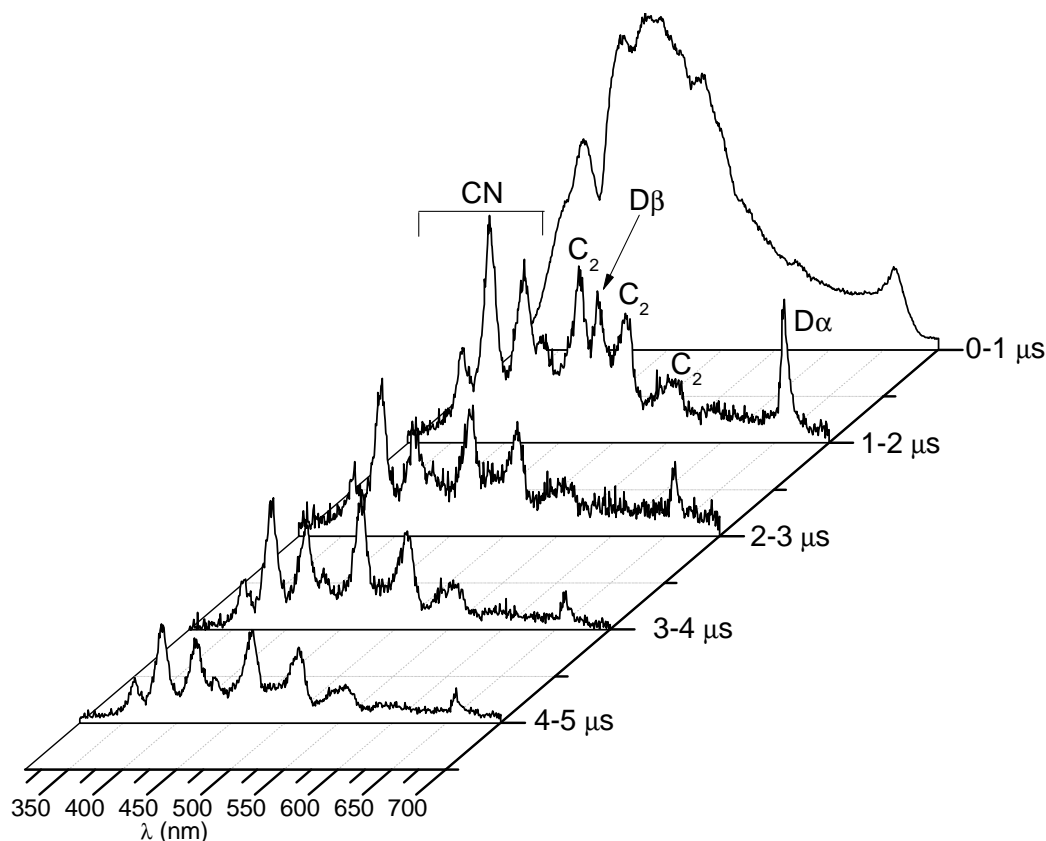


Obr.4.2.2: Časově rozlišené spektrum laserového plazmatu ve směsi  $CH_4-N_2$  od 1. do 3.  $\mu s$ , s krokem po 1  $\mu s$ .

#### 4.2.1.1.2 Směs $CD_4-N_2$

Velká skleněná kyveta byla naplněna směsí  $CD_4-N_2$  (1:1) na 760 Torr. Obr.4.2.3 zobrazuje časově rozlišené spektrum laserem indukovaného plazmatu v této směsi měřené v rozsahu 0 až 5  $\mu s$  po laserovém impulzu s krokem po jedné mikrosekundě. Ve druhé mikrosekundě po laserovém impulzu můžeme ve spektru identifikovat linie deuteria  $D_{\alpha}$  (655 nm) a  $D_{\beta}$  (486 nm), které jsou shodné s liniemi vodíku z Balmerovy série. Jejich intenzita ovšem rychle klesá a linii  $D_{\beta}$  nelze najít již ve čtvrté mikrosekundě po laserovém

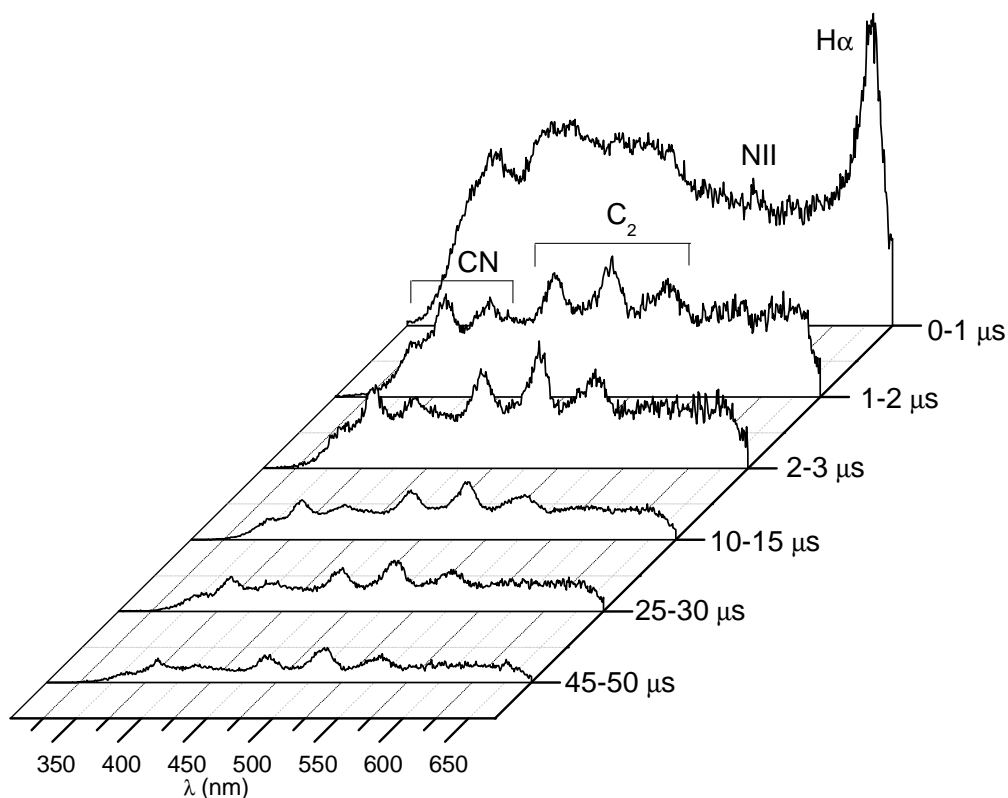
impulzu. Pásky CN a C<sub>2</sub> radikálů mají delší dobu života a proto jsou patrné v celém časovém spektru od první mikrosekundy po laserovém impulsu [75,76].



Obr.4.2.3: Časově rozlišené spektrum laserového plazmatu ve směsi CD<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> od 1. do 5. μs, s krokem po 1 μs.

#### 4.2.1.1.3 Směs CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O

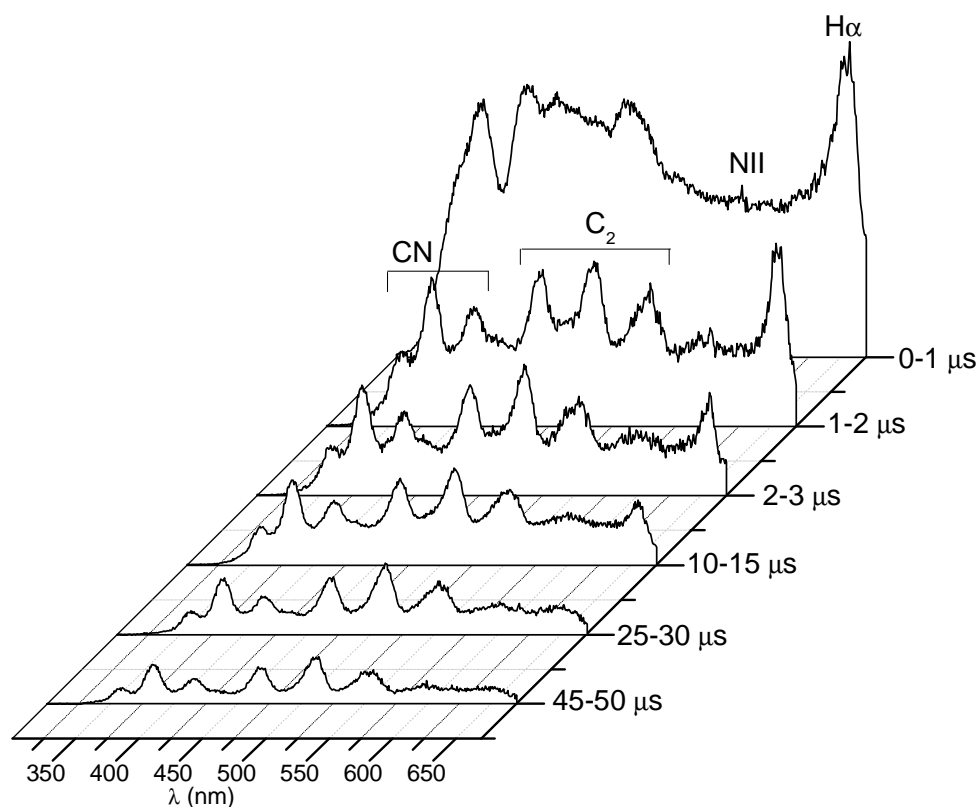
Velká skleněná kyveta byla naplněna směsí CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O (1:1:20 ml) na tlak 760 Torrů. Časově rozlišené LIDB spektrum směsi CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O je na obr.4.2.4. V první mikrosekundě po laserovém impulsu je ve spektru patrná linie iontu dusíku N<sup>+</sup> (N II) při 567 nm ( $2s^22p(^2P^o)3s - 2s^22p(^2P^o)3p$ ) a také linie vodíku H<sub>α</sub> při 655 nm (nelze rozlišit, jestli se jedná o linii vodíku či deuteria, linie bude popisována jako linie vodíku). V dalších mikrosekundách po laserovém pulzu jsou ve spektru pozorovány pásky CN a C<sub>2</sub> radikálů [75,76].



