



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# STUDIUM VLIVU VODNÍ PÁRY NA ELEKTRICKÝM VÝBOJEM INICIOVANÉ PROCESY V PREBIOTICKÝCH ATMOSFÉRÁCH

INFLUENCE OF WATER VAPOR ON ELECTRICAL DISCHARGE INITIATED PROCESSES IN PREBIOTIC  
ATMOSPHERES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Moravčík

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2023

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1834/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Marek Moravčík**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Studium vlivu vodní páry na elektrickým výbojem iniciované procesy v prebiotických atmosférách

### Zadání diplomové práce:

Cílem práce je studium vlivu molekul vody na chemické procesy iniciované elektrickými výboji v prebiotických atmosférách. Voda patří k celkem běžným molekulám v planetárních atmosférách, její role je klíčová při vzniku atmosférických elektrických výbojů a její přítomnost je také jedním ze základních předpokladů syntézy molekul, které jsou považovány za přímé prekurzory života. Dílčí úkoly práce jsou následující:

1. Seznamte se s problematikou plazmatu generovaného v plynech a jeho optickou diagnostikou
2. Naučte se ovládat hmotnostní spektrometr s reaktivní ionizací a vyhodnocovat hmotnostní spektra
3. Prostudujte vliv složení prebiotické atmosféry a přítomnosti vody na plazmatem generované sloučeniny

### Termín odevzdání diplomové práce: 8. 5. 2023

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.



Bc. Marek Moravčík  
Student



prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.  
Vedoucí práce



prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu



prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Děkan

V Brně, dne 1. 2. 2023

## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce bylo studium vlivu molekul vody na chemické procesy iniciované elektrickými výboji v probiotických atmosférách. Tato diplomová práce je zaměřena na simulaci dusíkaté atmosféry a atmosféry oxidu uhličitého. Tyto plyny byly vybrány, protože představují hlavní složky některých známých atmosfér (N<sub>2</sub> měsíc Titan, CO<sub>2</sub> planeta Mars). Pro simulaci byl využit doutnavý výboj generovaný ve speciálním reaktoru za atmosférického tlaku a průtoku čistého N<sub>2</sub> nebo CO<sub>2</sub>. Část měření probíhala pouze v čistém plynu, do kterého byl postupně zavedena vodní pára o průtoku 0, 5, 10, 15 a 20 sccm. V druhé části měření se studoval vliv příměsí. V případě atmosféry s N<sub>2</sub> se použil metan o průtoku 2 a 4 sccm. U atmosféry s CO<sub>2</sub> pak průtok dusíku o velikosti 2 a 4 sccm. Opět proběhla analýza vlivu vody pro všechny vytvořené atmosféry. Vytvořené produkty se analyzovaly pomocí hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací a analyzátozem doby letu. Byly detekovány jednoduché alifatické uhlovodíky, alkoholy, aldehydy a ketony. Se zvyšujícím se množstvím příměsí docházelo k tvorbě i složitějších aromatických látek. Současně probíhala i diagnostika plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Plazma, elektrický doutnavý výboj za atmosférického tlaku, vliv vodní páry, hmotnostní spektrometrie, PTR-TOF, optická emisní spektroskopie, dusík, oxid uhličitý

## **ABSTRACT**

The aim of this work is to study the influence of water molecules on chemical processes initiated by electrical discharges in probiotic atmospheres. This work is focused on the simulation of nitrogen atmosphere and carbon dioxide atmosphere. These gases were chosen because they represent the main components of some known atmospheres (N<sub>2</sub> the moon Titan, CO<sub>2</sub> the planet Mars). A glow discharge generated in a special reactor at atmospheric pressure and a flow of pure N<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> was used for the simulation. Part of the measurement took place only in pure gas, into which water vapor with a flow rate of 0, 5, 10, 15 and 20 sccm was gradually introduced. In the second part of the measurement, the influence of admixtures was studied. In the case of an N<sub>2</sub> atmosphere, methane flow rates of 2 and 4 sccm were used. In the case of an atmosphere with CO<sub>2</sub>, the nitrogen flow is 2 and 4 sccm. Again, the analysis of the effect of water was carried out for all created atmospheres. The products formed were analysed using proton ionization mass spectrometry and a time-of-flight analyser. Simple aliphatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes and ketones were detected. As the number of additives increased, more complex aromatic substances were also formed. At the same time, plasma diagnostics was carried out using optical emission spectroscopy.

## **KEYWORDS**

Plasma, atmospheric pressure glow discharge, influence of water vapor, mass spectrometry, PTR-TOF, optical emission spectroscopy, nitrogen, carbon dioxide

MORAVČÍK, Marek. Studium vlivu vodní páry na elektrickým výbojem iniciované procesy v prebiotických atmosférách. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148646>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Mé velké poděkování patří vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. především za jeho čas, velmi cenné rady a odborné vedení při řešení a zpracování diplomové práce.

