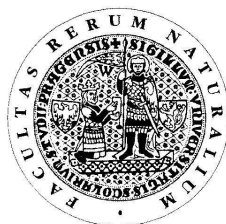

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Zuzana Flenerová

EXPERIMENTÁLNÍ VÝZKUM REAKCÍ IONTŮ CN^- , C_2N_3^- a
 C_3HN_2^- PROBÍHAJÍCÍCH V IONOSFÉŘE TITANU

Experimental Research on Reactions of Ions CN^- , C_2N_3^-
and C_3HN_2^- in Titan Ionosphere

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Ján Žabka, CSc.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantu P208/11/0446.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 22. května 2012

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli Mgr. Jánů Žabkovi, CSc., jeho kolegovi Mgr. Miroslavu Poláškovu, PhD. a svému konzultantovi RNDr. Radomíru Čabalovi, PhD. za pomoc a cenné rady při mé bakalářské práci, Dr. Christianu Alcarazovi za měření na synchrotronu Soleil a své kolegyni Michaele Bradyové za pomoc při měření experimentálních dat.

Klíčová slova

Ionosféra Titanu, negativní ionty, sonda Cassini-Huygens, tandemová hmotnostní spektrometrie

Předmětová hesla

Reakční mechanismy, synchrotronní záření, tandemová hmotnostní spektrometrie

OBSAH

1	ÚVOD	5
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1	Titan	6
2.2	Cassini-Huygens	8
2.2.1	Let sondy Cassini-Huygens	9
2.2.2	Popis objektu sondy Cassini-Huygens.....	10
2.3	Hmotnostní spektrometrie	13
2.3.1	Ionizace.....	13
2.3.2	Separace iontů.....	16
2.3.3	Detekce	19
2.4	Synchrotron Soleil.....	20
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
2.5	Chemikálie	23
3.2	Syntézy.....	23
3.2.1	Syntéza kyanoacetylenu.....	23
3.2.2	Syntéza kyanovodíku.....	26
3.2.3	Syntéza acetylenu	27
3.3	Přístroje.....	29
3.3.1	Quattro Premier XE (Waters).....	29
3.3.2	CERISES	30
3.4	Popis experimentu.....	31
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
4.1	Reakce CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálními plyny.....	32
4.2	Reakce a tlakové závislosti s HCN	37
4.3	Reakce O^+ s CD_4	39
4	ZÁVĚR	41
	REFERENCE	42

1 ÚVOD

Největší měsíc Saturnu Titan je zajímavý pro svou hustou atmosféru, která se podobá atmosféře zemské. Před Cassini-Huygens misí se již předpokládalo, že atmosféra Titanu je tvořena methanem díky naměřeným silným absorpčním čarám methanu z roku 1944 [1]. Sonda Huygens, která sestoupila na povrch měsíce 14. ledna 2005, tento předpoklad potvrdila.

Ukázalo se, že atmosféra Titanu je tvořena z více než 90 % dusíkem a z asi 2 % methanem. Methan je s dusíkem ve vyšších vrstvách ionizován a disociován slunečním UV zářením, rentgenovým zářením, proudem suprathermálních elektronů, protonů a O^+ iontů. Reaktivní ionty a radikály pak vytvářejí komplexnější struktury nitril-uhlovodíkových aerosolů v nižších vrstvách, které charakterizují vlastnosti atmosféry Titanu jako je její hustota a oranžové zabarvení. Očekávalo se velké množství pozitivních iontů přítomných v atmosféře (jak potvrdila data z hmotnostního spektrometru pro ionty a neutrály INMS), překvapivě však elektronový spektrometr ELS (jeden ze senzorů plazmového spektrometru CAPS sondy Cassini) naměřil v ionosféře Titanu (ve výšce asi 1000 km) i množství negativních iontů o hmotnosti přesahující 10 000 amu/q ($1 u = 1,000\,0042 \text{ amu}$ [2]). Toto zjištění vedlo k vytvoření nového chemického modelu měsíce Titanu a tedy i nového směru zkoumání chemických procesů na něm [3].

K pochopení vzniku tholinů je třeba znát mechanismus vzniku iontů a jejich klastrování. Z naměřených spekter přístroje CAPS-ELS byly identifikovány nejjednodušší záporné ionty CN^- , C_3N^- a C_5N^- , o nichž se předpokládá, že jsou první meziprodukty ve formování těžkých iontů a prekurzory vzniku aerosolů v nižších vrstvách atmosféry.

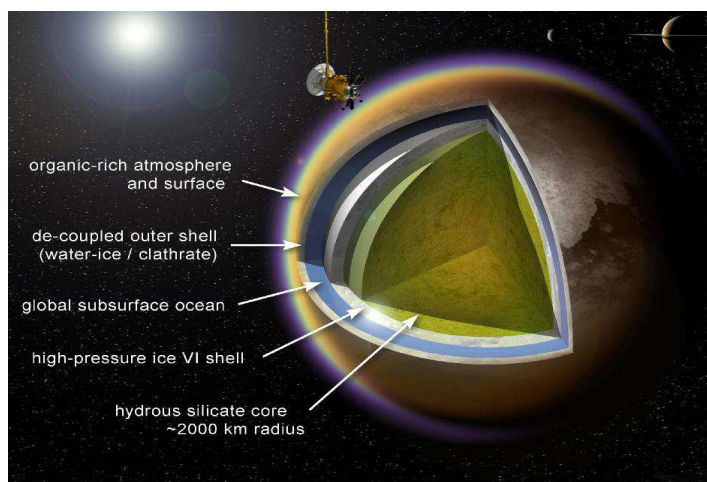
Cílem této práce bylo prozkoumání možného mechanismu tvorby vyšších nitril-uhlovodíkových záporných iontů, navrhnutým v práci [16], za použití metody tandemové hmotnostní spektroskopie. K našemu experimentu jsme použili tři ionty s alespoň jednou kyanidovou skupinou: CN^- , $C_2N_3^-$ a $C_3HN_2^-$, u kterých jsme předpokládali velkou reaktivitu s neutrálními plyny přítomnými v ionosféře Titanu: CH_3CN , CD_3CN , CH_3CH_2CN , HC_3N , C_2H_2 , CH_2CHCN a HCN .

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Titan

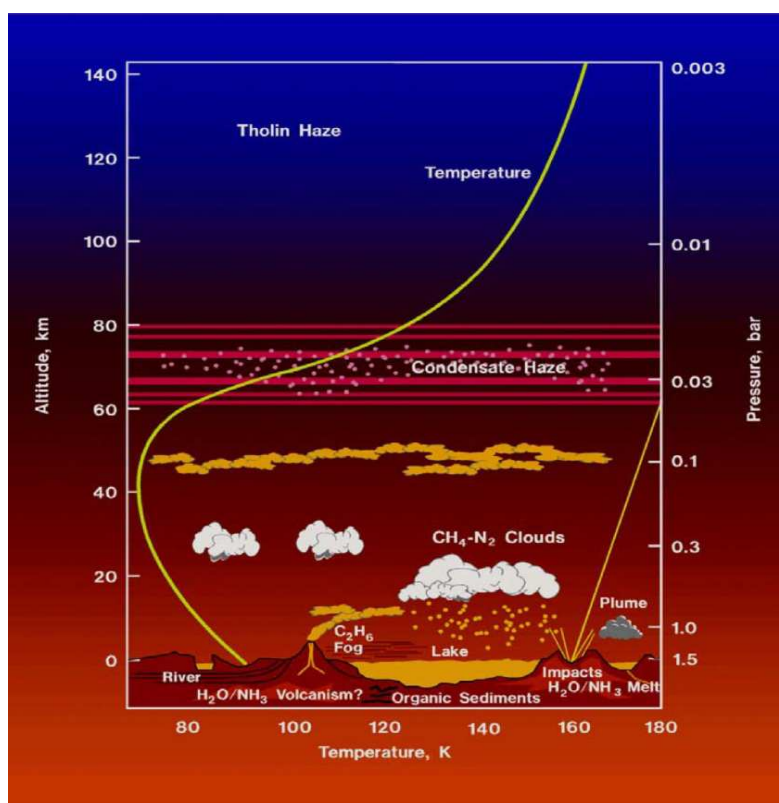
Titan je největší z 62 doposud známých měsíců Saturnu a zároveň je druhým největším měsícem v celé sluneční soustavě (první je měsíc Jupiterův Ganymedes). Měsíc byl objeven nizozemským astronomem Christiaanem Huygensem v roce 1655 [5]. Ten ho nejprve nazval jednoduše Saturni Luna (neboli Saturnův měsíc), později byl nazýván Staur II, Saturn IV a Saturn VI. Až v roce 1847 je Saturnův největší měsíc známý jako Titan díky anglickému matematikovi Johnovi Herschelovi [6].

Průměr Titanu činí 5 150 km, má poměrně malou hustotu (v průměru 1881 kg/m³, ovšem 1,5krát větší než na Zemi) a jeho atmosféra sahá až několik kilometrů od povrchu, který je rozdělený do několika vrstev [5]. Skládá se ze silikátového jádra a tvrdé ledové kůry. Povrch Titanu je tvořen řekami a jezery kapalných uhlovodíků a tvrdým vodním ledem. Předpokládá se, že pod povrchem je kapalná vrstva, kterou tvoří amoniak a voda. Amoniak ve vodě způsobuje, že voda zůstává kapalná i při teplotě 176K (−94 °C) [7]. Tento předpoklad byl vytvořen na základě radarového měření sondy Cassini. Radar dokázal proniknout přes atmosféru a ukázat tak přesné obrázky povrchu Titanu, které se srovnaly s pozdějším pozorováním povrchu sondou Cassini. Zjistilo se, že určitá místa, jako kaňony, jezera či hory, se posunuly až o 19 km. Jediným vysvětlením je pohyb kůry Titanu a tedy existence podpovrchového oceánu [8]. Na Titanu jsou též prokázány geologické a meteorologické procesy jako vulkanická činnost, déšť, bouřky, apod [9].



Obrázek 1 Rozvrstvení měsíce Titanu [5]

Atmosféra Titanu je vyjímečná tím, že jako jediná (kromě Země) ve sluneční soustavě je tvořena z více než 90 % dusíkem. Konkrétně ve stratosféře se nachází asi 95 % dusíku a asi 5 % methanu (v malém množství je přítomen i vodík, asi 0,1 – 0,2 %) [9]. Množství methanu se snižující se výškou roste, ve výšce 32 km je obsažen z 1,4 % a v 8 km od povrchu se ustálí na hodnotu 4,9 % (dusík je v této výšce kolem 95 %) [10]. V atmosféře se v menší míře nachází spousta jiných látek, jako acetylen, propan, kyanoacetylen, oxid uhličitý, kyanovodík, argon, helium a jiné. V roce 2007 se zjistilo, že ionosféra Titanu obsahuje negativní ionty, které mají obrovskou hmotu. Tyto ionty pak pravděpodobně padají do nižších vrstev a způsobují oranžové zbarvení Titanu. Nazývají se tholiny. Reakční mechanismus a vznik tholinů se stále zkoumá. Je známo, že methan ve vyšších vrstvách je spolu s dusíkem ionizován a disociován slunečním ionizujícím zářením nebo urychlenými elektrony z magnetosféry Saturnu. Vznikají tak reaktivní ionty a radikály, které se formují do větších se molekul a klastrů. Dosahují hmotnosti až 10 000 amu/q a více [3].



Obrázek 2 Atmosféra Titanu [32]

2.2 Cassini-Huygens

Cassini-Huygens mise vznikla na základě spolupráce NASA (Pasadena a Washington, USA), ESA (Paříž, Francie) a ASI (Agenzia Spaziale Italiana; Řím, Itálie) [11]. Tyto kosmické agentury vytvořily sondu nazvanou podle italsko-francouzského astronoma G. D. Cassiniho. Skládá se ze dvou důležitých částí : z mateřské (družicové) sondy Cassini a z atmosférické sondy Huygens [12].



Obrázek 3 Sonda Cassini-Huygens [33]

Tato sonda byla od prvopočátku určena k vyřešení mnoha otázek týkajících se Saturnu a jeho měsíců, jako například [11]:

- Jaký je původ Saturnových měsíců a odkud pochází jejich zbarvení?
- Jaký je zdroj tepla Saturnu, který produkuje o 87 % více energie než planeta absorbuje ze slunečního záření?
- Existuje více měsíců?
- Které chemické reakce převládají v atmosféře Titanu?
- Jaký je zdroj methanu na Titanu?
- Vyskytují se na Titanu jiné organické sloučeniny, ze kterých by za určitých okolností mohl vzniknout život?

Signály vysílané ze sondy Cassini zachytává středisko NASA v Pasadeně [8].