Obr.4.2.4: Časově rozlišené spektrum laserového plazmatu ve směsi  $CH_4-N_2-D_2O$  od 1. do 50.  $\mu s$ .

#### 4.2.1.1.4 Směs $CD_4-N_2-H_2O$

Velká skleněná kyveta byla naplněna směsí  $CD_4-N_2-H_2O$  (1:1:20 ml) na tlak 760 Torrů. Časově rozlišené LIDB spektrum je na obr.4.2.5. V první mikrosekundě po laserovém impulzu jsou ve spektru patrné linie iontu dusíku  $N^+$  (NII) a vodíku  $H_\alpha$  z Balmerovy série  $N^+$  je ve spektru pozorovatelný do druhé mikrosekundy po laserovém impulzu.  $H_\alpha$  ve spektru je patrná až do třetí mikrosekundy po laserovém impulzu. Ve druhé mikrosekundě po laserovém impulzu se ve spektru objevují pásy CN a  $C_2$  radikálů. Tyto pásy lze ve spektru pozorovat až do padesáté mikrosekundy po laserovém impulzu [75,76].



Obr.4.2.5: Časově rozlišené spektrum laserového plazmatu ve směsi  $CD_4-N_2-H_2O$  od 1. do 50.  $\mu s$ .

#### 4.2.1.1.5 Směs $CH_4-N_2-H_2O$

Velká skleněná kyveta byla naplněna směsí  $CH_4-N_2-H_2O$  (1:1: 0,26 ml), do této směsi bylo také akumulováno deset laserových impulzů, ale kvůli poruše spojení časového spínače laseru se spektrometrem nebyla změřena žádná optická emisní spektra.



### 4.2.1.2 Detekce produktů pomocí SIFT-MS

In situ analýza plynné směsi v kyvetě byla provedena vždy před prvním laserovým impulzem, po prvním a po desátém laserovém impulzu. Takto byla analyzována směs CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

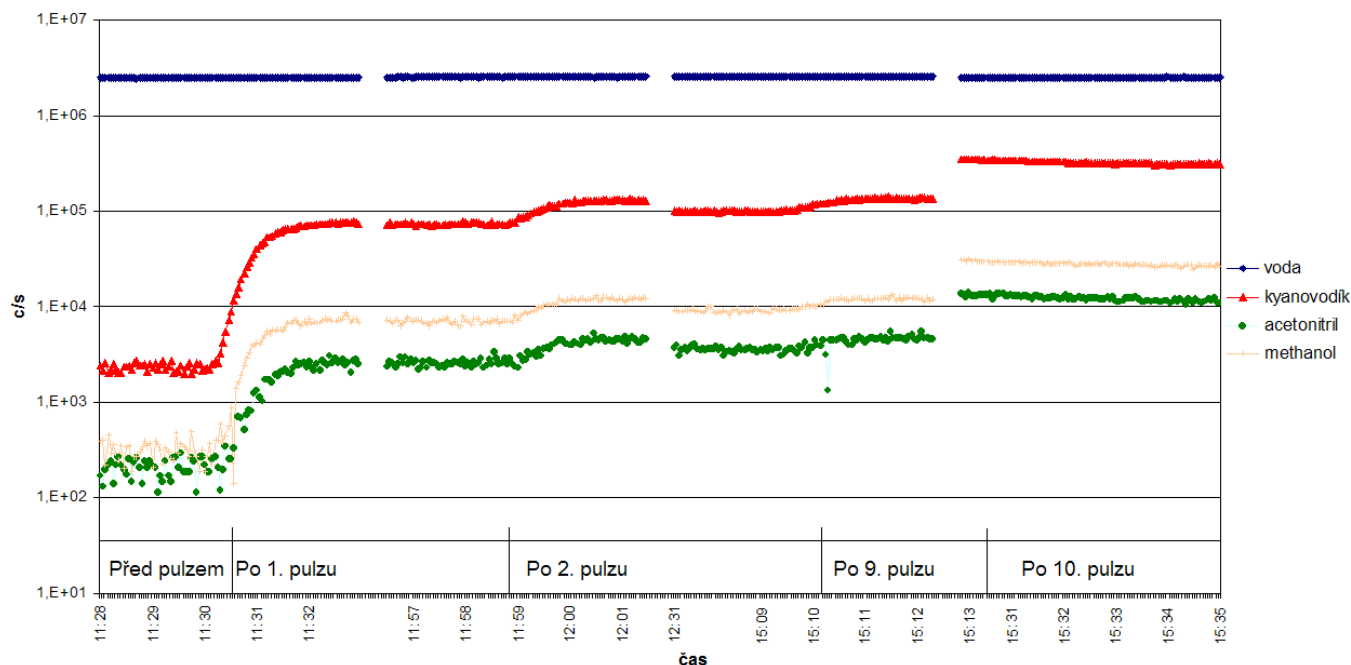
#### 4.2.1.2.1 Směs CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Metodou SIFT-MS bylo stanovena koncentrace látek v průběhu laserového ozařování (před laserovým impulzem, po prvním, druhém, devátém a desátém laserovém impulzu) ve směsi CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Koncentrace všech sledovaných látek v průběhu laserového ozařování vzrůstala.

Tab.4.2.1: Změna koncentrace látek účinkem laserového ozařování na směs CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Prekurzor	Stanovená látka	CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O				
		Před pulzem (ppb)	Po 1. pulzu (ppb)	Po 2. pulzu (ppb)	Po 9. pulzu (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Methanol	143	3719	5583	18106	22511
	Formaldehyd	6	33	69	309	423
	Acetaldehyd	8	615	1137	5413	6503
	Kyanovodík	279	12677	24144	96251	124024
	Kyanoacetylen	8	398	800	4099	5162
	Acetonitril	48	920	1749	9084	11730
	Kys. dusitá	9	57	77	396	501
	Kys. dusičná	32	601	904	5084	5355
	Ethyl ester kys. mravenčí	12	153	258	1294	1593
NO <sup>+</sup>	Kys. Octová	0	111	334	1021	1272
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Oxid dusnatý	7490	10230	12328	9448	13580
	Oxid dusičitý	1813	7499	8190	3866	9719
	Acetylen	0	298	757	3367	4328

Na obr.4.2.6 je odezva signálu sledovaných látek (voda, kyanovodík, acetonitril a methanol) v průběhu měření. Je patrný nárůst signálu sledované látky po laserovém impulzu.



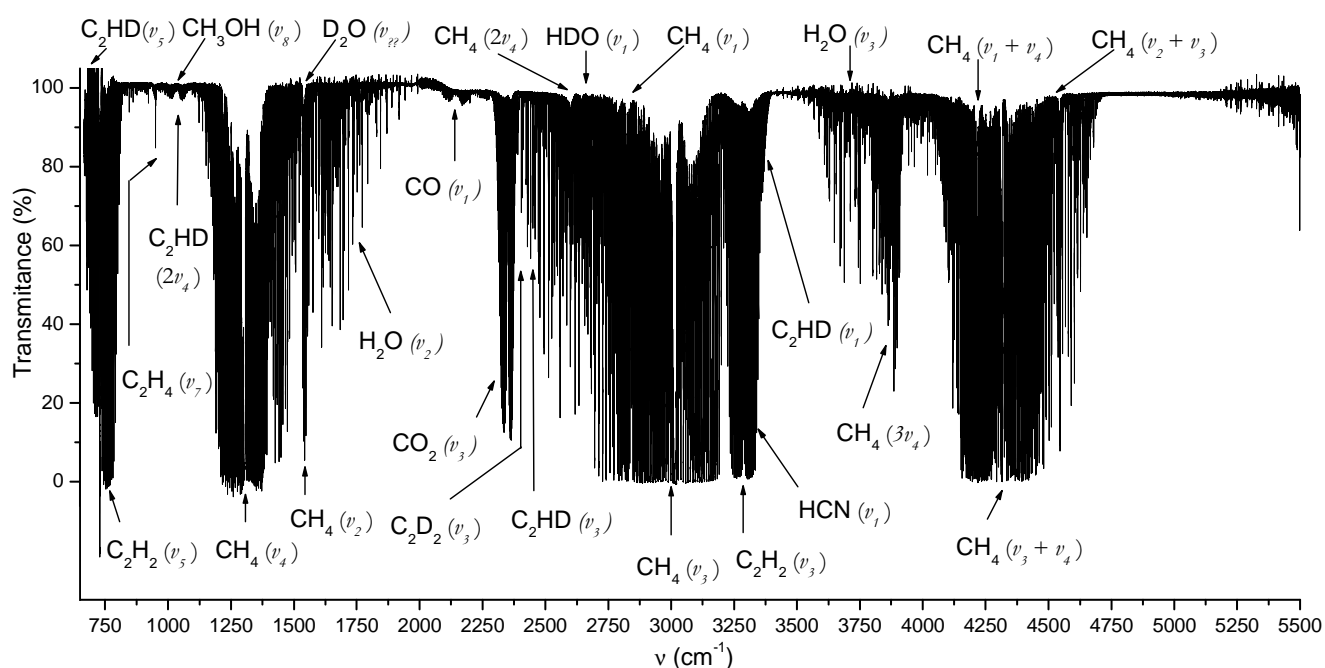
Obr.4.2.6: Změna signálu vybraných látek v průběhu laserového ozařování.

#### 4.2.1.3 Detekce produktů pomocí FT-IR spektroskopie

Technika SIFT-MS byla použita pro detekci všech vznikajících látek. Stanovení reakčních produktů ze systému obsahujícího vodík a deuterium je metodou SIFT-MS velmi obtížná a nepřesná, proto tato metoda byla použita pouze pro směsi obsahující vodík. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací byla použita pro studium chemických reakcí. Touto metodou jsme schopni rozlišit atomy vodíku a deuteria. D<sub>2</sub>O byl použit pro studium reakčních mechanismů vzniku jednotlivých molekul (role OD radikálu při vzniku molekul jako HCN, DCN a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HD, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>). K ověření navržených reakčních mechanismů byla studována také směs obsahující deuterovaný methan. Stabilní produkty vznikající v důsledku laserového ozařování směsí CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O a CD<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, byly detekovány pomocí FT-IR spektroskopie.

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

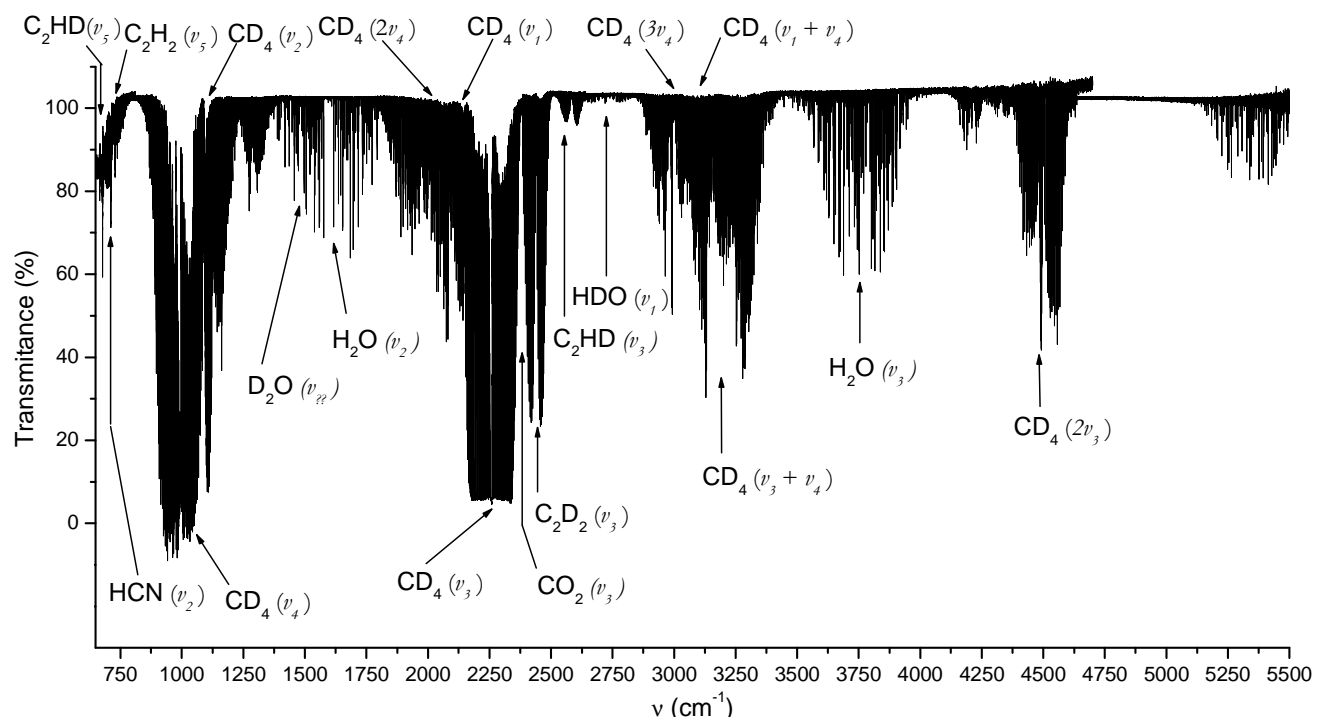
Po akumulaci deseti laserových impulzů do směsi  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$  byly ve vzorku stanoveny stabilní produkty laserového ozařování pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. V absorpčním spektru (obr.4.2.7) jsou vyznačeny detekované látky a jejich vibrační kvantová čísla. Identifikovány byly tyto látky:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a také komponenty původní směsi  $\text{CH}_4$  a  $\text{D}_2\text{O}$ .



Obr.4.2.7: Absorpční spektrum směsi  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-D}_2\text{O}$  po laserovém ozařování.

#### 4.2.1.3.2 Směs $\text{CD}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$

Po akumulaci deseti laserových impulzů do směsi  $\text{CD}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  byly ve vzorku stanoveny stabilní produkty laserového ozařování pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. V absorpčním spektru (obr.4.2.8) jsou vyznačeny detegované látky a jejich vibrační kvantová čísla. Byly identifikované tyto látky:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$  a také komponenty původní směsi  $\text{CD}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .



Obr.4.2.8: Absorpční spektrum směsi  $\text{CD}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  po laserovém ozařování.

## **4.2.2 Studium interakce laserem indukovaného plazmatu s povrchem**

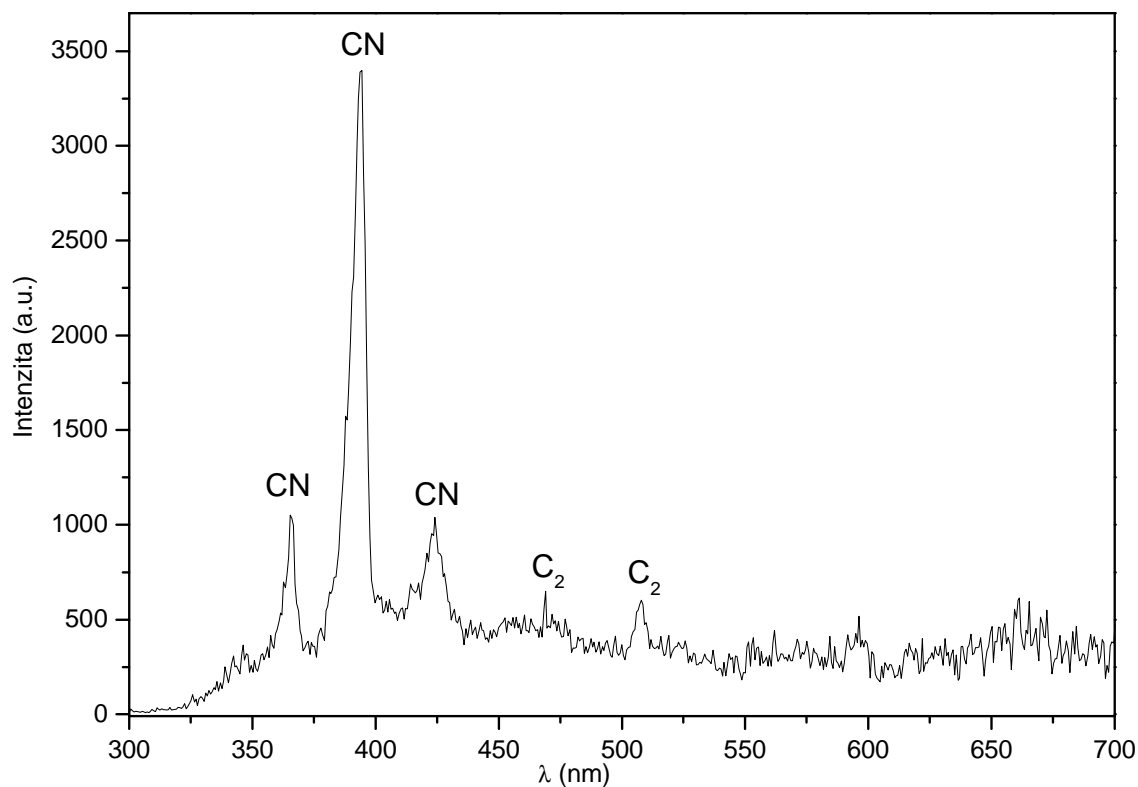
Do malé skleněné kyvety byly vkládány folie různých materiálů, s cílem studia vlivu interakce laserem indukovaného plazmatu se stěnou povrchu na vznikající produkty. Jako materiál pro studium interakcí postupně sloužilo vlastní skleněné tělo kyvety, poté byly do kyvety vloženy měděná folie, teflonová folie, měděná trubička a skleněná trubička (viz.kapitola 2.3.4). Po vložení příslušného povrchu byla kyveta vždy naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr. Kyveta byla ozářena deseti laserovými impulzy. Energie jednotlivých laserových impulzů se po odečtení ztrát na čočce a vstupním okně kyvety pohybovaly okolo 150 J.

### **4.2.2.1 Emisní spektroskopie LIDB plazmatu**

Optická spektra LIDB plazmatu vytvořeného v malé skleněné kyvetě OES byla měřena v rozsahu 300 až 700 nm. Spektra byla snímána v časovém intervalu jedné milisekundy po laserovém impulzu. Všechna spektra byla měřena pomocí nízce rozlišené disperzní mřížky ve spektrálním rozsahu 400 nm. OES zde sloužila pouze pro kontrolu parametrů vznikajícího LIDB plazmatu. Následně bude ukázáno pouze ilustrativní spektrum pro jednu definovanou směs.