2.2.1 Let sondy Cassini-Huygens [11]

Sonda byla vyslána do vesmíru 15. října 1997. Jelikož váží více jak 5 600 kg, muselo být použito několik gravitačních manévru, aby se dostala na oběžnou dráhu Saturnu. Při gravitačním manévru získá planetární sonda (prolétající gravitačním polem planety) jiný směr a vyšší nebo nižší rychlost. V případě průletu příčně před planetou se rychlost sondy sníží, v opačném případě při průletu sondy příčně za planetou se rychlost sondy zvýší. Tyto manévry se využívají hlavně při návštěvě planetárních sond k vzdálenějším planetám Sluneční soustavy či návštěvě planet vně Sluneční soustavy. Předtím musí být známy přesné konstelace vesmírných těles ležících na trajektorii sondy a vypuštění sondy musí být přesně načasované. První dva manévry sondy Cassini byly učiněny pomocí gravitačního pole planety Venuše (26. dubna 1998 a 24. června 1999), další pomocí gravitačního pole Země (18. srpna 1999) a poslední pomocí Jupiteru (30. prosince 2000), aby konečně v červnu 2004 dosáhla Saturnu.



Obrázek 4 Trajektorie sondy Cassini-Huygens s vyznačenými gravitační manévry („flyby“) [10]

Atmosférická sonda Huygens se oddělila od mateřské 25. prosince 2004, prošla 14. ledna 2005 atmosférou měsíce Titanu a poté přistála na jeho povrchu. Během sestupu atmosférou a ještě 2 hodiny po přistání sonda Huygens vysílala informace a naměřená data k sondě Cassini, která tyto data vysílala k Zemi. Po asi 4 hodinách po přistání se dostala sonda Cassini do zákrytu a zrušilo se spojení mezi oběma sondami. Družice Cassini se udržuje na oběžné dráze Saturnu, původně měla oběhnout Saturn 75krát a jako zdroj energie měla použít mnoho gravitačních manévru ledových měsíců Saturnu (z toho 44 manévru pomocí Titanu). Konec mise byl plánovaný na 30. června 2008, sonda Cassini však stále posílá data o Saturnových měsících k Zemi.

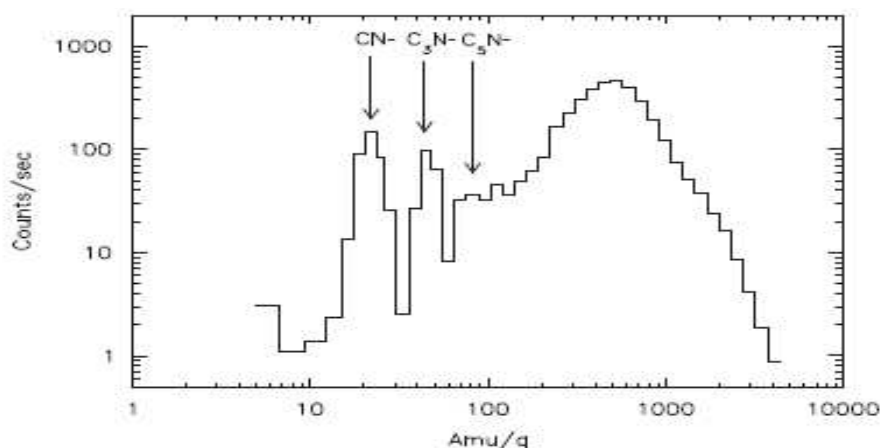
2.2.2 Popis objektu sondy Cassini-Huygens

Družicová část vysoká 6,8 m je vybavena parabolickou anténou o průměru 3 m s výklopným ramenem, který nese 3 radioizotopové termoelektrické generátory RTG. Pohonný systém tvoří dva korekční motory na monomethylhydrazin a NO_2 a 16 korekčních motorů RCS (Reaction Control Subsystem) na hydrazin, které slouží také pro změnu polohy. Navigační a stabilizační systém využívá dvě solární čidla a dvě hvězdná čidla a inerciální plošiny. Pro řízení letu a vědeckých přístrojů slouží dva řídicí počítače a dva záznamníky dat o kapacitě $2 \times 1,8$ Gbit [12].

Atmosférická sonda Huygens má tvar kužele a její přístroje jsou kryty ochranným hliníkovým pláštěm. Systémy této části sondy fungují až po odpojení se od družicové části. Přistání Huygens na povrch Titanu zajišťuje padákový systém [13].

Družicová sonda Cassini obsahuje 12 vědeckých přístrojů [14]:

- Kombinovaný infračervený spektrometr CIRS (Composite Infrared Spectrometer) – měří IR energii z povrchu Saturnu a jeho měsíců ke zkoumání jejich teploty a struktury
- Kamerový systém ISS (Imaging Science Subsystem) – vytváří obrázky ve VIS oblasti a oblastech blízkých UV a IR
- Ultrafialový zobrazující spektrograf UVIS (Ultraviolet Imaging Spectrograph) – měří UV energii z atmosfér a prstenců ke studiu jejich strukturních, chemických a kompozičních vlastností
- Mapující spektrograf pro VIS a IR oblast VIMS (Visible and Infrared Mapping Spectrometer) – měřením barev viditelného světla a reflektované nebo emitované IR energie identifikuje chemické sloučeniny na povrchu a v atmosféře Saturnu, jeho prstenců a měsíců
- Plazmový spektrometr CAPS (Cassini Plasma Spectrometer) – zkoumá plasmu (vysoce ionizovaný plyn) v magnetickém poli Saturnu a v jeho blízkosti



Obrázek 5 Hmotnostní spektrum naměřené přístrojem CAPS-ELS sondy Cassini (150 K, 10^{-4} Pa) v jednotkách amu/q [3]

- Analyzátor kosmického prachu CDA (Cosmic Dust Analyser) – zkoumá kusy ledu a prachu v blízkosti Saturnu a jeho měsíců
- Hmotnostní spektrometr pro ionty a neutrály INMS (Ion and Neutral Mass Spectrometer) – měří pozitivní ionty a neutrální částice a dává tak informace o složení a struktuře chemických sloučenin v atmosféře Titanu, magnetosféře Saturnu, jeho prstenců a ledových měsíců
- Magnetometr MAG (Dual-Technique Magnetometer) – studuje magnetické pole Saturnu a jeho interakce se solárním větrem (proud ionizovaných plynů ze Slunce), s prstenci Saturnu a jeho měsíci
- Magnetosférické zobrazovací zařízení MIMI (Magnetospheric Imaging Instrument) – vytváří obrazy magnetosféry Saturnu a měří sílu interakce magnetosféry se solárním větrem
- Soubor přístrojů pro studium vlastností plazmatu RPWS (Radio and Plasma Wave Spectrometer) – zkoumá radiové vlny (z interakce Saturnu se solárním větrem nebo přímo ze Saturnu), oblasti plazmatu, ionosféru, kosmický prach a distribuci meteoroidů v Saturnově systému
- Radiolokátor CR, RADAR (Cassini Radar) – měří, jak různé objekty odráží mikrovlny, čímž získá informaci o tvrdosti a vodivosti materiálu na Titanu a doba odražení signálu zpět k radaru dává informaci o povrchu Titanu a výšce či hloubce objektů (hory, kaňony, atd.)
- Radiový systém RSS (Radio Science Subsystem) – studuje atmosféru a gravitační pole Saturnu, jeho prstenců a měsíců měřením signálních změn radiových vln vyslaných družicí

Atmosférická sonda Huygens obsahuje 6 přístrojů [15]:

- Lapač aerosolu a pyrolytické zařízení ACP (Aerosol Collector and Pyrolyser) – sbírá, pyrolyzuje a převádí analyzované aerosoly do přístroje GC/MS pro další analýzy
- Sestupová kamera a spektrální radiometr DISR (Descent Imager/Spectral Radiometer) – vytváří snímky pod oblačností, měří spektra a teplotu částic v atmosféře a na povrchu Titanu
- Anemometr pro měření rychlosti větru DWE (Doppler Wind Experiment) – využívá radiových signálů pro zjištění atmosférického driftu
- Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem GC/MS (Gas Chromatography/Mass Specrometer) – identifikuje a kvantifikuje částice v atmosféře
- Zařízení pro výzkum atmosféry HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument) – měří fyzikální a elektrické vlastnosti atmosféry a zasílá záznamy zvuku z Titanu
- Soubor pro povrchový výzkum SSP (Surface-Science Package) – obsahuje senzory pro měření fyzikálních vlastností a složení povrchu, např: senzory pro měření teploty, hustoty, výšky, pohybu povrchu, index lomu, atd.

2.3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je fyzikálně chemická destruktivní metoda, která měří rozdílné poměry hmotnosti ku náboji nabitých částic a tím získává informaci o hmotě, struktuře a složení chemických sloučenin.

Této metody se využívá převážně pro stopovou analýzu a určení struktury organických látek. Další využití je určení izotopového poměru prvků ve vzorku a stopová kvantitativní a kvalitativní analýza komplexních matric (spojením s některými separačními metodami - GC/MS, LC/MS nebo IMS/MS) [17].

Všechny hmotnostní spektrometry mají stejné experimentální uspořádání :

- 1) Iontový zdroj – slouží ke generování nabitých částic
- 2) Hmotnostní analyzátor – umožňuje separovat vzniklé ionty dle jejich hmotnosti v čase nebo v prostoru
- 3) Detektor – poskytuje analogový signál, který je úměrný počtu dopadajících iontů

Hmotnostní spektrometry pracují v prostředí hlubokého vakua ($\approx 10^{-2} - 10^{-6}$ Pa), které zajišťují vakuové pumpy [18].

2.3.1 Ionizace

Ionizací se rozumí děj, při kterém je neutrální částici dodán elektron či více elektronů do elektronového obalu (získá záporný elektrický náboj – vznik aniontu) nebo je z něj elektron odtržen (získá kladný elektrický náboj – vznik kationtu).

K odtržení elektronu z elektronového obalu je potřeba dodat energii o velikosti rovné nebo vyšší než je hodnota ionizační energie [19]. Ionizační energie je minimální hodnota energie, kterou musí mít dopadající částice, aby došlo k odtržení elektronu z obalu a tedy ke vzniku kationtu.

Elektronová afinita je oproti tomu energie, která se uvolní dodáním elektronu do obalu určitého atomu prvku. Je definována jako záporná změna entalpie reakce vazby elektronu při teplotě absolutní nuly [19].

Rozlišujeme různé typy ionizačních technik, jejichž výběr závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech molekuly (např. skupenství, fragmentace molekuly) [17].

Dle fragmentace látky se rozlišují [17]:

- Měkké techniky – dodaná energie je nízká, tedy i fragmentace vzniklého iontu je málo pravděpodobná
- Tvrdé techniky – dodaná energie je vysoká a jejím přebytkem se vzniklý iont rozsáhle fragmentuje

Dle skupenství rozdělujeme ionizační techniky [20]:

- Ionizace elektronovým nárazem, elektronová ionizace EI (Electron Impact)
- Chemická ionizace CI (Chemical Ionisation)
- Chemická ionizace za atmosférického tlaku APCI (Atmospheric-Pressure Chemical Ionisation)
- Ionizace elektrickým polem FI (Field Ionisation)
- Ionizace desorpcí polem FD (Field Desorption)
- Ionizace ostřelováním vzorku rychlými atomy FAB (Fast Atom Bombardment)
- Ionizace rychlými ionty SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)
- Ionizace plasmovou desorpcí PD (Plasma Desorption)
- Desorpční fotoionizace MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation)
- Elektrosprej ESI (Electrospray Ionisation)
- Termosprej TI (Thermospray Ionisation)

Ionizace elektronovým nárazem EI:

Nejčastěji používanou technikou je elektronová ionizace, která je tvrdou technikou vhodnou pro plynné skupenství látek. Látka interaguje s proudem elektronů (směřují k anodě), jejichž zdrojem může být wolframové nebo rheniové žhavené vlákno. Vznikají radikál-ionty a díky vysoké energii elektronů (≈ 70 eV) také neutrální molekuly, ionty a samotné radikály (vzniklé fragmentací a přesmyky neutrálních a nabitých částí molekuly) [18]. Více prozkoumaná je metoda pozitivních iontů. Výsledkem jsou reprodukovatelná spektra s fragmentacemi poskytující informace o struktuře molekuly.

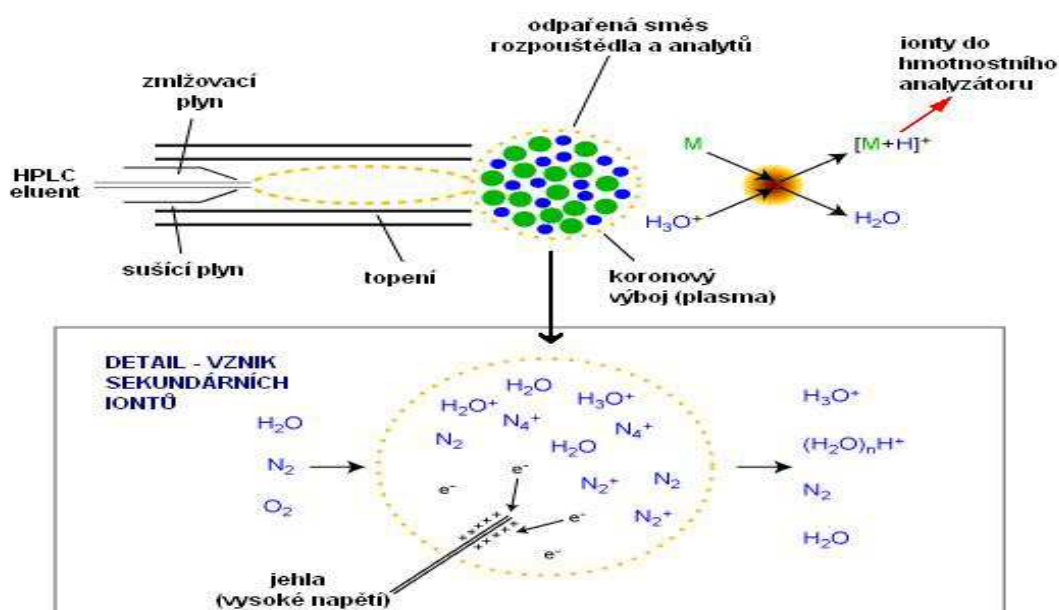
Chemická ionizace CI, chemická ionizace za atmosférického tlaku APCI:

Pokud je třeba omezit fragmentaci, je vhodné použít měkkou metodu pro plynné skupenství chemickou ionizací. Kapalina se vzorkem je ohřata na více jak 400 °C a rozprášena pomocí zmlžovacího plynu (dusík) [18]. Poté se dostane k elektrodě, která

způsobí koronový výboj a tím vytvoří ionty. Ionizace u této metody neprobíhá přímo, ale přes ionizační médium (ionizovaný reakční plyn). Reakčním plynem může být např. methan, propan, vodík, voda, amoniak, ad. [18]. Reakční plyn je ve velkém nadbytku ve zdroji (pod tlakem 50 - 150 Pa) a je ionizován proudem elektronů stejně jako u elektronové ionizace [17]. Vzniká reaktivní plasma, která ionizuje analyt přenosem protonu:



Vzniklé iony pak mají energii závislou na hodnotě ΔH . Protonizace proběhne pokud je reakce exotermní.

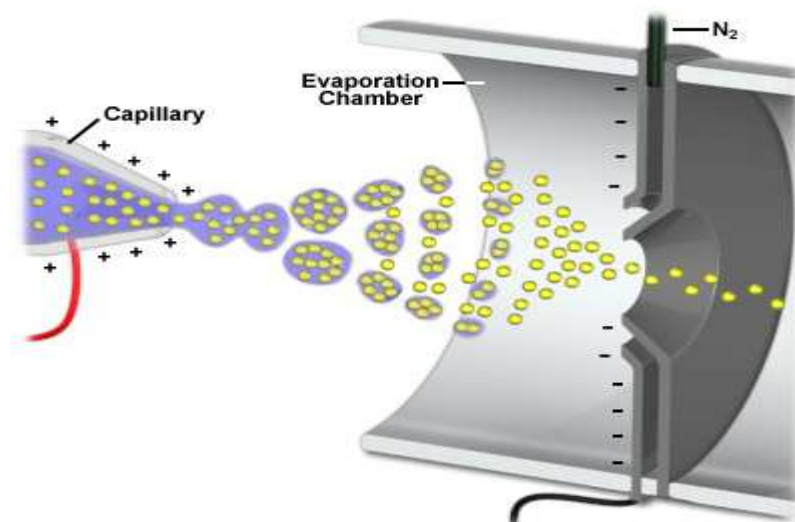


Obrázek 6 Princip tvorby iontů metodou chemické ionizace [18]

Chemickou ionizací získáme spektra poskytující informace převážně o hmotnosti molekul.

Sprejové ionizační techniky [17]:

Sprejové ionizační techniky jako **elektrosprej** a **termosprej** jsou měkké techniky používající se pro kapalnou fázi. Kapalina, ve které je vzorek rozpuštěn, je sprejována kapilárou, na které je vloženo vysoké napětí (kV). Postupnými coulombickými explozemi a rychlým odpařováním mikrokapiček vznikají kapénky s povrchovým nábojem. Tento náboj postačí k desopreci iontů do vakua.



Obrázek 7 Princip tvorby iontů metodou elektrospreje [34]

Metoda elektronové ionizace probíhá za sníženého tlaku stejně jako metody MALDI nebo FAB.

Oproti tomu APCI a sprejová ionizace probíhají za atmosférického tlaku.

2.3.2 Separace iontů

V hmotnostních analyzátoch probíhá separace iontů podle hodnot m/z případně podle kinetické energie.

- **Magnetický hmotnostní analyzátor [17]:**

Nejstarší a z hlediska rozlišení a citlivosti nejdokonalější hmotnostní analyzátor rozdělující ionty v prostoru dle hodnot m/z . Ionty prolétají mezi pólovými nastavci magnetu. V homogenním magnetickém poli mají ionty určitou kinetickou energii E_k odpovídající:

$$E_k = z \cdot V = \frac{1}{2}mv^2$$

z...náboj iontu

V...akcelerační napětí iontového zdroje

m...hmotnost iontu

v...rychlost iontu

a působí na ně radiální Lorentzova síla, která je v rovnováze se silou odstředivou:

$$B \cdot z \cdot v = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

B...magnetická indukce

r...poloměr dráhy iontu

Vyřešením rovnic získáme vztah pro hmotnostní analyzátor:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot V}$$

Větší zakřivení dráhy dojde u iontů s nižší hmotností. U hmotnějších iontů bude zakřivení nižší díky větší odstředivé síle.

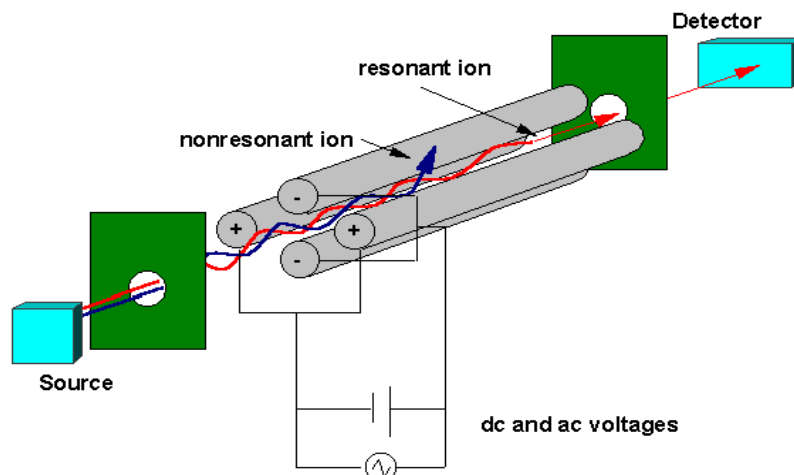
- **Kvadrupolový analyzátor:**

Nejčastější typ analyzátoru pro rychlé skenování (100 ms) [18]. Je velice rozšířený ve spojení s jinými moderními separačními metodami (GC/MS, HPLC/MS).

Kvadrupol se skládá ze čtyř stejných kovových tyčí většinou o kruhovém průřezu. Na dvě protilehlé tyče je vloženo kladné stejnosměrné napětí (U) a na zbývající dvě záporné stejnosměrné napětí. Na všechny tyče je také vloženo vysokofrekvenční střídavé napětí (s amplitudou V) [21]. Odvozením vztahů pro výpočet potenciálů vložených na tyče získáme Mathieuovu rovnici stability, ze které se vypočítá vztah pro U a pro V [18]:

$$U = a_U \cdot \frac{m}{z} \cdot \frac{w^2 \cdot r_0^2}{8e}; \quad a_U \dots \text{funkcí stejnosměrného napětí } U$$

$$V = q_V \cdot \frac{m}{z} \cdot \frac{w^2 \cdot r_0^2}{4e}; \quad q_V \dots \text{funkcí střídavého potenciálu } V$$



Obrázek 8 Schéma průchodu iontů kvadrupolovým hmotnostním analyzátozem

[35]

Ionty ze zdroje jsou přivedeny do středu osy kvadrupolu a začnou oscilovat. V daný časový okamžik a pro určitý poměr U/V jsou oscilace stabilní jen pro iont s určitou hodnotou m/z , který projde kvadrupolem k detektoru. Ostatní ionty jsou zachyceny na tyčích kvadrupolu. Iont o určitém poměru m/z lze vybrat změnou poměru A/Q (A závisí na stejnosměrném napětí U a Q závisí na amplitudě střídavého napětí V). Skenováním A/Q získáme celé hmotnostní spektrum [18].

- **Iontová past:**

Analyzátor se skládá ze vstupní a výstupní elektrody kruhového výřezu a z kruhové elektrody uprostřed. Ionty jsou pomocí elektrického pole zachyceny v iontové pasti (vložením vhodného poměru napětí na kruhovou a dvě koncové elektrody) a jsou nuceny obíhat kruhovou elektrodu po uzavřených kružnicích [21]. Se zvyšující se amplitudou RF napětí vloženého na elektrody začnou ionty o vyšší hodnotě m/z nestabilně oscilovat, dostanou se tak na nestabilní trajektorie a opouští iontovou past výstupním otvorem k detektoru [18]. Do pasti se v průběhu měření zavádí tlumící plyn (He, $p \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Pa), který tlumí oscilace ve směru osy z , čímž zvyšuje záchyt iontů [18].

- **Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací (FT-ICR):**

Technika s velmi vysokým rozlišením vhodná k tandemové hmotnostní spektrometrii. ICR cela je ohraničena záchytnými, excitačními a detekčními deskami a je umístěna do velmi silného magnetického pole. Ionty jsou zachyceny do pastí pomocí magnetického pole a elektrického napětí vkládaného na záchytné desky. V cele je tlak $10^{-8} - 10^{-9}$ Pa a teplota blízká absolutní nule (0 K). V magnetickém poli se iont začne pohybovat po kruhové dráze působením Lorentzovy síly [21].

Nejprve jsou ionty v pastí excitovány, čímž se dostanou na větší orbit a vytvářejí indukční proud, který je následně měřen na detekčních deskách. Signál je převeden Fourierovou transformací na hmotnostní spektrum. Frekvence rotace jsou úměrné hodnotě m/z [18]:

$$\frac{m}{z} = \frac{eB}{2\pi f}$$

Další analyzátory:

- **Průletový analyzátor (TOF) [18]:**

Ionty jsou urychleny vysokonapěťovým pulzem a dostanou se do oblasti bez elektrického pole. Ionty s různou hodnotou m/z mají různou rychlost. Těžší ionty potřebují na průlet delší čas než ionty lehčí. Měří se doba, za kterou ionty překonají určitou dráhu.

- **Orbitrap (Elektrostatická orbitální iontová past) [22]:**

Iontová past složená ze soudkové vnější elektrody a vřetenovité vnitřní, podél a kolem níž oscilují ionty s frekvencí nepřímo úměrnou druhé odmocnině poměru m/z . Pohybem iontu se indukuje proud, který se měří. Hmotnostní spektrum se získá po Fourierově transformaci naměřeného signálu.

2.3.3 Detekce

Detektory se dělí na:

- Detektory pro přímá měření – měří elektrický proud vznikající přímým dopadem stanovovaných nabitých částic [17]

- Násobičové detektory – měří znásobené elektrony vznikající dopadem iontů na dynodu, existují násobiče elektronů s diskretním dynodovým polem (elektricky propojené dynody, např: elektronový násobič), Faradayův detektor (válcovitá dynoda), násobiče elektronů s kontinuální dynodou (zakřivená trubice z vnitřní strany pokryta vrstvou BeO nebo GaP, např: channeltron) nebo scintilační fotonásobičové detektory (scintilační krystal uvolňující fotony po dopadu iontů) [18].

2.4 Synchrotron Soleil

Synchrotron je kruhový urychlovač, v němž se částice pohybují po kruhové dráze. Dříve byl synchrotron používán k urychlení elektronů a byl kombinací betatronu a cyklotronu. Betatron sloužil pro urychlení elektronů v řádech MeV a poté byly elektrony více urychleny vysokofrekvenčním napětím (princip cyklotronu). Dnes má synchrotron lineární předurychlení [23].

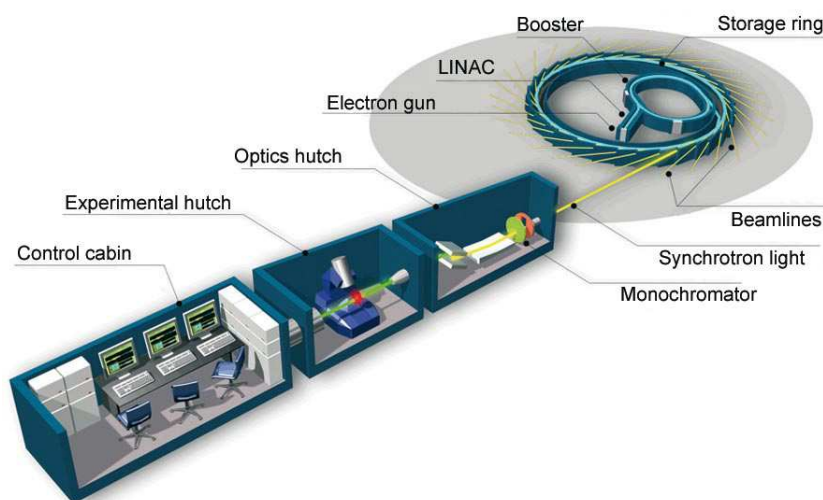


Obrázek 9 Letecký pohled na synchrotron Soleil v Orsay ve Francii [24]

Soleil je optimálním zdrojem světelné (fotonové) energie (SOLEIL je akronymem pro Optimized Source of LURE Intermediary Energy Light; LURE = The Laboratory for Electromagnetic Beam Use). Je to vědecké zařízení v Plateau de Saclay v Orsay (Francie), které urychluje částice (elektrony), čímž vytváří silné elektromagnetické synchrotronní záření. Synchrotronní záření má velký rozsah vlnových délek (od IR oblasti ~ 1 eV až do oblasti záření X ~ 50 MeV) a dokonce může mít jen jednu určitou vlnovou délku a požadovanou polarizaci (lineární, cirkulární, atd.). Tohoto záření se využívá pro zkoumání různých typů matric ve fundamentálním i aplikovaném výzkumu [24].