#### 4.2.2.1.1 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + sklo Ø 8 cm

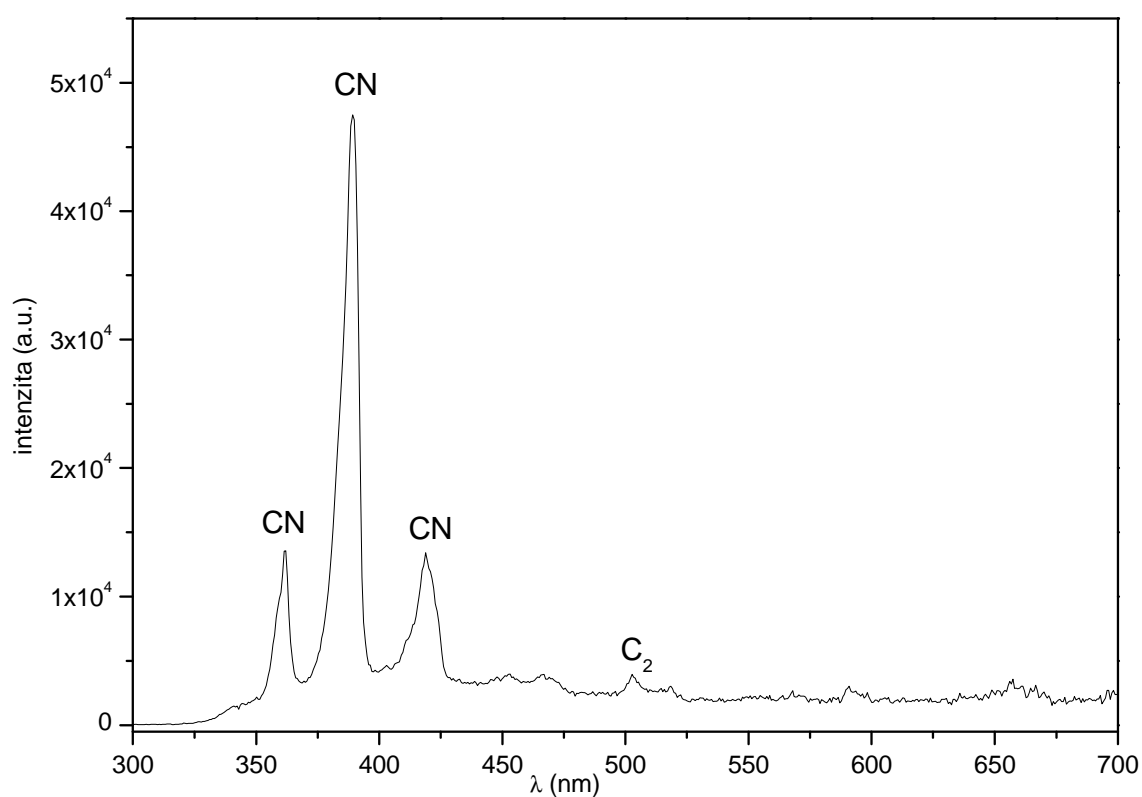
Kyveta byla naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr, povrchem pro interakci bylo vlastní skleněné tělo kyvety. V emisním spektru (obr.4.2.9) dominují pásy CN a C<sub>2</sub> radikálů. Pásy CN radikálu přísluší elektronovému přechodu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. Sekvence Δv = 1 má hranu pásu u 359 nm, sekvence Δv = 0 má hranu pásu při 388 nm a sekvence Δv = -1 má hranu pásu 421 nm. Pásy C<sub>2</sub> radikálu přísluší elektronovému přechodu D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> – A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> (Swan systém). Sekvence v oblasti 474 nm náleží k vibračním přechodům Δv = 1 a sekvence v oblasti 516 nm odpovídá přechodům Δv = 0 [75,76].



Obr.4.2.9: OES laserového plazmatu interagujícího se sklem ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.2.1.2 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + teflon

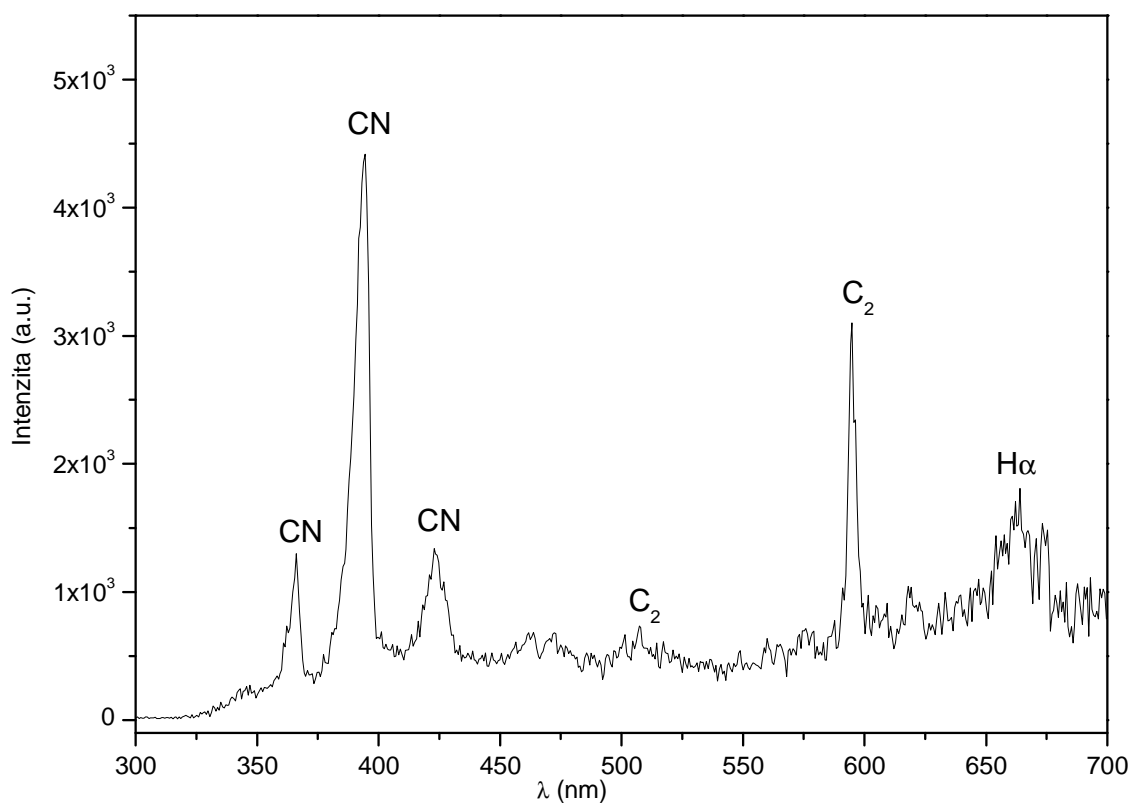
Kyveta byla naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr. Povrchem pro interakci byla teflonová folie vsunutá do kyvety (viz. kapitola 2.3.4). Optické emisní spektrum je zobrazeno na obr.4.2.10. V tomto spektru dominují pásy CN radikálu. Tyto pásy přísluší elektronovému přechodu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. Ve spektru můžeme dále pozorovat slabý pás C<sub>2</sub> radikálu při 516 nm náležejícího do elektronového přechodu D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> – A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> Swan systému, sekvence Δv = 0. Spektrum je totožné se spektrem pro sklo [75,76].



Obr.4.2.10: OES laserového plazmatu interagujícího s povrchem teflonové folie ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.2.1.3 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + měď Ø 8 cm

Kyveta byla naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr, povrchem pro interakci byla měděná folie vsunutá do kyvety (viz. kapitola 2.3.4). V OES na obr.4.2.11 jsou dobře patrné pásy CN radikálu elektronového přechodu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. Ve spektru jsou dále patrné pásy C<sub>2</sub> radikálu elektronového přechodu D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> – A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> (Swan systém). Ve spektru je viditelná i linie H<sub>α</sub> z Balmerovy série při 655 nm [75,76].

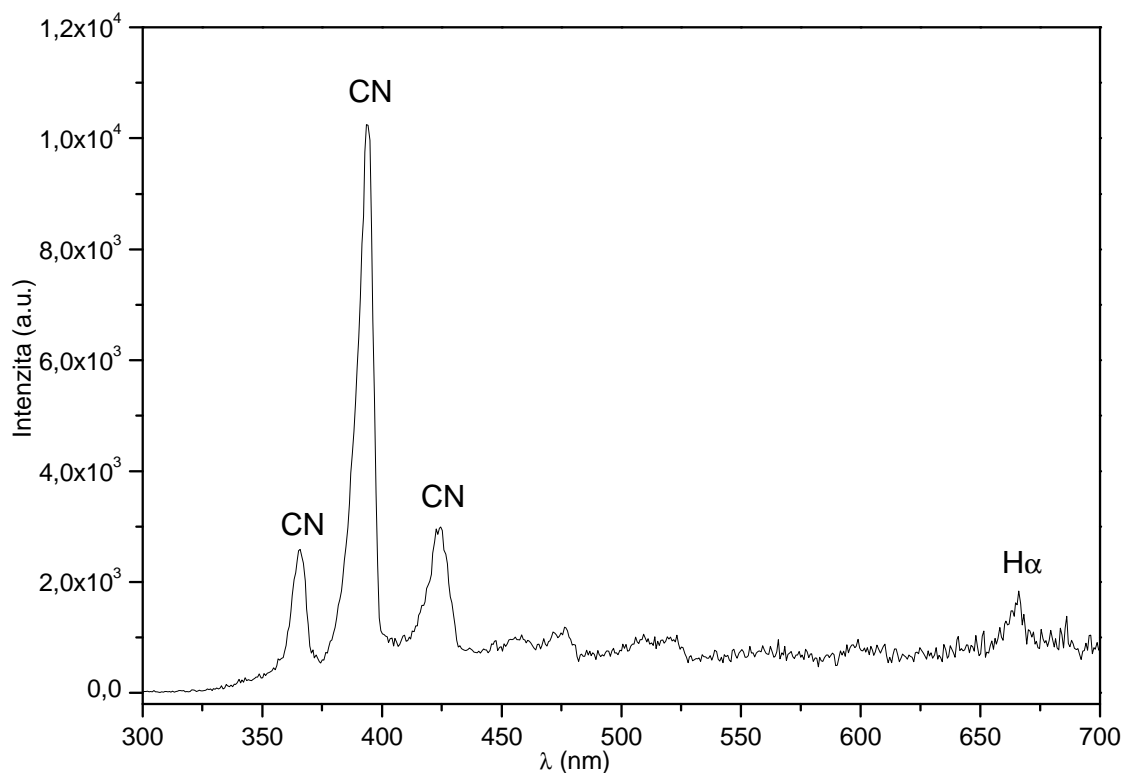


Obr.4.2.11: OES laserového plazmatu interagujícího s povrchem měděné folie ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