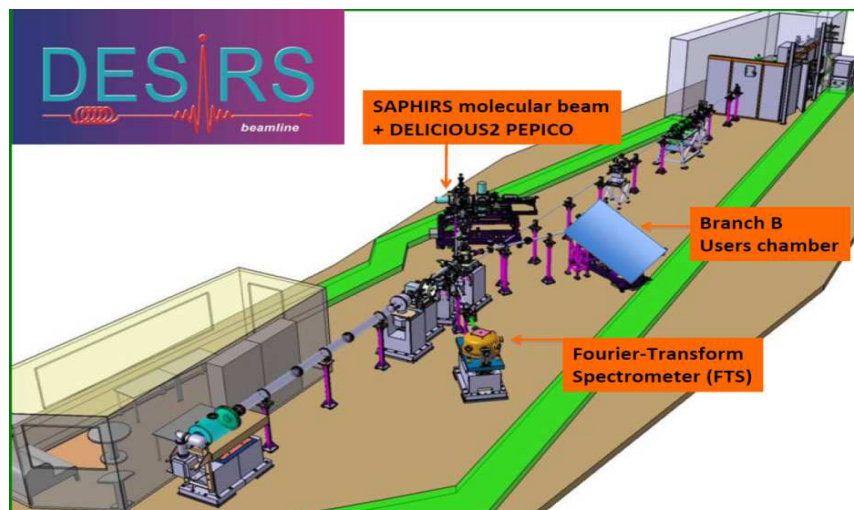
Elektrony jsou nejprve urychleny v 16 m dlouhém lineárním urychlovači (Linac), kde dosáhnou rychlosti blízké rychlosti světla (100 MeV). Ve druhé části (Booster) jsou elektrony urychleny na energii 2,75 GeV a v tomto okamžiku jsou dále injektovány do velkého kruhu (Storage Ring) o průměru 113 m, kde setrvávají v pohybu po dobu několika hodin [24].

Ve velkém kruhu je dráha elektronů regulována pomocí magnetů (zakřivující magnety: dipóly, kvadrupoly, sextupoly a korektory, střídavé magnety). Magnetické pole působí na částice Lorentzovou silou a změni její dráhu. Při změně dráhy pak částice ztrácí energii ve formě svazku paprsků synchrotronního záření. Záření je vybráno a nasměrováno pomocí optických systémů a vedeno do experimentálních stanišť (laboratoří), nazývaných fotonové linky (Beamlines). Laboratoře jsou vybaveny pro přípravu a analýzu vzorků a pro další práci s výsledky naměřených dat [24].



Obrázek 10 Schéma synchrotronu Soleil a jedné z mnoha fotonových linek [24]

V našem experimentu jsme pracovali na fotonové lince DESIRS (obr. 11). Tato fotonová linka produkuje fotony v energetickém rozmezí 5 – 40 eV s možností různých druhů polarizace světla [25].



Obrázek 11 Fotonová linka Desirs [25]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.5 Chemikálie

- Malononitril $C_3HN_2^-$ (Sigma-Aldrich): zásobní roztok malononitrilu (10^{-2} mol/l), ředěný na koncentraci 10^{-3} mol/l (v poměru 1 : 9)
- Dikyanamid $C_2N_3^-$ (Sigma-Aldrich): zásobní roztok dikyanamidu (10^{-2} mol/l), ředěný na koncentraci 10^{-3} mol/l (v poměru 1 : 9)
- Acetonitril
- Neutrální plyny: acetonitril CH_3CN , deuterovaný acetonitril CD_3CN , propionitril CH_3CH_2CN , kyanoacetylen HC_3N , acetylen C_2H_2 , akrylonitril CH_2CHCN a kyanovodík HCN

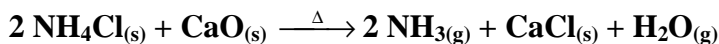
3.2 Syntézy

Většinu sloučenin lze objednat od firmy Sigma-Aldrich spol. s.r.o, některé sloučeniny jsme ale museli sami syntetizovat (HC_3N , C_2H_2 a HCN):

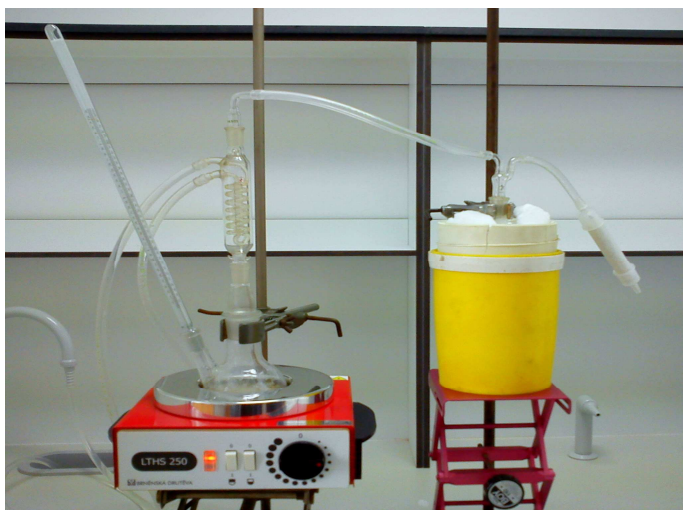
3.2.1 Syntéza kyanoacetylenu [26]

Syntéza kyanoacetylenu HC_3N se provádí modifikovaným Miller-Lemmonovým procesem ve skleněné baňce ve vakuu (cca 1 – 0,2 kPa) získaném pomocí membránové pumpy. Syntéza se provádí v několika krocích:

- a) Příprava čistého amoniaku z chloridu amonného a oxidu vápenatého (obr. 12a):

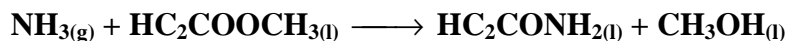


V baňce jsme smíchali pevný chlorid amonný NH_4Cl a oxid vápenatý CaO a směs jsme zahřáli v topném hnízdě na teplotu cca 250 °C. Vzniklé páry amoniaku kondenzují v druhé baňce, která je ponořena do kapalného dusíku (–196 °C).

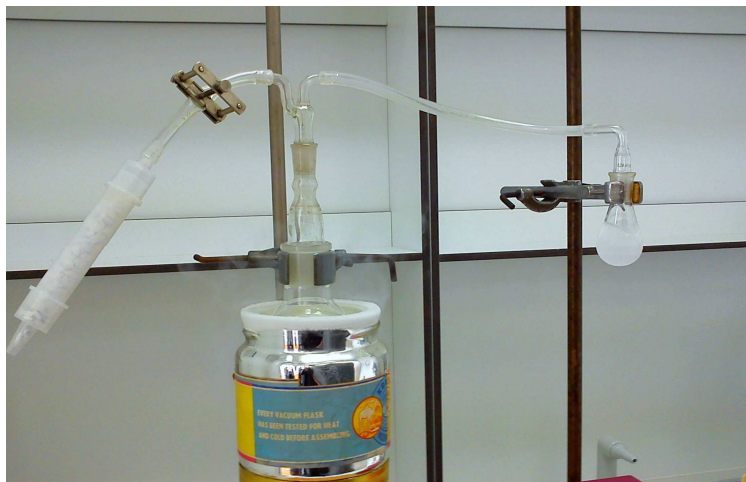


Obrázek 12a Fotografie aparatury pro první krok syntézy kyanoacetyleny, příprava amoniaku

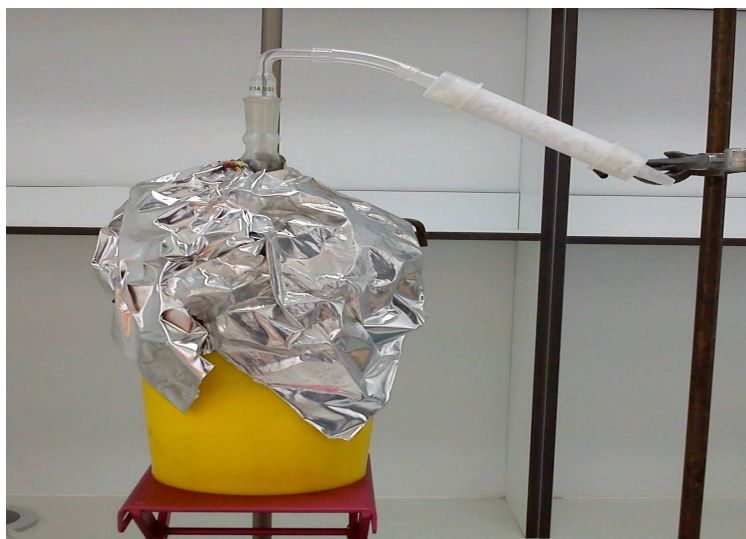
b) Tvorba amidu z methyl propiolátu a amoniaku:



Místo baňky, která sloužila k přípravě amoniaku, dáme jinou baňku obsahující methyl ester propiolové kyseliny a ponoříme ji do kapalného dusíku. Aparaturu uzavřeme pomocí hadicové svorky a amoniak, který jsme nechali pomalu ohřát, předestilujeme do baňky s esterem (obr. 12b). Reakce je rychlá a exotermická při pokojové teplotě. Proto jsme ji realizovali za teploty suchého ledu (cca $-78,5$ °C), abychom měli oba reaktanty v kapalně fázi (obr. 12c). Reakční směs v baňce jsme při této teplotě udržovali po dobu 10 hodin. Poté jsme suchý led odstranili, baňku vyčerpali, čímž jsme odstranili zbytkové reaktanty a methanol, a zároveň v baňce vykrytalizovali amid. Výtěžek byl přibližně 80 %.

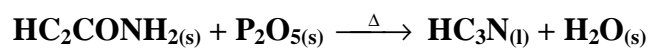


Obrázek 12b Fotografie aparatury pro druhý krok syntézy kyanoacetyleny, nadestilování amoniaku na methyl propiolát



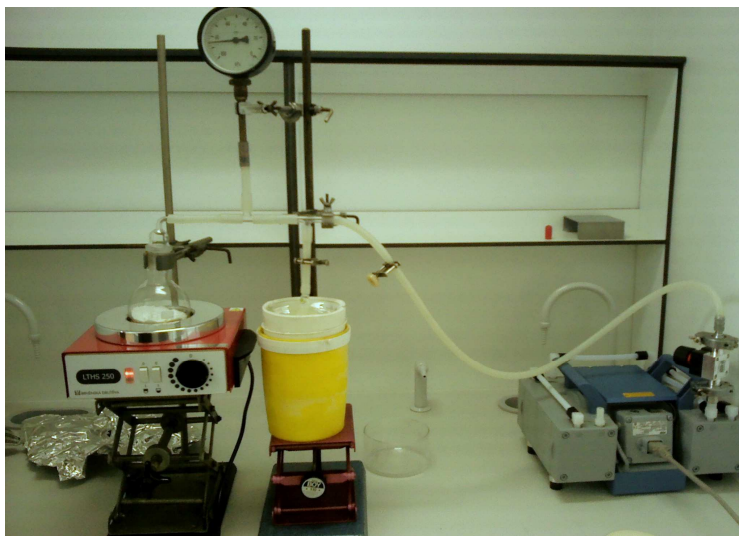
Obrázek 12c Fotografie aparatury druhého kroku syntézy kyanoacetyleny, realizace reakce za teploty suchého ledu ($-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

c) Dehydratace propiolamidu pomocí oxidu fosforečného:



Amid jsme rozetřeli s čistým pískem, nasypali do baňky, převrstvili tenkou vrstvou písku a vrstvou oxidu fosforečného P_2O_5 . Baňku jsme připojili na vakuovou aparaturu (obr. 12d) a vyčerpali. Baňku s reakční směsí jsme začali pomalu zahřívat. Amid začal při zvýšené teplotě sublimovat a při kontaktu s P_2O_5 došlo ke vzniku kyanoacetyleny, který byl kondenzován v druhé baňce

chlazené kapalným dusíkem. Tlak uvnitř aparatury byl průběžně kontrolován pomocí připojeného manometru, aby nedošlo k explozi.