#### 4.2.2.1.4 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + sklo Ø 2,5 cm

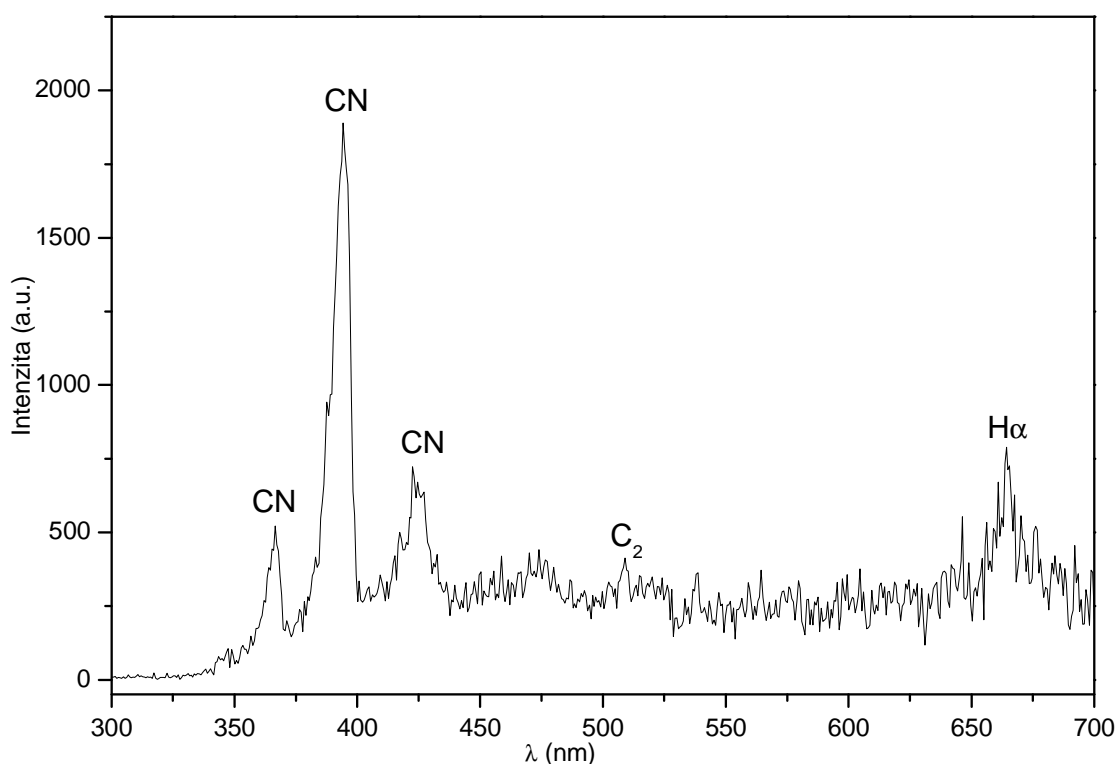
Kyveta byla naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr, povrchem pro interakci byla skleněná trubička vsunutá do kyvety. Tato trubička byla umístěna ve středu kyvety pomocí teflonových distančních kroužků (viz. kapitola 2.3.4). Obr.4.2.12 zachycuje spektrum, ve kterém dominují pásy CN radikálu elektronového přechodu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. Ve spektru jsou patrné i pásy C<sub>2</sub> radikálu elektronového přechodu D<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> – A<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> (Swan systém). Ve spektru je dále patrná linie vodíku (H<sub>α</sub>) z Balmerovy série při 655 nm [75,76].



Obr.4.2.12: OES laserového plazmatu interagujícího s povrchem skleněné trubičky ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.2.1.5 Směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + měď Ø 2,5 cm

Kyveta byla naplněna směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (1:1:1ml) na tlak 760 Torr, povrchem pro interakci byla měděná trubička vsunutá do kyvety. Tato trubička byla umístěna ve středu kyvety pomocí měděných distančních kroužků (viz. kapitola 2.3.4). Emisní spektrum je zobrazeno na obr.4.2.13. Ve spektru dominují pásy CN radikálu, patřící do elektronového přechodu B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>. Ve spektru je dále patrný pás C<sub>2</sub> radikálu a linie vodíku (H<sub>α</sub>) z Balmerovy série [75,76].



Obr.4.2.13: OES laserového plazmatu interagujícího s povrchem měděné trubičky ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.2.2 Analýza plynných produktů metodou SIFT-MS

In situ analýza plynné směsi v kyvetě byla možná díky připojení přístroje SIFT-MS ke kyvetě. Spojení bylo realizováno kapilárou zakončenou kovovou spojkou, která byla nasazena na jeden z vakuových kohoutů kyvety.

Analýza metodou SIFT-MS vyžaduje průtok vzorku, z důvodu omezeného množství plynné složky směsi byl zvolen následující postup měření. Měření SIFT-MS bylo provedeno vždy před prvním laserovým impulzem a po posledním, tj. desátém laserovém impulzu.

##### 4.2.2.2.1 CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + teflon

V tab.4.2.2 je porovnání koncentrací (ppb) naměřených metodou SIFT-MS před prvním laserovým impulzem, po prvním laserovém impulzu a po desátém laserovém impulzu v kyvetě s teflonovou folií o průměru 8 cm. Z tabulky je patrný nárůst koncentrace formaldehydu, acetaldehydu, kyanovodíku, acetonu, kyseliny dusité, methanu, oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, acetylenu a kyseliny mravenčí.

Tab.4.2.2: Porovnání účinků laserového ozařování na směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O+teflon

Prekurzor	Směs v kyvetě	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O + teflon Ø 8 cm		
	Stanovená látka	Před pulzem (ppb)	Po 1. pulzu (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Formaldehyd	0	100	11
	Acetaldehyd	7	10	39
	Kyanovodík	4	5	33
	Acetonitril	3	3	0
	Aceton	6	6	8
	Kys. dusitá	20	112	84
	Kys. dusičná	42	31	30
	Formamid	22	16	15
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Amoniak	12	0	9
	Oxid dusnatý	675	6118	45396
	Oxid dusičitý	61	353	147
	Acetylen	0	0	4
	Kys. mravenčí	130	126	243

#### 4.2.2.2.2 CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + měď

Plynné produkty detegované metodou SITF-MS zachycuje tab.4.2.3. Ze srovnání vyplývá, že interakce laserového plazmatu s měděnou trubičkou o průměru 2,5 cm poskytuje vyšší koncentrace produktů než v případě měděné folie o průměru 8 cm (formaldehyd, acetaldehyd, acetonitril, aceton, methan, amoniak, oxid dusnatý, acetylen a kyseliny mravenčí).

Tab.4.2.3: Porovnání účinků laserového ozařování na směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O+měď o různém průměru.

Prekur. ion	Směs v kyvetě	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+měď Ø 8cm		CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+měď Ø 2,5cm	
	Stanovená látka	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Formaldehyd	4	18	3	58
	Acetaldehyd	8	39	1	41
	Acetonitril	0	4	1	24
	Aceton	8	11	3	25
	Kys. dusitá	23	4978	6	4
	Kys. dusičná	30	47	8	36
	Formamid	16	25	4	19
NO <sup>+</sup>	Aceton	0	0	2	22
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Aceton	17	19	7	42
	Amoniak	11	16	14	29
	Oxid dusnatý	1409	119807	1112	131562
	Oxid dusičitý	48	5568	46	51
	Acetylen	0	5	0	28
	Kys. mravenčí	51	23	59	122

#### 4.2.2.2.3 CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O + sklo

Tab.4.2.4 zachycuje výsledné produkty vzniklé v kyvetě s různě velkými skleněnými povrchy. Ze srovnání vyplývá, že skleněná trubička o průměru 2,5 cm poskytuje při interakci s laserovým plazmatem vyšší koncentrace jednotlivých produktů než v případě skleněné kyvety o průměru 8 cm. Nárůst koncentrace byl pozorován u

acetaldehydu, kyanovodíku, kyanoacetyleny, acetonu, kyseliny dusité, kyseliny dusičné, formamidu, propanalu, methyl esteru kyseliny mravenčí, methanu, amoniaku, oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, acetyleny a kyseliny mravenčí.

Tab.4.2.4: Porovnání účinků laserového ozařování na směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O+sklo o různém průměru.

Prekurzor	Směs v kyvetě	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+sklo Ø 8 cm		CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+sklo Ø 2,5 cm	
	Stanovená látka	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Formaldehyd	0	72	6	36
	Acetaldehyd	7	17	14	108
	Kyanovodík	7	417	15	2151
	Kyanoacetylen	0	13	5	53
	Acetonitril	0	48	0	28
	Aceton	7	7	1	34
	Kys. dusitá	6	11	2	467
	Kys. dusičná	19	90	8	321
	Formamid	10	47	4	165
NO <sup>+</sup>	Aceton	0	0	2	44
	Propanal	2	2	1	7
	Methyl ester kys. mravenčí	0	0	4	15
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Amoniak	24	17	28	60
	Oxid dusnatý	598	39225	916	82461
	Oxid dusičitý	19	29	38	458
	Acetylen	0	15	0	518
	Kys. mravenčí	14	43	124	546

#### 4.2.2.2.4 Porovnání produktů vzniklých v kyvetě o stejném povrchu: Sklo, teflon, měď

Tab.4.2.5 ukazuje porovnání vlivů interakce rozpínajícího se laserového plazmatu s různými materiály o stejné ploše a stejné vzdálenosti povrchu od fokusu laserového svazku. Z porovnání výsledků analýzy konečných produktů vyplývá, že v případě skleněného a měděného vnitřního povrchu kyvety jsou organické látky vytvářeny s vyššími výtěžky, než je tomu u teflonového povrchu.

Tab.4.2.5: Porovnání účinků laserového ozařování na směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O při vkládání různých materiálů o stejném povrchu.

Preku. ion	Materiál pro interakci	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+sklo Ø 8 cm		CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+teflon Ø 8 cm		CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+měď Ø 8 cm	
	Stanovená látka	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)	Před pulzem (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Formaldehyd	0	72	0	11	4	18
	Acetaldehyd	7	17	7	39	8	39
	Kyanovodík	7	417	4	33	0	0
	Kyanoacetylen	0	13	0	0	0	0
	Acetonitril	0	48	3	0	0	4
	Aceton	7	7	6	8	8	11
	Kys. dusitá	6	11	20	84	23	4978
	Kys. dusičná	19	90	42	30	30	47
	Formamid	10	47	22	15	16	25
NO <sup>+</sup>	Propanal	2	2	0	0	3	0
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Aceton	20	24	22	18	17	19
	Amoniak	24	17	12	9	11	16
	Oxid dusnatý	598	39225	675	45396	1409	119807
	Oxid dusičitý	19	29	61	147	48	5568
	Acetylen	0	15	0	4	0	5
	Kys. mravenčí	14	43	130	243	51	23

Tab.4.2.6 ukazuje porovnání vlivů bližší interakce laserového plazmatu s materiály o menším povrchu (sklo, měď) umístěnými blíže k fokusu svazku. Výsledky SIFT-MS analýz ukazují, že vyšších koncentrací produktů bylo dosaženo zhasením expandujícího plazmatu na skleněném povrchu.