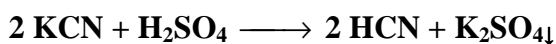
Obrázek 12d Fotografie aparatury třetího kroku syntézy kyanoacetyleny, dehydratace a převedení kyanoacetyleny do baňky chlazené kapalným dusíkem

Vzniklý kyanoacetylen jsme ve vakuové aparatuře přesublimovali do skleněné vzorkovnice na plyny, opatřené teflonovým vakuovým kohoutem.

Kyanoacetylen je při pokojové teplotě kapalný ($T_{\text{var}} = 42,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{fus}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a tlak par při $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ je 131 kPa. Musí být uchováván při teplotě $-22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aby nedošlo k jeho polymerizaci.

3.2.2 Syntéza kyanovodíku

K 3 ml kyseliny sírové H_2SO_4 (96 %) v baňce jsme nechali přikapávat roztok kyanidu draselného KCN (6 g KCN rozpuštěných v 40 ml destilované vody) za stálého míchání a zahřívání (na vodní lázni). Vznikající plyn jsme jímali přes sušidlo do baňky, kterou jsme chladili suchým ledem. Konec aparatury byl zakončen sušidlem. Po přidání veškerého roztoku kyanidu draselného jsme museli přidat ještě nadbytek kyseliny sírové. Reakce probíhala dle rovnice:



Nakonec jsme vzniklý kyanovodík převedli ze skleněné baňky do nerezové tlakové

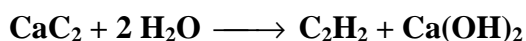
láhve o objemu 400 ml (láhev jsem vymrazili kapalným dusíkem a baňku naopak zahřáli). Tímto postupem a z výše určeného množství jsme získali asi 2 l kyanovodíku (při tlaku 10^5 Pa).



Obrázek 13 Fotografie aparatury pro syntézu kyanovodíku

3.2.3 Syntéza acetylenu

K asi 65 g karbidu vápenatého CaC_2 jsme začali do baňky přikapávat destilovanou vodu:



Vznikající plyn, acetylen C_2H_2 , jsme nechávali probublávat v koncentrované kyselině sírové H_2SO_4 a poté proudil přes pevný hydroxid draselný KOH pro odstranění případných nečistot. Dále plyn postupoval do skleněné vzorkovnice na plyny, která je opatřena teflonovými ventily na každém konci. Na konci aparatury bylo sušidlo (pevný síran vápenatý CaSO_4) pro zabránění vstupu vodních par ze vduchu. Plyn byl vyvíjen kontinuálně a po době, kdy acetylen vytěsnil veškerý vzduch ze vzorkovnice, byly oba dva kohouty uzavřeny.



Obrázek 14 Fotografie aparatury pro syntézu acetylenu

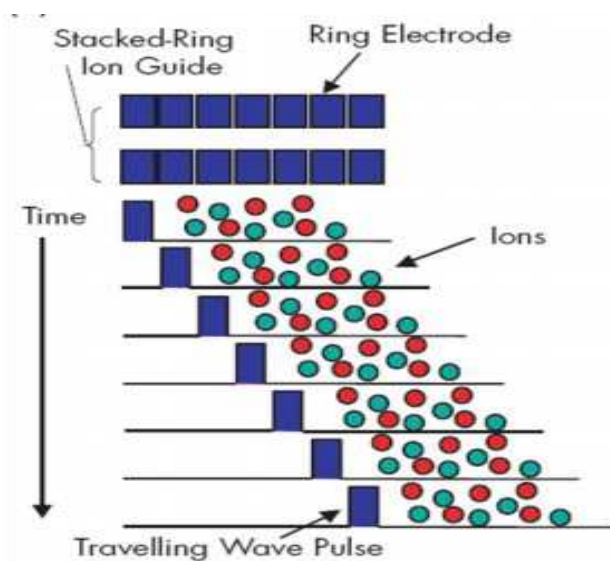
Následně byla provedena kontrola čistoty syntetizovaného acetylenu pomocí EI-MS. Čistota byla vyšší než 99 %.

3.3 Přístroje

Pro měření experimentálních dat jsme použili metodu tandemové hmotnostní spektrometrie, která se liší od normální počtem hmotnostních analyzátorů (tandemová obsahuje dva analyzátory mezi nimiž je kolizní cela, někdy se značí QqQ) [18]. Pro experimenty s reakcemi CN^- iontů s neutrálními molekulami jsme použili přístroj:

3.3.1 Quattro Premier XE (Waters)

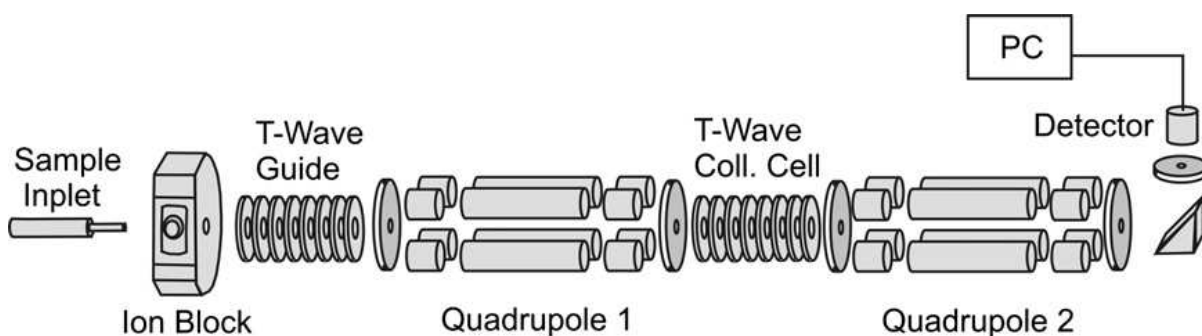
Přístroj Quattro Premier XE je tandemový (MS/MS) kvadrupolový hmotnostní spektrometr, který je vybaven kolizní celou „T-wave“ (traveling wave) [27]. „T-wave“ cela je složena ze systému optických čoček (elektrod), které pomocí RF napěťových pulzů urychlují prolétající ionty a slouží tak k přesnější manipulaci iontů v přístroji a jeho lepší citlivosti [28].



Obrázek 15 Princip urychlení iontů pomocí „T-wave“ napěťových pulzů [36]

Vzorek je nejprve dopraven hamiltonovou stříkačkou do stroje. Ionty jsou vytvořeny ve zdroji za atmosférického tlaku (metodou APCI nebo ESI) a jsou vedeny skrz vzorkovací kónu do iontové optiky nazývané „traveling wave ion guide“, kde se vzniklé ionty urychlí principem „T-wave“. V této části přístroje je tlak systému asi 0,1 Pa. Z něho se urychlené ionty dostanou do prvního kvadrupolu, kde jsou filtrovány dle poměru m/z za tlaku 10^{-4} Pa. Vybrané ionty pak projdou „T-wave“ kolizní celou, kde interagují s neutrálním plynem nebo se vzácným plynem (CID – collision induced

dissociation), fragmentují se nebo podléhají chemickým reakcím. Tlak v cele se pohybuje mezi $1 - 10^{-4}$ Pa. Produkty a původní ionty jsou analyzovány druhým kvadrupolem [27].



Obrázek 16 Schéma tandemového kvadrupolového hmotnostního spektrometru [37]

Pro další experimenty s kationty v synchrotronu Soleil jsme použili přístroj zkonstruovaný francouzskými kolegy z univerzity Paris-Sud v Orsay:

3.3.2 CERISES

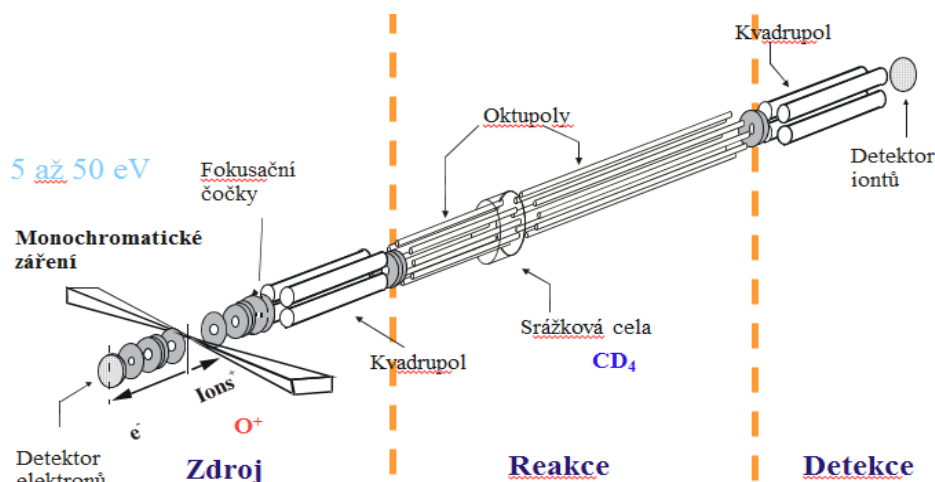
Přístroj CERISES je tandemový spektrometr tvořený dvěma oktupoly, které jsou umístěny mezi dvěma kvadrupoly v pořadí $Q_1-O_1-O_2-Q_2$ (Q je označení pro kvadrupoly a O pro oktupoly). Oktupoly slouží k odstranění nežádoucích optických vad (aberací) u spektrometrů s kvadrupolovým systémem. Takové pořadí umožňuje zkoumání unimolekulární i bimolekulární reakce hmotnostně vybraných iontů.

Ve zdroji jsou ionty (kationty O^+) produkovány fotoionizací O_2 pomocí synchrotronního záření (viz 2.4). Poté jsou ionty převedeny ze zdroje elektrickým polem o velikosti 1 V/cm a jsou injektovány mezi elektrody do prvního kvadrupolu Q_1 (kterým byly vybrány ionty O^+). Na konci kvadrupolu jsou ionty přeměřovány fokusačními čočkami do oktupolu O_1 a z něho se pak dostanou do reakční cely o délce 4 cm. Reagující ionty produkováné ve zdroji dosáhnou reakční cely za 40 ms. Ve srážkové (reakční) cele, která je naplněná neutrálním srážkovým plynem (CD_4), probíhají reakce iontů při pokojové teplotě [29].

Měření tlaku v cele se provádí kapacitním manometrem Baratron, tlak je nastaven na hodnotu asi 10^{-2} Pa, který zajišťuje jednokolizní podmínky.

Kinetická energie reagujících iontů je určena rozdílem potenciálu mezi reakční celou a iontovým zdrojem v rozmezí 0,4 – 40 eV. Reaktanty a produkty jsou převedeny z cely

oktupolem O_2 do kvadrupolu Q_2 , kde jsou analyzovány a nakonec jsou detekovány ve vícekanálovém detektoru.



Obrázek 17 Schéma přístroje CERISES [38]

3.4 Popis experimentu

- Pro pokusy na přístroji Quattro Premier XE jsme vybrali tři ionty obsahující CN^- skupiny (CN^- , $C_2N_3^-$ a $C_3HN_2^-$).

Kyanidový iont CN^- jsme získali nalitím acetonitrilu do nádoby a ta se vložila přímo do zdroje APCI (viz 2.3.1). Ionty malononitrilu a dikyanamidu jsme získali přípravou jejich vodných roztoků ($c \approx 10^{-3}$ mol/l), které se do přístroje dostaly hamiltonovou stříkačkou o průtoku 10 μ l/min. Pro tyto ionty jsme použili zdroj ESI.

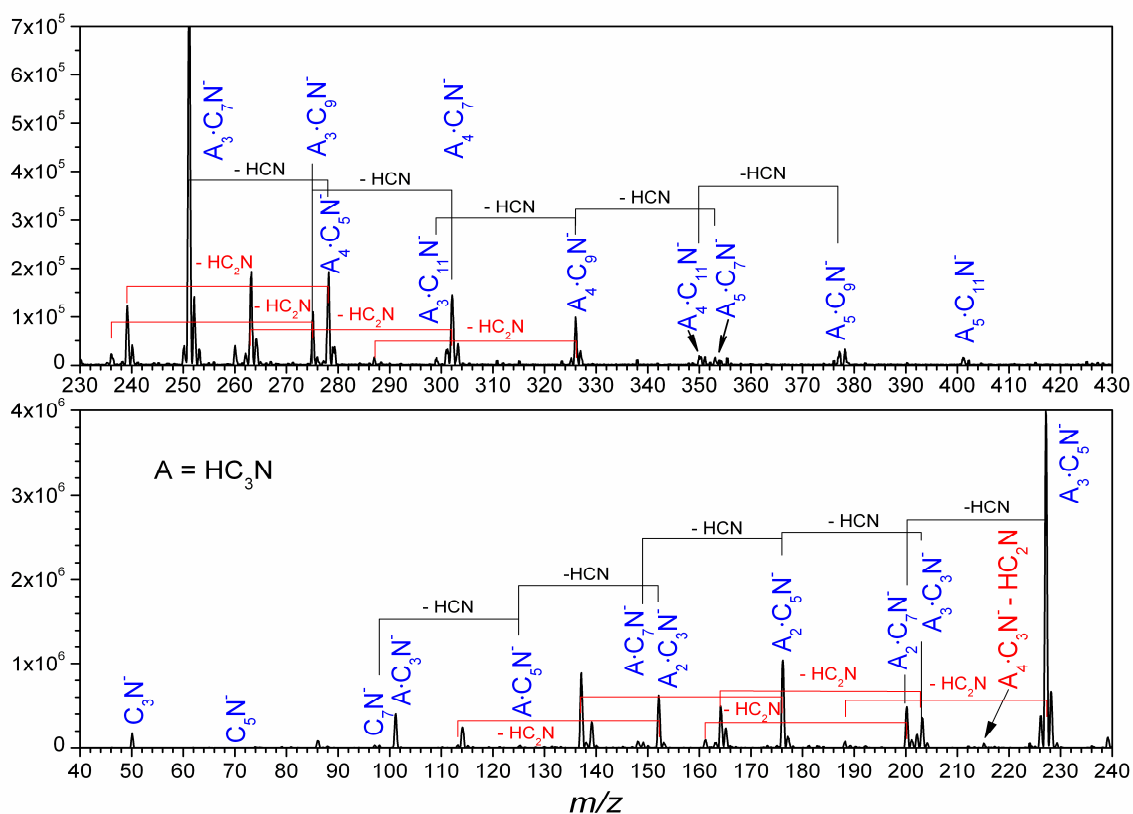
Každý z iontů jsme nechali reagovat s jedním z šesti neutrálních plynů (CH_3CN , CD_3CN , CH_3CH_2CN , HC_3N , C_2H_2 , CH_2CHCN a HCN) ve srážkové cele hmotnostního spektrometru. Získali jsme hmotnostní spektra mateřských iontů a produktů, které jsme následně identifikovali. Vyhodnocení dat bylo provedeno v programu OriginPro 8.

- Princip pokusů v synchrotronu Soleil spočíval ve vytvoření kationtu O^+ o definovaném vnitřním stavu (koincidenční technikou) pomocí synchrotronního záření. Tento iont jsme nechali reagovat s deuterovaným methanem CD_4 ve srážkové cele a zkoumali jsme probíhající reakce kationtů při tlaku 10^{-2} Pa. Získali jsme hmotnostní spektra mateřského iontu a produktů v závislosti na srážkové energii a také na vnitřní excitaci (vzbuzení) primárního iontu O^+ .

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

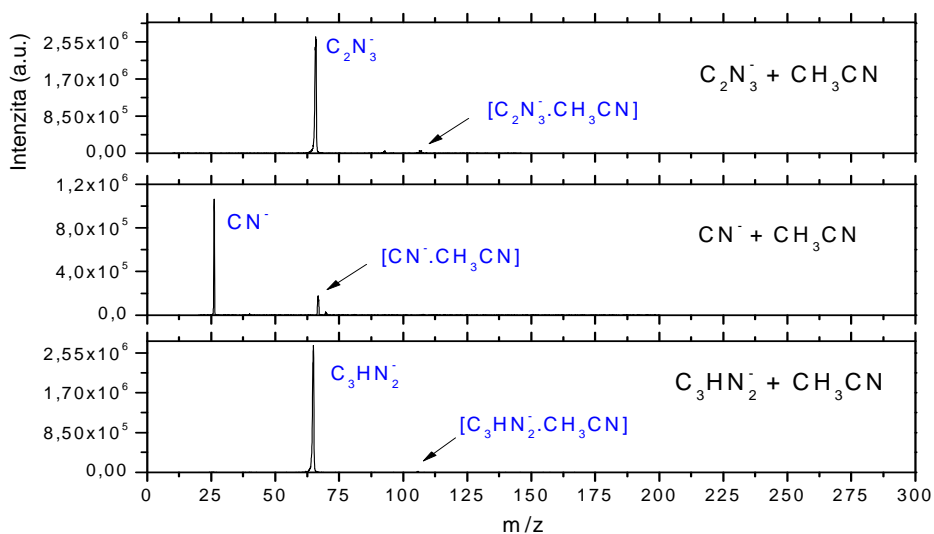
4.1 Reakce CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálními plyny

Na níže uvedených grafech jsou znázorněna hmotnostní spektra tří vybraných iontů, o kterých jsme předpokládali, že budou reagovat s neutrálními plyny za vzniku klastrů. Nejlépe proběhla reakce kyanidových iontů CN^- s kyanoacetylenem HC_3N . Vzniklo mnoho produktů o hmotnostech až do 400 m/z. Hmotnostní spektrum této reakce bylo naměřeno dle [16] a produkty reakce jsou identifikovány na následujícím obrázku:



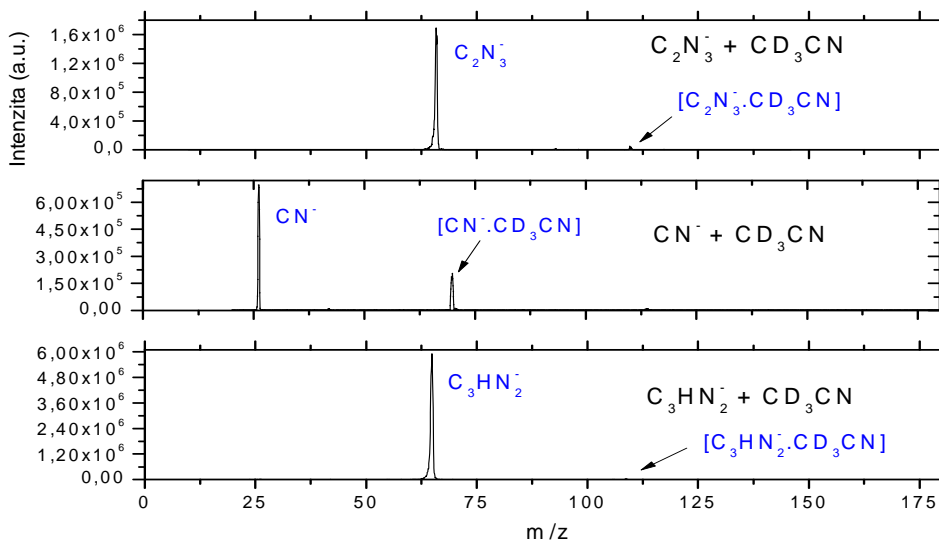
Obrázek 18 Hmotnostní spektra produktů reakce $\text{CN}^- + \text{HC}_3\text{N}$ dle [16]

Ze zkoumaných reakcí s neutrálním plynem CH_3CN nejlépe reagoval aniont CN^- , který vytvářel nejvíce produktů. Aniont C_2N_3^- reagoval za vzniku klastru s acetonitrilem s hmotností 107 m/z a na hmotě 93 m/z byl přítomen produkt menší o CH_2 skupinu. Nejslabší reakce proběhla s iontem C_3HN_2^- , její produkty byly na úrovni šumu (obr. 19).



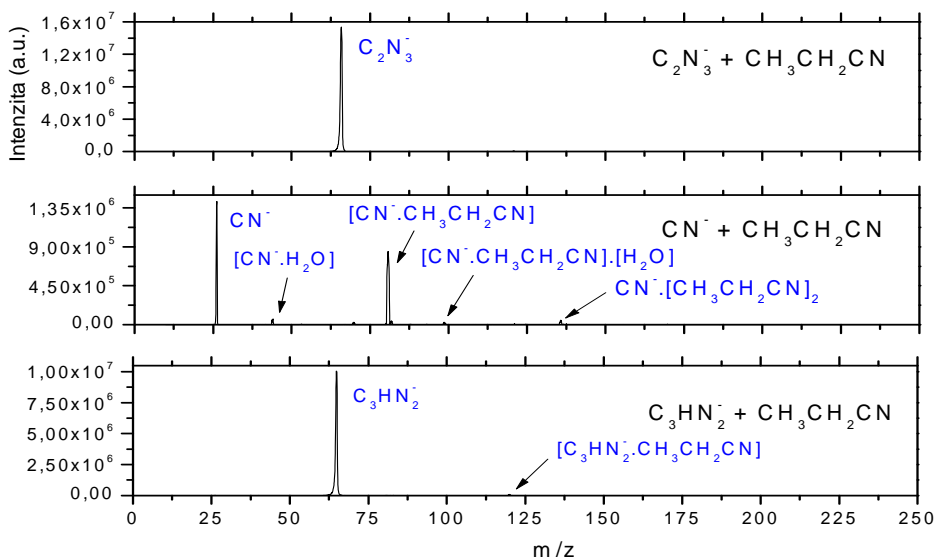
Obrázek 19 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem CH_3CN při teplotě 25°C a tlaku $1,5\text{ Pa}$

Reakce s izotopicky značeným acetonitrilem potvrdily předcházející výsledky s obyčejným acetonitrilem. Nejintenzivnější produkt reakce s neutrálním molekulou deuterovaného acetonitrilu CD_3CN byl klastr s iontem CN^- . Ionty C_2N_3^- a C_3HN_2^- reagovaly též za vzniku klastru CD_3CN , ale intenzita produktů nebyla tak markantní.



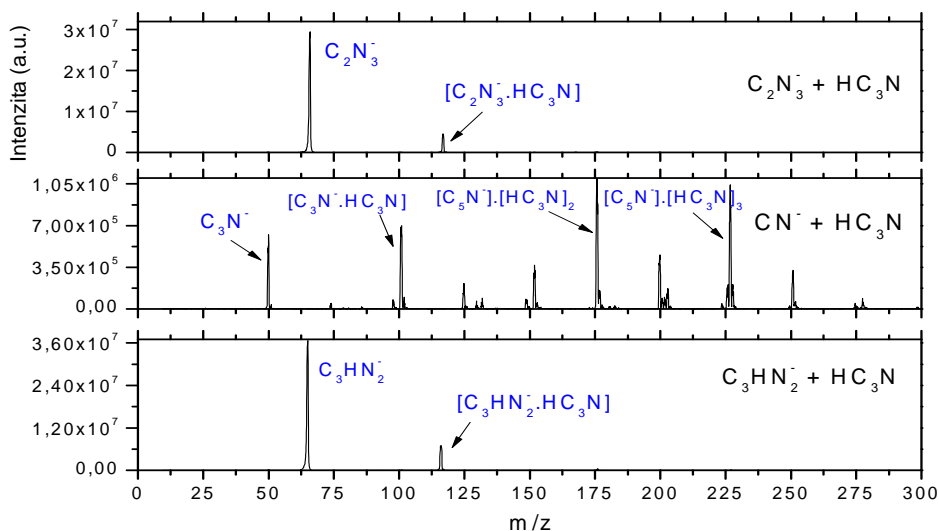
Obrázek 20 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem CD_3CN při teplotě 25°C a tlaku $1,4\text{ Pa}$

Na hmotnostním spektru reakce neutrální molekuly $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ s aniontem CN^- je přítomno několik produktů. Vznikají klastry s neutrálním plynem a dále pravděpodobně vznikají klastry se zbytky vodní páry, které se mohly ve srážkové cele nacházet. Pro ověření produktů s vodní párou je potřeba provést nová měření. Produkty reakce iontů C_2N_3^- a C_3HN_2^- měly velmi malou intenzitu.



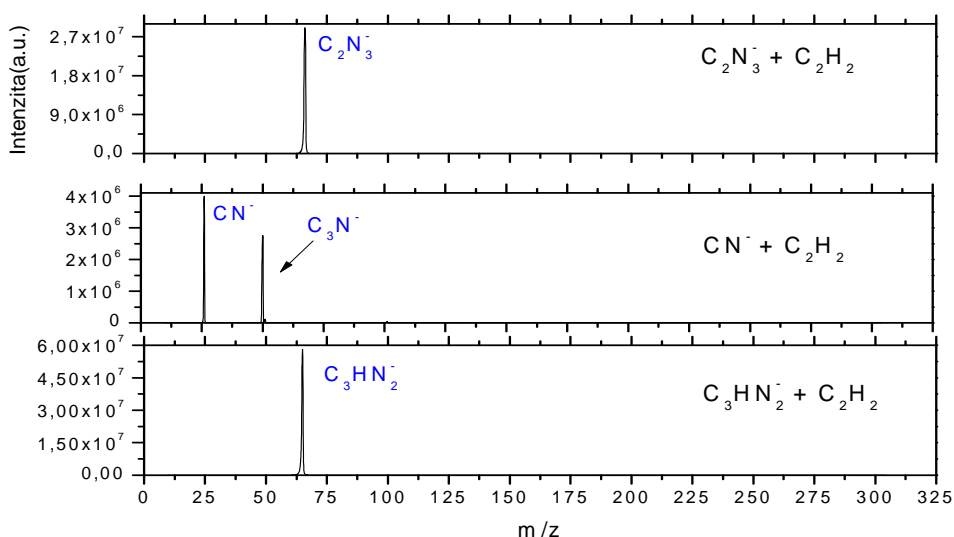
Obrázek 21 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $1,5\text{ Pa}$

Opakovaný pokus reakce CN^- s HC_3N potvrdil stejné výsledky jako publikované výsledky (obr. 18). V prvním kroku této reakce vznikají ionty C_3N^- , které následně vzájemně reagují za vzniku vyšších aduktů. Experimentem jsme potvrdili, že ne každý aniont vytváří z neutrální molekuly HC_3N iont C_3N^- , který by se pak mohl klastrovat (obr.22). Příčinou je pravděpodobně slučovací entalpie reakcí. Reakce CN^- iontu s HC_3N je exotermická ($\Delta H^0 \approx -11\text{ kJ/mol}$), reakce C_3HN_2^- je endotermická ($\Delta H^0 \approx 67\text{ kJ/mol}$). Nejméně probíhá reakce C_2N_3^- , která má největší hodnotu entalpie ($\Delta H^0 \approx 175\text{ kJ/mol}$) [30].