Tab.4.2.6: Porovnání účinků laserového ozařování na směs CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O při vkládání různých materiálů o průměru 2,5 cm (sklo, měď).

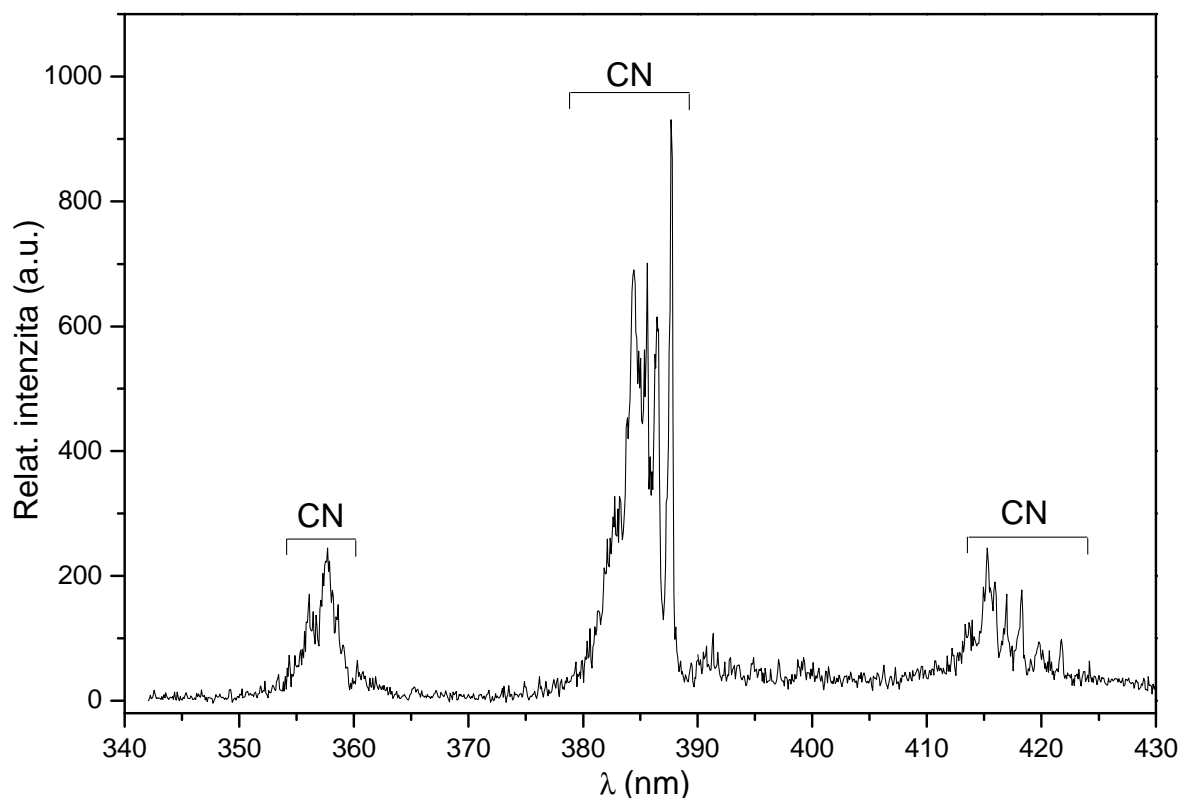
Prekurzor	Směs v kyvetě Stanovená látka	CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+měď Ø 2,5cm			CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O+sklo Ø 2,5 cm		
		Před pulzem (ppb)	Po 1. pulzu (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)	Před pulzem (ppb)	Po 1. pulzu (ppb)	Po 10. pulzu (ppb)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Formaldehyd	3	107	58	6	24	36
	Acetaldehyd	1	7	41	14	17	108
	Kyanovodík	50	27	8	15	118	2151
	Kyanoacetylen	4	3	2	5	5	53
	Acetonitril	1	2	24	0	3	28
	Aceton	3	5	25	1	4	34
	Kys. dusitá	6	4	4	2	6	467
	Kys. dusičná	8	24	36	8	28	321
NO <sup>+</sup>	Formamid	4	11	19	4	13	165
	Aceton	2	4	22	2	5	44
	Propanal	0	0	3	1	0	7
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Methyl ester kys. mravenčí	2	3	5	4	4	15
	Aceton	7	8	42	10	12	63
	Amoniak	14	28	29	28	32	60
	Oxid dusnatý	1112	23171	131562	916	8337	82461
	Oxid dusičitý	46	30	51	38	50	458
	Acetylen	0	8	28	0	51	518
Kys. mravenčí	59	51	122	124	135	546	

### 4.2.3 Formamid

Malá skleněná kyveta byla naplněna 3 ml formamidu (vzi. kapitola 2.3.3), poté byla kyveta uzavřena a zčerpána. Tlak par formamidu byl 5,76 Torr. Do této směsi bylo akumulováno 10 laserových impulzů, každý o energii okolo 150 J.

#### 4.2.3.1 Optická emisní spektroskopie

Optickou emisní spektroskopií mělo být proměřeno LIDB spektrum formamidu v rozsahu 350 až 700 nm vysoce rozlišenou mřížkou. Kvůli poruše spojení časového spínače laseru se spektrometrem byla změřena optická emisní spektra pouze v rozsahu 340 až 430 nm (obr.4.2.14). V této spektrální oblasti se vyskytují jen pásy radikálu CN elektronového přechodu  $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ , sekvence  $\Delta v = 1; 0; -1$  [75,76].

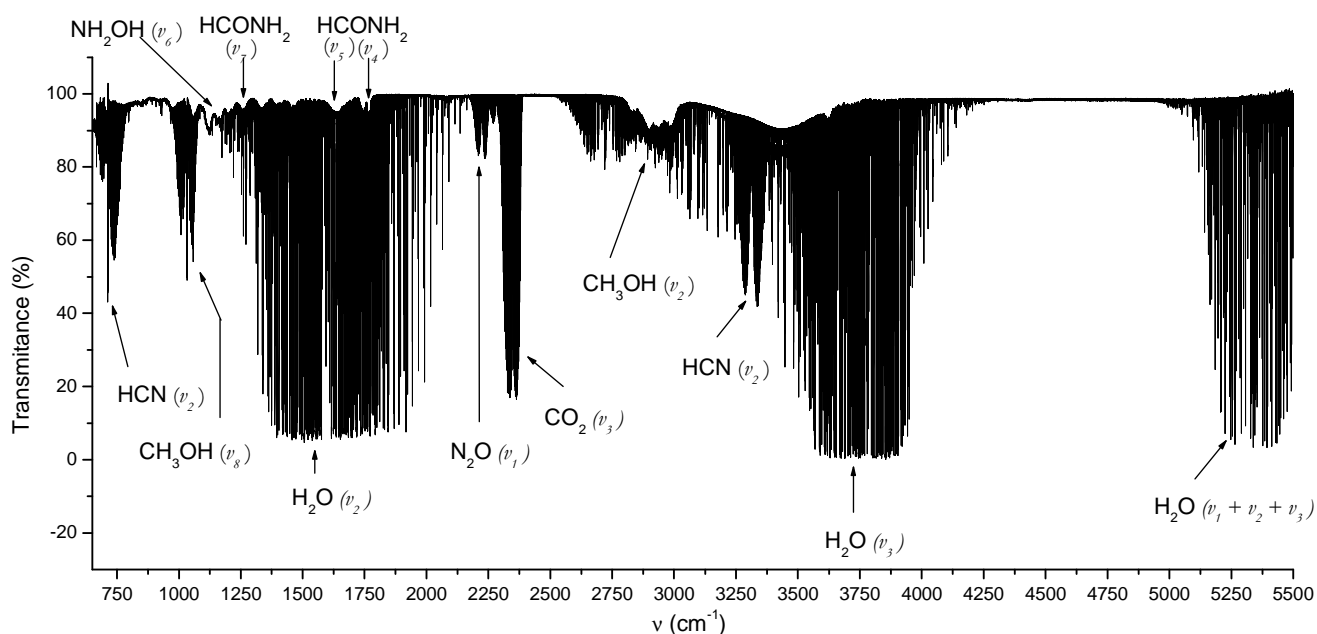


Obr.4.2.14: LIDB spektrum par formamidu.



### 4.2.3.2 FT-IR spektroskopie

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byly ve spektru formamidu (obr.4.2.15) detegovány stabilní produkty laserového ozařování. V absorpčním spektru jsou vyznačeny stanovené látky a vibrační kvantová čísla. Látky stanovené v ozářeném vzorku jsou: methanol, hydroxylamin, kyanovodík, oxid dusný, voda, oxid uhličitý, formaldehyd a také výchozí formamid.



Obr.4.2.15: Absorpční spektru formamidu po laserovém ozařování.

## 5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo především zjistit, zda (a) stěny kyvet ovlivňují tvorbu organických látek probíhající ve směsi jednoduchých anorganických plynů exponovaných laserovým plazmatem, (b) jaký je průběh laserových plazmochemických procesů ve vybraných plynných soustavách (methanové směsi, páry formamidu) geochemického a astrobiologického významu a (c) jaké jsou chemické následky generace laserového plazmatu na povrchu různých molekulárních ledů (voda, methanol, formamid).

Pomocí laserového systému PALS byly generovány laserové jiskry ve směsi plynů, které svým složením představovaly složení planetárních atmosfér. Laserové impulzy o energii  $\sim 150$  J a délce trvání 0,5 ns byly fokusovány do kyvety obsahující směs molekulárních plynů.

Běžně prováděné experimenty využívající lasery s vysokou opakovací frekvencí a malým obsahem energie v pulzu. Nízká energie pulzu je u těchto laseru kompenzována akumulací účinku několika tisíc laserových pulzů. Při tomto uspořádání se tedy nelze vyhnout nežádoucímu působení laserových pulzů na již vzniklé produkty.

Naproti tomu, vysokoenergetické impulzy generované výkonovými laserovými systémy lze ve směsi plynů deponovat stejné množství energie již několika málo impulzy, či dokonce jen jedním. Velké laserové jiskry nám tedy mohou umožnit simulovat v laboratoři procesy o vysoké hustotě energie tak, jak probíhají v planetárních atmosférách vystavených působení blesků nebo dopadů mimozemských těles.