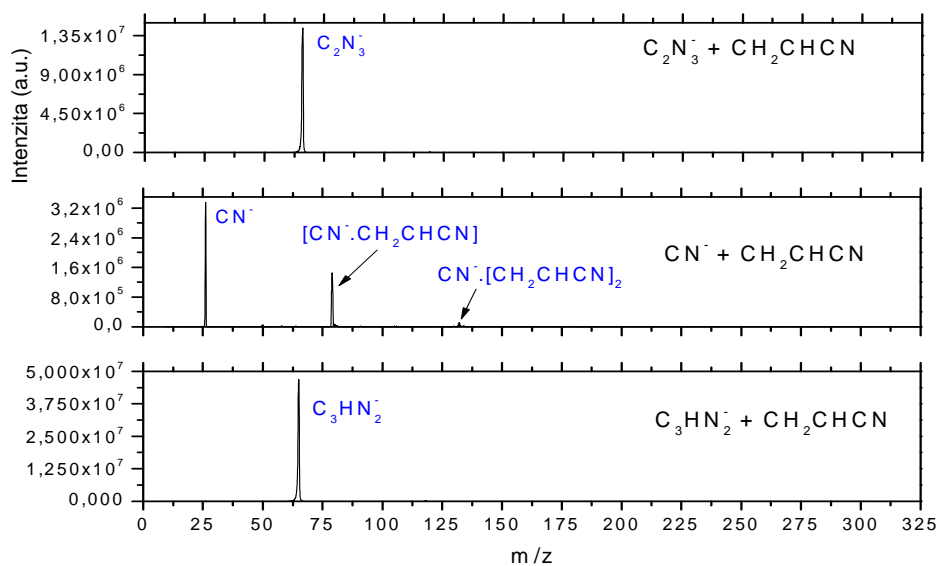
Obrázek 22 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem HC_3N při teplotě 25°C a tlaku $1,1\text{ Pa}$

Reakcemi s acetylenem jsme nezískali mnoho produktů, jen ve spektru iontu CN^- je na hmotě 50 m/z pík iontu C_3N^- . Měření bylo provedeno ihned po měření CN^- s HC_3N a tak je pravděpodobné, že neutrální reaktant HC_3N zůstával dlouho v napouštěcím systému nebo reakční cele.



Obrázek 23 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem C_2H_2 při teplotě 25°C a tlaku $1,1\text{ Pa}$

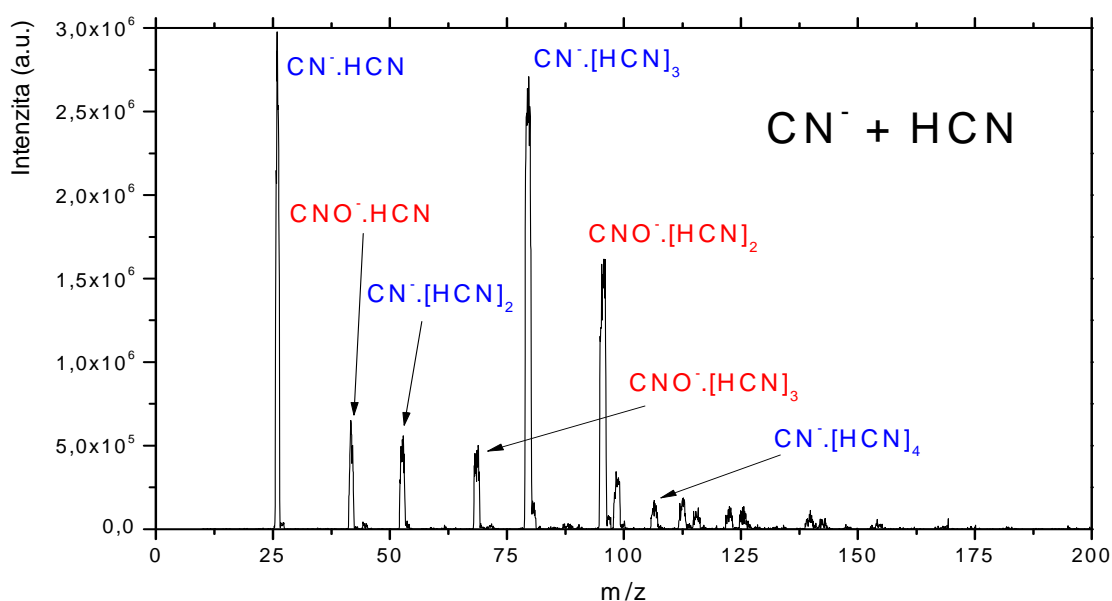
Jako druhý nejreaktivnější neutrální plyn s ionty CN^- byl akrylonitril CH_2CHCN , který tvořil s tímto iontem komplexy s jednou a se dvěma neutrálními molekulami na hmotách 79 a 132 m/z. Při reakcích iontů C_2N_3^- a C_3HN_2^- s tímto neutrálním reaktantem nevidíme žádné produkty.



Obrázek 24 Přehled hmotnostních spekter reakcí CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- s neutrálním plynem CH_2CHCN při teplotě 25 °C a tlaku 1,2 Pa

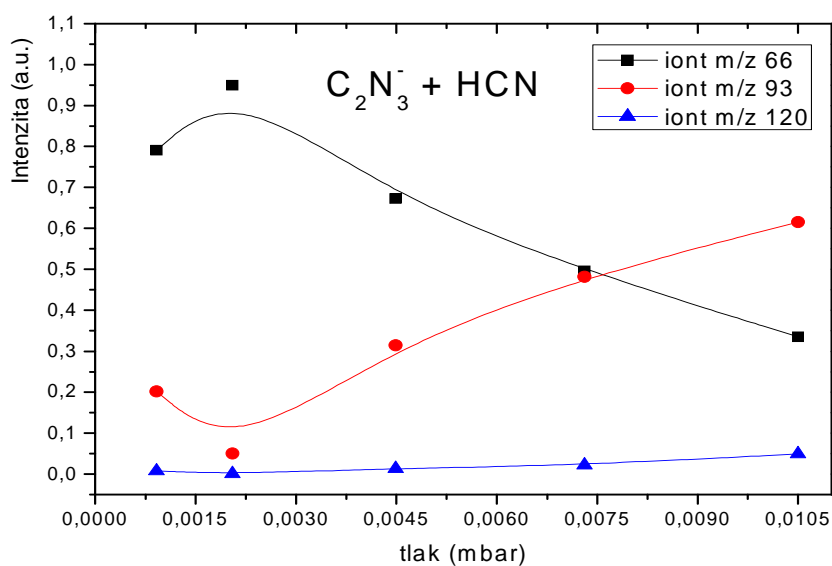
4.2 Reakce a tlakové závislosti s HCN

Neutrální molekula kyanovodíku HCN se projevila jako velice reaktivní s ionty CN^- . Při kolizní energii $\sim 0,5$ eV vytvářel komplexy až s 5 neutrálními molekulami, které jsou ve spektru vyznačeny modře. Červeně jsou vyznačeny komplexy, které jsou nejspíš tvořeny kyslíkem. Ve spektru můžeme dále pozorovat další méně intenzivní produkty, které jsou pravděpodobně komplexy s molekulami vody pocházející ze zbytku vodních par v reakční cele a v celém napouštěcím systému.



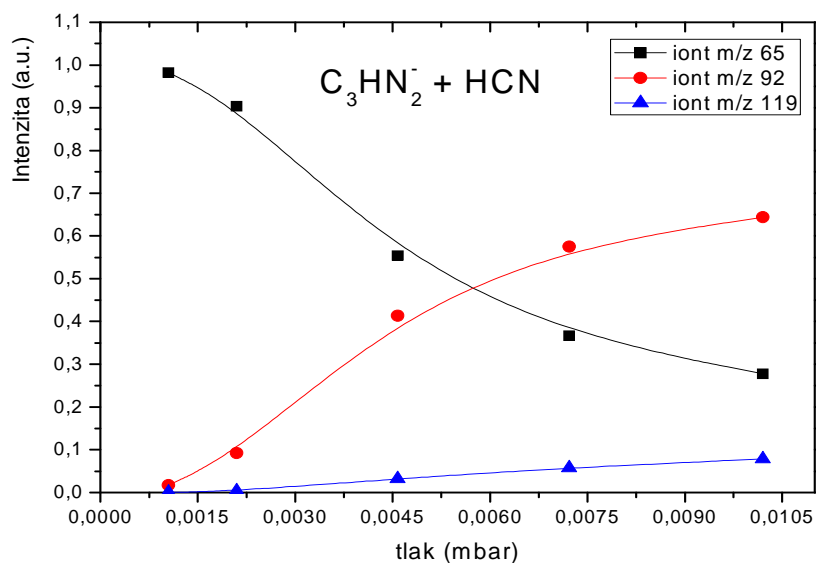
Obrázek 25 Hmotnostní spektrum reakce $\text{CN}^- + \text{HCN}$ při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$, tlaku $1,0\text{ Pa}$ a s kolizní energií $0,5\text{ eV}$

Tlakové závislosti byly měřeny za pokojové teploty ($25\text{ }^\circ\text{C}$) při kolizní energii asi $0,5\text{ eV}$ a při pěti různých tlacích v reakční cele. Na grafu tlakové závislosti jsou znázorněny tři produkty reakce C_2N_3^- s HCN. Se zvyšujícím se tlakem klesá intenzita iontů o hmotnosti 66 m/z (na obr. 26, znázorněno černě) a narůstá frakce iontů o hmotnosti 93 m/z (znázorněno červeně). Intenzita iontů o hmotnosti 120 m/z s rostoucím tlakem mírně stoupá.



Obrázek 26 Graf tlakové závislosti reakce $C_2N_3^- + HCN$ při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a kolizní energii $0,5\text{ eV}$

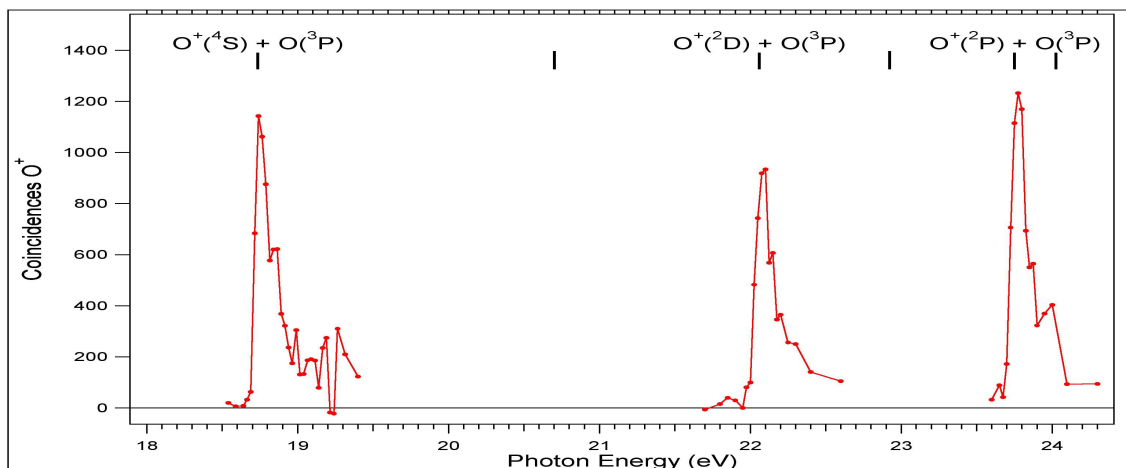
Na obr. 27 je graf tlakové závislosti pro reakci $C_3HN_2^-$ s HCN, která probíhala za stejných podmínek jako reakce předchozí. Ionty s hmotností 65 m/z , jejichž intenzita s rostoucím tlakem klesá, jsou znázorněny černou barvou. Intenzity produktů reakce naopak s rostoucím tlakem stoupají. Produkty reakce mají hmotnosti 92 a 119 m/z a jsou znázorněny červeně a modře.