V této práci byly studovány dva druhy plynných směsí,  $\text{CO-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  (model rané atmosféry Země) a  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$  (model atmosféry Saturnova Měsíce Titanu). Teorie vzniku nukleových bází z molekuly formamidu byla testována studiem interakce záření laserového systému PALS a SOFIA s formamidem v plynné i pevné fázi.

Vznik organických látek byl sledován třemi způsoby. Nestabilní částice byly sledovány pomocí optické emisní spektroskopie. Konečné produkty laserového ozařování byly sledovány in situ pomocí metody hmotnostní spektrometrie v proudové trubici (SIFT-MS). Ex situ byly vytvořené produkty stanovovány absorpční infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací.

Tyto experimenty poskytly následující výsledky:

- Z hlediska výskytu krátce žijících, vysoce reaktivních částic lze učinit tyto závěry. Ve OES spektrech methanových směsí dominovaly pásy radikálu CN elektronového přechodu  $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$  a pásy radikálu  $C_2$  elektronového přechodu  $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$  (Swan systém). Ve spektru byly dále identifikovány linie  $H_\alpha$  z Balmerovy série a iontové linie  $N^+$ . Tyto částice byly identifikovány v časově rozlišených spektrech.

Spektra směsí CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O obsahovala pouze pásy radikálu CN ( $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ ), pásy radikálu  $C_2$  ( $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ ) a linii  $H_\alpha$  z Balmerovy série.

Ve neúplném spektru formamidových par jsou pouze pásy radikálu CN ( $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ ).

Ve spektru plazmatu indukovaného na povrchu vodního ledu byly nalezeny linie vodíku z Balmerovy série ( $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta, H_\epsilon$  a  $H_\zeta$ ) a linie atomárního kyslíku.

Methanol kontaminovaný dusíkem poskytoval spektrum, ve kterém se vyskytovali linie  $H_\alpha, H_\beta$  a  $H_\gamma$ , atomární linie dusíku a kyslíku a také pásy radikálů CN ( $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ ) a  $C_2$  ( $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ ).

Spektru formamidového ledu dominovaly pásy radikálu CN ( $B^2\Sigma^+u - X^2\Sigma^+_g$ ) a pásy radikálu  $C_2$  ( $D^3\Pi_g - A^3\Pi_u$ ) a linie  $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ . Ve spektru se dále vyskytovaly atomární linie kyslíku, uhlíku a dusíku. Byla změřena časově rozlišená spektra laserem indukovaného plazmatu na povrchu formamidového ledu.

- In situ analýzou pomocí metody SIFT-MS byl ve směsi CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sledován vznik organických látek v důsledku laserového ozařování a bylo zjištěno, že koncentrace vznikajících látek vzrůstá po každém laserovém impulzu. Jako produkty laserového ozařování byly zjištěny tyto látky: methanol, formaldehyd, acetaldehyd, kyanovodík, kyanoacetylen, acetonitril, kyselina dusitá, kyselina dusičná, methyl ester kyseliny mravenčí, kyselina octová, oxid dusnatý, oxid dusičitý a acetylen.

Metodou SIFT-MS byly in situ analyzovány produkty interakce laserového plazmatu s různými povrchy (sklo, teflon a měď) ve směsi CO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Bylo

dokázáno, že po každém laserovém impulzu indukovaném do této směsi vzroste koncentrace vznikajících organických látek. Porovnáním chemických následků interakce expandujícího laserového plazmatu a různých materiálů o stejné ploše ukazuje na větší efektivitu tvorby organických látek (např. formaldehydu) v případě skleněného povrchu. Zatím co pro tvorbu sloučenin dusíku (NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>) se jeví jako více efektivní interakce laserového plazmatu s měděným povrchem. To je potvrzeno i porovnáním výsledku experimentů s menšími povrchy, umístěnými blíže k fokusu. Vliv velikosti povrchu vystaveného působení rozpínajícího se plazmatu na množství vznikajících produktů zachycují tabulky 4.2.3 a 4.2.4. Z tabulek vyplývá, že menší reakční povrch vede ke vzniku vyšších koncentrací organických látek. Toto zjištění podporuje význam rychlého zhášení LIDB plazmatu z jeho ještě vysokých parametrů pro tvorbu organických molekul a jejich prekurzorů.

Metodu SIFT-MS byla provedena analýza roztátého formamidového ledu po laserovém ozařování. Vytváření laserového plazmatu na povrchu ledu způsobilo nárůst koncentrace amoniaku, kyanovodíku a kyseliny dusité. Odsáté produkty laserové plazmolýzy formamidového ledu byly analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Plynové chromatogramy odsátého vzorku a čistého, laserem neexponovaného formamidu (viz. obr.4.1.7) se však nelišily.

- Analýza stabilních produktů laserového ozařování směsí CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O a CD<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O byla provedena metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Deuterované látky byly do reakčních směsí přidány z důvodu objasnění reakčních mechanismů vedoucích ke vzniku organických molekul. Z provedených měření byl zjištěn poměr jednotlivých izotopomerů acetylenu:

směs	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> HD	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>
CD <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	>0,01%	4.79%	95.21%
CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> :D <sub>2</sub> O	93.28%	6.60%	0.12%

Ve spektru par formamidu byly po laserovém ozařování nalezeny následující produkty: methanol, hydroxylamin, kyanovodík, oxid dusný, voda, oxid uhličitý,

formaldehyd. Pozoruhodné je, že nebyl zjištěn amoniak, který je významným produktem jak tepelného tak fotochemického rozkladu formamidu.

## 6 Seznamy

### 6.1 Seznam použitých zkratek a symbolů

[A]	koncentrace látky A
°C	stupeň Celsia
CI	chemická ionizace
$D_i$	difúzním koeficientem
FT	Fourierova transformace
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
$h$	Planckova konstanta
$I$	iontový signál
$I_0$	počáteční iontový signál
ICCD	detektor s prvkem s nábojovou vazbou (intensified charge couple devices)
IE	ionizační energie
IR	infračervená část spektra
$k$	rychlostní konstanta
$\lambda$	vlnová délka
$l$	délka proudové trubice
LIDB	laserem indukovaný dielektrický průraz
m	hmotnost
MCP	mikrokanálová deska (microchannel plate)
MPI	mnohofotonová ionizace (multiphoton ionization)
$\nu$	vlnčet
$N$	počet částic
Nd:YAG	pevnolátkový laser, jehož aktivním prostředím je yttrito-hlinitý granát, v němž je část iontů $Y^{3+}$ substituována $Nd^{3+}$
OES	optická emisní spektroskopie
PA	protonová afinita
PF	prostorový filtr
ppb	parts per billion (jedna miliardtina objemu)
PVC	polyvinylchlorid
SIFT-MS	metoda proudové trubice s vybranými ionty s hmotnostním spektrometrem
SOFIA	Pevnolátkový oscilátor řízený jodovým zesilovačem
$\tau_{\text{pulzu}}$	doba laserového pulzu
UV	ultrafialová část spektra
$\nu$	vibrační kvantové číslo
$v_i$	střední průtoková rychlost

Vis	viditelná část spektra
VUV	vakuová ultrafialová část spektra
XUV	extrémní ultrafialová část spektra
$z$	náboj
$\varepsilon$	korekce délky
$\lambda$	vlnová délka
$l$	difúzní délka

## 6.2 Seznam použité literatury

1. S. Moorbath, M.J. Whitehouse: Age of the Supracrustal Sequence of West Greenland: A Possible Repository for Early Life. In: *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*, Kluwer Acad. Publ. 87, Dordrecht (1996)
2. J.H. McClendon: The Origin of Life, *Earth-Science Reviews* **47**, 71 (1999)
3. V.S. Safronov: Evolution of Protoplanetary Cloud and Formation of Earth and the Planets, *NASA Rep. TT F,677* (1972).
4. J.F. Kasting: Bolide Impacts and the Oxidation-State of Carbon in the Earths Early Atmosphere, *Orig. Life Evol. Biosph.* **20**, 199 (1990).
5. J.C.G. Walker: Carbon Dioxide on the Early Earth, *Origins of Life* **16**, 117 (1985).
6. W.R. Kuhn, S.K. Atreya: Ammonia Photolysis and the Greenhouse Effect in the Primordial Atmosphere of the Earth, *Icarus* **37**, 207 (1979).
7. J.S. Levine: The Prebiological Paleoatmosphere: Stability and Composition, R.E. Boughner, *Icarus* **39**, 310 (1979).
8. J.S. Levine, T.R. Augustsson, M. Natarajan: The Prebiological Paleoatmosphere-Stability and Composition, *Origins of Life* **12**, 245 (1982).
9. J.S. Levine, T.E. Graedel: Photochemistry in Planetary Atmospheres, *Trans. Amer. Geophys. Union* **62**, 1177 (1981).
10. 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).
11. S.J. Mojzsis, T.M. Harrison, R.T. Pidgeon: Oxygen-Isotope Evidence from Ancient Zircons for Liquid Water at the Earth's Surface 4,300 Myr Ago, *Nature* **409**, 178 (2001).
12. 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).



13. M.A. DiSanti, M.J. Mumma, N.D. Russo, K. Magee-Sauer, R. Novak, T.W. Rettig: Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp, *Nature* **399**, 662 (1999).
14. P.H. Abelson: Chemical events on the primitive Earth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **55**, 1365 (1966).
15. J.E. Vantrump, S.L. Miller: Carbon-monoxide on primitive Earth, *Earth Planet Sci. Lett.* **20**, 145 (1973).
16. R. Courtin, S.J. Kim: Mapping of Titan's tropopause and surface temperatures from Voyager IRIS, *Planetary and Space Science* **50**, 392 (2002).
17. T.B. McCord a kol. (The Cassini VIMS Team): Composition of Titan's surface from Cassini VIMS, *Planetary and Space Science* **54**, 1524 (2006).
18. D. A. Rothery: *Satellites of the Outer Planets*, Clarendon press, Oxford (1992).
19. 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).
20. D.P. Cruikshank a kol.: A spectroscopic study of the surfaces of Saturn's large satellites: H<sub>2</sub>O ice, tholins, and minor constituents, *Icarus* **175**, 268 (2005).
21. D.P. Cruikshank, R.H. Brown, W.M. Calvin, T.L. Roush, M.J. Bartholomew: *Ices on the Satellites of Jupiter, Saturn, and Uranus*, in: B. Schmitt, C. De Bergh, M. Festou (Eds.), *Solar System Ices*, Kluwer Academic, Dordrecht (1998).
22. C.A. Griffith, T. Owen, T.R. Geballe, J. Rayner, P. Rannou: Evidence for the Exposure of Water Ice on Titan's Surface, *Science* **300**, 628 (2003).
23. T.C. Owen, D.P. Cruikshank, C.M. Dalle Ore, T.R. Geballe, T.L. Roush, C. de Bergh: Detection of Water Ice on Saturn's Satellite Phoebe, *Icarus* **139**, 379 (1999).
24. T.B. McCord a kol.: Non-water-ice Constituents in the Surface Material of the Icy Galilean Satellites from the Galileo Near-infrared Mapping Spectrometer Investigation, *J. Geophys. Res.* **103**, 8603 (1998).