Obrázek 27 Graf tlakové závislosti reakce $C_3HN_2^- + HCN$ při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a kolizní energii $0,5\text{ eV}$

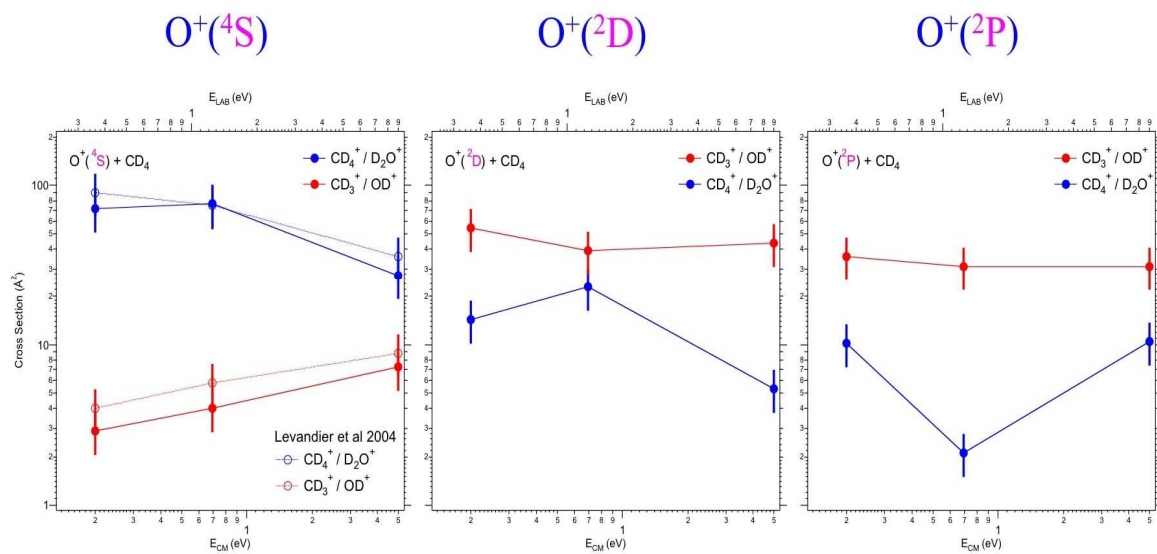
4.3 Reakce O^+ s CD_4

Pomocí aparatury CERISES a synchrotronního záření z fotonové linky DESIRS na synchrotronu SOLEIL byla sledována závislost reakce O^+ s neutrální molekulou CD_4 na vnitřní energii iontového reaktantu. Na obr. 28 je znázorneno rozlišení jednotlivých stavů atomárního kyslíku $O^+(^4S)$, $O^+(^2D)$ a $O(^3P)$ pomocí koincidenční techniky (TPEPICO = Threshold PhotoElectrons Photolons Coincidence).



Obrázek 28 Závislost intenzit vybraných excitačních stavů iontu O^+ na fotonové energii [39]

Ionty O^+ s takto definovanou vnitřní energií reagovaly s methanem při různých srážkových energiích. Hlavním produktem reakcí byl přenos náboje (produkt CD_4^+) a disociativní přenos náboje (produkt CD_3^+). Závislosti těchto hlavních produktů na srážkové energii a vnitřní energii můžeme pozorovat na obr. 29. Pro základní stav $O^+(^4S)$ převládá mechanismus přenosu náboje, který klesá se srážkovou energií nad disociativním přenosem náboje, který naopak se srážkovou energií stoupá. Tento trend závislosti na srážkové energii potvrzují předchozí experimentální data, která byla měřena jen pro základní stav. Pro dva excitované stavy $O^+(^2D)$ a $O^+(^2P)$ převládá mechanismus disociativního přenosu náboje [31].



Obrázek 29 Grafy závislosti produktů reakce O^+ s CD_4 na srážkové energii ve třech různých vnitřních stavech O^+ [39]

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla věnovaná problematice astrochemie, konkrétně reakcím záporných iontů s neutrálními molekulami, relevantních k procesům v ionosféře Titanu. K tomuto účelu byly použity metody tandemové hmotnostní spektrometrie, ve zvláštním případě i v kombinaci se svazkem fotonů s laditelnou energií (Synchrotron Soleil, Francie).

K provedení vlastních experimentů byly nejdříve syntetizovány neutrální reaktanty, které jsou komerčně nedostupné z důvodů jejich vysoké reaktivity nebo toxicity: kyanoacetylen (HC_3N), kyanovodík (HCN) a acetylen (C_2H_2).

Byly sledovány průběhy reakcí záporně nabitých reaktantů CN^- , C_2N_3^- a C_3HN_2^- se skupinou neutrálních molekul (zastoupených v ionosféře Titanu s nezanedbatelnou koncentrací): HCN , CH_3CN , CD_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, HC_3N , CH_2CHCN a C_2H_2 . Téměř pro všechny kombinace reakcí byla pozorována tvorba komplexů, ale s rozdílnými relativními srážkovými průřezy. Ze zkoumaných aniontů je nejreaktivnější aniont CN^- , z neutrálních reaktantů kyanoacetylen HC_3N .

Měření reakce O^+ s CD_4 za použití synchrotronního záření pro tři stavy reaktantu O^+ potvrdilo vliv vnitřního vzbuzení iontu O^+ . V základním stavu aniontu O^+ převládá mechanismus přenosu náboje a vzniku produktu CD_4^+ . V excitovaných stavech převládá mechanismus disociace a tedy převaha produktu CD_3^+ .

Protože je na Titanu množství organických látek i zmrzlé vody, hustá atmosféra je tvořena převážně z dusíku, podobají se podmínky na Titanu podmínkám Země před vznikem života (před biliony lety). Pokud by na Titanu vzrostla teplota, začal by vodní let tát, uvolňoval by se kyslík a začaly by probíhat první biochemické procesy – tzn. příhodné podmínky pro vznik života [4]. Zkoumání reakčních mechanismů a pochopení chemie Titanu by mohlo vést k získání cenných informací o vzniku života na Zemi.

REFERENCE

- [1] Kapoun J.: Titan, dostupné z URL: <<http://planety.astro.cz/saturn/1847-titan>> [cit. 13.5.2012]
- [2] Wikipedia: [Atomová hmotnostní konstanta], dostupné z URL: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Atomov%C3%A1_hmotnostn%C3%AD_konstanta> [cit 13.5.2012]
- [3] Vuitton V., Lavvas P., Yelle R. V., Galand M., Wellbrock A., Lewis G. R., Coates A. J., Wahlund J.-E.: Negative Ion Chemistry in Titan's Upper Atmosphere, *Planetary and Space Science* **57**, 1558 – 1572 (2009)
- [4] Petrásek M.: Proč sonda Huygens dobyla Titan?, dostupné z URL: <http://www.oknavesmiru.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=41&Itemid=63> [cit 13.5.2012]
- [5] ESA: [Fact about Titan], dostupné z URL: <http://www.esa.int/esaMI/Cassini-Huygens/SEMMF2HHZTD_0.html> [cit 15.4.2012]
- [6] Lassell W.: Observations of Satellites of Saturn, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **8**, 42 (1848)
- [7] Lunine J.: A Personal View After Cassini's First Six Months in Saturn Orbit, dostupné z URL: <http://www.astrobio.net/index.php?option=com_retrospection&task=detail&id=1505> [cit 15.4.2012]

-
- [8] Brown D., DC Agle/Martinez C.: Cassini Spacecraft Finds Ocean May Exist Beneath Titan's Crust, dostupné z URL:
<http://www.nasa.gov/home/hqnews/2008/mar/HQ_08085_cassini_ocean.html>
[cit 15.4.2012]
- [9] NASA: [Titan Atmosphere], dostupné z URL:
<<http://saturn.jpl.nasa.gov/science/index.cfm?SciencePageID=75>>
[cit 15.4.2012]
- [10] Niemann H. B., Atreya S. K., Bauer S. J., Carignan G. R., Demick J. E., Frost R. L., Gautier D., Haberman J. A., Harpold D. N., Hunten D. M., Israel G., Lunine J. I., Kasprzak W. T., Owen T. C., Paulkovich M., Raulin F., Raaen E., Way S. H.:
The Abundances of Constituents of Titan's Atmosphere from The GCMS Instrument on The Huygens Probe, *Nature* 438, 779 – 784 (2005)
- [11] ESA: [Cassini-Huygens], dostupné z URL:
<http://www.esa.int/esaMI/Cassini-Huygens/SEMMD2HHZTD_0.html>
[cit 15.4.2012]
- [12] Havlíček A., Vítek A.: [1997-061A - Cassini], dostupné z URL:
<<http://www.lib.cas.cz/space.40/1997/I061A.HTM>> [cit 28.4.2012]
- [13] Havlíček A., Vítek A.: [1997-061C - Huygens], dostupné z URL:
<<http://www.lib.cas.cz/space.40/1997/I061C.HTM>> [cit 28.4.2012]
- [14] ESA: [Cassini instruments], dostupné z URL:
<http://www.esa.int/esaMI/Cassini-Huygens/SEMY182VQUUD_0.html>
[cit 28.4.2012]
- [15] ESA: [Huygens instruments], dostupné z URL:
<http://www.esa.int/esaMI/Cassini-Huygens/SEM9W82VQUUD_0.html>
[cit 28.4.2012]

-
- [16] Žabka J., Romanzin C., Alcaraz Ch., Polášek M.: Anion Chemistry on Titan: A Possible Route to Large N-bearing Hydrocarbons, *Icarus* **219**, 161 – 167 (2012)
- [17] Šíma J.: Spektrometrické analytické metody III a NAA, dostupné z URL: <http://users.prf.jcu.cz/sima/> [cit 2.5.2012]
- [18] Cvačka J.: [Přednášky předmětu Hmotnostní detekce v separačních metodách MC230P43], dostupné z URL: <http://www.mu-jweb.cz/MC230P43/kestazeni.htm> [cit 2.5.2012]
- [19] Lias S. G., Bartmess J. E.: Termochemie iontů v plynné fázi, dostupné z URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/ion/#IE> [cit 14.5.2012]
- [20] Lee S.: Modern Mass Spectrometry [prezentace], dostupné z URL: <http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/SL-mass%20spect.pdf> [cit 3.5.2012]
- [21] University of Bristol/Gates P.: [Teorie hmotnostní spektrometrie], dostupné z URL: <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/> [cit 14.5.2012]
- [22] Hu Q., Noll R. J., Li H., Makarov A., Hardman M., Cooks R.G.: The Orbitrap: A New Mass Spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry* **40**, 430 – 443 (2005)
- [23] Lešetický L.: *Struktura látek, atomové jádro*, Praha, Karolinum 1992, s. 75
- [24] Soleil synchrotron: [popis objektu Soleil], dostupné z URL: <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/RessourcesPedagogiques/Soleil3Questions#SOLEIL> [cit 14.5.2012]

-
- [25] Soleil synchrotron: [popis fotonové linky Desirs], dostupné z URL:
<<http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/DESIRS>>
[cit 14.5.2012]
- [26] Miller F. A., Lemmon D. H.: Infrared and Raman Spectra of Dicyanodiacetylene $N=C-C=C-C=N$, *Spectrochimica Acta Part A – Molecular Spectroscopy* **23**, 1415 – 1423 (1967)
- [27] Waters: *Waters Micromass Quattro Premier XE Mass Spectrometer, Operator's Guide*, Milford, Waters Corporation 2006
- [28] Waters: Travelling Wave, dostupné z URL:
<http://www.waters.com/waters/nav.htm?locale=en_US&cid=134663694>
[cit 14.5.2012]
- [29] Ascenzi D., Roithová J., Schröder D., Zins E.-L., Alcaraz Ch.: Growth of Doubly Ionized C, H, N Compounds in The Presence of Methane, *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 11204 – 11210 (2009)
- [30] Polášek M.: nepublikované výpočty, (2012)
- [31] Levandier D. J., Chiu Y.-H., Dressler A., Sun L., Schatz G. C.: Hyperthermal Reactions of $O^+(^4S_{3/2})$ with CD_4 and CH_4 : Theory and Experiment, *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 9794 – 9804 (2004)
- [32] NASA: Titan: Behind the Orange Haze, dostupné z URL:
<<http://huygensgcms.gsfc.nasa.gov/Titan.htm>> [cit 4.5.2012]
- [33] Matrix 2001: Iapetus nejzáhadnější těleso ve Sluneční soustavě, dostupné z URL:
<<http://www.matrix-2001.cz/clanek-detail/569-iapetus-nejzahadnejsi-teleso-ve-slunecni-soustave-1/>> [cit 4.5.2012]

-
- [34] Magnet Lab: Electrospray Ionization, dostupné z URL:
<http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/tools/ionization_esi.html>
[cit 5.5.2012]
- [35] Tissue B. M.: Quadrupole Mass Spectrometry, dostupné z URL:
<<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/ms/quadrupo.html>> [cit 15.5.2012]
- [36] Univeriteit Gent: Nano Acquility UPLC Coupled to The Waters Q-Tof Premier,
dostupné z URL: <<http://penyfan.ugent.be/labo/joelv/Qtof.html>> [cit 16.5.2012]
- [37] Žabka J., Romanzin C., Alcaraz Ch., Polášek M.: Anion Chemistry on Titan: A
Possible Route to Large N-bearing Hydrocarbons [prezentace], SASP 2012,
L'Alpe d'Huez, (2012)
- [38] Žabka J.: Chemické procesy na Titáne [prezentace], (2011)
- [39] Alcaraz Ch.: nepublikované výsledky měření ze synchrotronu Soleil, (2012)