25. R.N. Clark a kol.: Compositional Maps of Saturn's Moon Phoebe from Imaging Spectroscopy, *Nature* **435**, 66 (2005).
26. D.P. Cruikshank, T.L. Roush, T.C. Owen, T.R. Geballe, C. de Bergh, B. Schmitt, R.H. Brown, M.J. Bartholomew: Ices on the surface of Triton, *Science* **261**, 742 (1993).
27. W.M. Grundy, L.A. Young, J.R. Spencer, R.E. Johnson, E.F. Young, M.W. Buie: Distributions of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Ices on Ariel, Umbriel, Titania, and Oberon from IRTF/SpEX Observations. *Icarus* **184**, 543 (2006).
28. R. Carlson: Spatial Distribution of Carbon Dioxide, Hydrogen Peroxide, and Sulfuric Acid on Europa, *Bull. Am. Astron. Soc.* **33**, 1125 (2001).
29. M.H. Moore, R. Khanna, B. Donn: Studies of Proton Irradiated H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O + CO Ices and Analysis of Synthesized Molecules, *J. Geophys. Res.* **96**, 17541 (1991).
30. G. Strazzulla, G. Leto, F. Spinella, O. Gomis: Production of Oxidants by Ion Irradiation of Water/carbon Dioxide Frozen Mixtures, *Astrobiology* **5**, 612 (2005).
31. P.A. Gerakines, M.H. Moore, R.L. Hudson: Carbonic Acid Production in H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> Ices, *Astron. Astrophys.* **357**, 793 (2000).
32. D.B. Nash, B.H. Betts: *Ices on Io—Composition and Texture*, in: B. Schmitt, C. De Bergh, M. Festou (Eds.): *Solar System Ices*, Kluwer Academic, Dordrecht (1998).
33. A.S. McEwen: Exogenic and Endogenic Albedo and Color Patterns on Europa, *J. Geophys. Res.* **91**, 8077 (1986).
34. R.W. Carlson, R.E. Johnson, M.S. Anderson: Sulfuric Acid on Europa and the Radiolytic Sulfur Cycle, *Science* **286**, 97 (1999).
35. D.P. Cruikshank a kol.: A Spectroscopic Study of the Surfaces of Saturn's Large Satellites: H<sub>2</sub>O Ice, Tholins, and Minor Constituents, *Icarus* **175**, 268 (2005).
36. J.P. Emery, D.M. Burr, D.P. Cruikshank, R.H. Brown, J.B. Dalton: Near-infrared (0.8–4.0  $\mu$ m) Spectroscopy of Mimas, Enceladus, Tethys, and Rhea, *Astron. Astrophys.* **435**, 353 (2005).

37. T.B. McCord a kol.: Organics and Other Molecules in the Surface of Callisto and Ganymede. *Science* **278**, 271 (1997).
38. E. Pierazzo, C.F. Chyba: Cometary Delivery of Biogenic Elements to Europa, *Icarus* **157**, 120 (2002).
39. D.W.Deamer, G.R.Fleischaker: *Origins of Life: the Central Concept*, Jones and Barlet Publishers, Inc. (1994).
40. S.L. Miller, L.E. Orgel: *The Origins of Life on the Earth*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall (1974).
41. 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).
42. M. Shen, A.T. Bell, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **19**, 435 (1978).
43. E.Anders: Chemical Processes in the Early Solar System, as Inferred from Meteorites, *Acc.Chem.Res.* **1**, 289 (1968).
44. J. Oró: Synthesis of Adenine from Ammonium Cyanide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2**, 407 (1960).
45. R.A. Sanchez, J.P:Ferris, L. E Orgel: Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis, *Science* **154**,784 (1966).
46. R.Shapiro, R.S.Klein: The Deamination of Cytidine and Cytosine by Acidic Buffer Solutions. Mutagenic Implications, *Biochemistry* **5**, 2358 (1966).
47. A.Butlerow: Synthetical Formation of Sugars, *Ann. Chem.* **120**, 295 (1861).
48. J. Crovisier: *The Molecular Complexity of the Comets*, in: *Astrobiology: Future Perspectives*, Kluwer/Springer, Dordrecht (2004).
49. D. Bockelée-Morvan, D. C. Lis, J. E. Wink, D. Depois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. J. Benford, N. Biver, P. Colom, J. K. Davies, E. Gérard, B. Germain, M. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T. G. Phillips and H. Rauer: New Molecules Found in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *Astron. Astrophys.* **353**, 1101 (2000).
50. R. Saladino, C. Crestini, F. Ciciriello, G. Costanzo, E. Di Mauro: Formamide Chemistry and the Origin of Informational Polymers, *Chem. Biodivers.* **4**, 694 (2007).

51. E.K. Damon, R.G. Tomlinson: Observation of Ionization of Gases by a Ruby Laser, *Applied Optics* **2**, 546 (1963).
52. R.W. Minck: Optical Frequency Electrical Discharge in Gases, *J. of Appl. Phys.* **35**, 252 (1964).
53. L.J.Radziemski, D.A.Cremers: *Laser-Induced Plasmas and Application*, Marcel Dekker Inc., New York (1989).
54. (a) D. Babánková: *Využití velkých laserových jisker pro laboratorní simulace chemických účinků dějů o vysoké hustotě energie v planetárních atmosférách*. Disertační práce, PřF UK, Praha 2005. (b) D. Babánková, S. Civiš, L. Juha: Chemical Consequences of Laser-induced Breakdown in Molecular Gases, *Prog. Quant. Electron.* **30**, 75 (2006).
55. Y. Langsam, A. M. Ronn: The Kinetics and Mechanism of Dissociation of Metal Carbonyls in High Infrared Laser Fields, *Chem. Phys.* **54**, 277 (1981).
56. C. P. McKay, W. J.Borucki: Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks, *Science* **276**, 390 (1997).
57. L. Juha: Podílelo se měkké rentgenové záření na chemické evoluci?, *Čs. čas. fyz.* **49**, 259 (1999).
58. 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).
59. A.H. Adelman: Laser-Induced Breakdown of Organic Vapors, *J. Chem. Phys.* **45**, 3152 (1966).
60. A. H. Schwebel, A.M. Ronn: Spectroscopy of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Gas Mixtures, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 178 (1983).
61. H. Kojima , K.Naito: High-Temperature Pyrolysis by Laser Gas Breakdown, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 396 (1981).
62. 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).
63. S. J.Desch, W. J. Borucki, C. T.Russell, A. Bar-Num: Progress in Planetary Lightning, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 955 (2002).

64. 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).
65. 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).
66. URL: <<http://www.pals.cas.cz>> [cit. 15.8.2010].
67. L. Juha: *Studium možností využití pulsního jodového fotodisociačního laseru ve fotochemii, fotofyzikální chemii a plazmochemii*, Práce SVOČ, FJFI ČVUT, Praha 1987.
68. J. Dostál, H. Turčičová, B. Králikova, L. Král, J. Huynh: Iodine Photodissociation Laser SOFIA with MOPO-HF as a Solid-state Oscillator, *Appl Phys B* **97**, 687 (2009).
69. P. Španěl, D. Smith: An Investigation of the Reactions of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>+</sup> with NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and HNO<sub>2</sub> in Support of Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 646 (2000).
70. D. Smith, P. Španěl, D. Dabill, J. Rocker, B. Rajan: On-line Analysis of Diesel Engine Exhaust Gases by Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 2830 (2004).
71. K. Sovová, M. Ferus, I. Matulková, P. Španěl, K. Dryahina, O. Dvořák, S. Civiš: A Study of Thermal Decomposition and Combustion Products of Disposable Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Using High Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry and Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Molecular Phys.* **106**, 1205 (2008).
72. D. Smith, P. Španěl: Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for on-line Trace Gas Analysis, *Mass Spectrom. Reviews* **24**, 661 (2005).
73. K. Sovová: *Studium explozivních materiálů pomocí spektroskopických metod*, PřF UK, Praha 2009
74. P. Macháčková: *Využití vysoce energetických zdrojů záření pro simulaci dopadu mimozemského tělesa do atmosféry Země*, Bakalářská práce, PřF UK, Praha 2008.
75. URL: <<http://www.nist.org>> [cit. 15.8.2010].

76. R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley and sons Inc., New York (1963).

### 6.3 *Prezentace na konferencích*

- XII ISSOL Meeting and XV International Conference on the Origin of Life  
Florence, Itálie (2008)  
M. Kamas, J. Cihelka, I. Matulková, K. Sovová, P. Kubelík, M. Ferus, L. Juha, S. Civiš  
**Poster:** Optical Emission Spectroscopy of High-Power Laser-Induced Dielectric Breakdown in Molecular Gases and Their Mixtures: Investigating Early Stages of Plasma Chemical Action in Planetary Atmospheres
  
- 62. sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností  
Pardubice, Česká republika (2010)  
M. Kamas, D. Novotná, E. Tesařová, I. Matulková, H. Turčičová, J. Huynh, O. Novák, V. Shestivska, M. Polášek, J. Cihelka, S. Civiš, L. Juha  
**Poster:** Chemické projevy plazmatu vytvořeného na povrchu molekulárních ledů pulzním výkonovým laserem