## Obsah

1	Úvod .....	8
2	Teoretická část .....	9
2.1	Teorie vzniku života .....	9
2.1.1	Panspermická teorie .....	9
2.1.2	Oparinova teorie prebiotické polévky .....	9
2.2	Exoplanety .....	10
2.3	Titan .....	11
2.4	Mars .....	13
2.5	Plazma .....	14
2.5.1	Doutnavý výboj .....	15
2.6	Analytické metody .....	16
2.6.1	Optická diagnostika plazmatu .....	16
2.6.2	Hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací .....	18
3	Experimentální část .....	22
3.1	Cíl práce .....	22
3.2	Schéma experimentální aparatury .....	22
3.3	Měření optické emisní spektroskopie plazmatu .....	25
3.3.1	Výpočet rotační teploty .....	26
3.3.2	Výpočet vibrační teploty .....	27
3.4	Hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací .....	27
4	Výsledky a diskuze .....	29
4.1	Výsledky PTR-TOF-MS měření .....	29
4.1.1	Dusíkatá atmosféra .....	29
4.1.2	Atmosféra oxidu uhličitého .....	37
4.2	Zpracování výsledků z OES měření .....	43

4.2.1	Dusíkatá atmosféra .....	43
4.2.2	Propojení výsledků OES a PTR-TOF.....	57
4.2.3	Atmosféra oxidu uhličitého .....	61
4.2.4	Propojení výsledků OES a PTR-TOF.....	69
5	Závěr .....	73
6	Seznam literatury .....	75
7	Seznam zkratk a symbolů .....	79

# 1 ÚVOD

První úvahy o existenci exoplanet sahají až do osmnáctého století, ale kvůli nedostatečným pozorovacím technikám došlo k objevení první exoplanety 51 Pegasi b až 6. 10. 1995. Z tohoto důvodu se stále jedná o celkem novou záležitost. V dnešní době jsou už tisíce vědecky potvrzených exoplanet, a proto ve světě vzniká neustále více studií se zaměřením na objeovávání, zkoumání i charakterizaci exoplanet. I přes neustálý pokrok v této oblasti zůstává neustále mnoho nezodpovězených otázek pro jejich porozumění [1].

Nejvíce zkoumanými vesmírnými objekty jsou planeta Mars a Saturnův největší měsíc Titan, protože složení jeho atmosféry je podobné atmosféře Zemi v době jejího vzniku. To znamená, že nejvíce zastoupen je dusík, poté metan, malé množství uhlovodíků a dusíkaté sloučeniny [1], [3]. Další důležitý faktor je porovnání teplotních poměrů a tlaku, který je v případě Titanu podobný jako na Zemi ( $1-1,5 \cdot 10^5$  Pa). V případě existence oblačnosti se v atmosféře objevují elektrické výboje, které iniciují disociaci molekul atmosférických plynů a umožňují tím možnost celé řady chemických reakcí. Studie, které se touto problematikou zabírají, přepokládají existenci blesků v nižších částech atmosfér planet [3], [15].

Voda podmiňuje život na Zemi v podobě, jak ho známe. Bez vody je velmi těžké představit si vznik života. Je velmi pravděpodobné, že existence vody není jedna z klíčových podmínek vzniku života ve vesmíru. I kdyby to ale klíčová podmínka byla, soustav, ve kterých by mohl život vzniknout, najdeme velké množství, protože se jedná o velmi běžnou molekulu ve vesmíru. Výhodou vody jako rozpouštědla pro vznik života je mimo jiné značný rozsah teplot, kdy se nachází v kapalném stavu. Dále její polarita umožňuje vznik výbojů v atmosféře. Výskyt blesků byl potvrzen kromě Země na Venuši, Jupiteru, Saturnu a Neptunu [4], [36], [37].

Tato práce se zabývá laboratorní simulací chemických procesů, které reflektují složení atmosfér exoplanet a zkoumá vliv přítomnosti vody na reakce, které ve výboji probíhají. Probíhající chemické procesy, vznikající produkty a jejich přeměna na složitější produkty byly studované pomocí optické emisní spektroskopie a hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Teorie vzniku života

Jedna z nejčastěji používaných definic života pochází z diskuze o astrologii organizované společností NASA: „Život je soběstačný chemický systém, který je schopen podstoupit vývoji“. Vědci na této konferenci se snažili najít definici, která by platila nejen pro pozemský život, ale také pro život na jiné planetě, pokud bude někdy objeven. Schopnost evoluce byla zařazena jako jeden z hlavních definujících rysů [11].

Během posledního desetiletí astronomové objevili stovky planet v různých hvězdných systémech. Díky zvyšující se citlivosti pozorovacích metod je možné objevit menší planety, které by mohly být podobné Zemi. Dnes se zdá pravděpodobné, že poměrně vysoký podíl hvězdných systémů obsahuje planety podobné Zemi.

Níže uvedené části se zabývají některými z neznámějších teorií vzniku života, které ovlivnily vývoj představ současných badatelů.

#### 2.1.1 Panspermická teorie

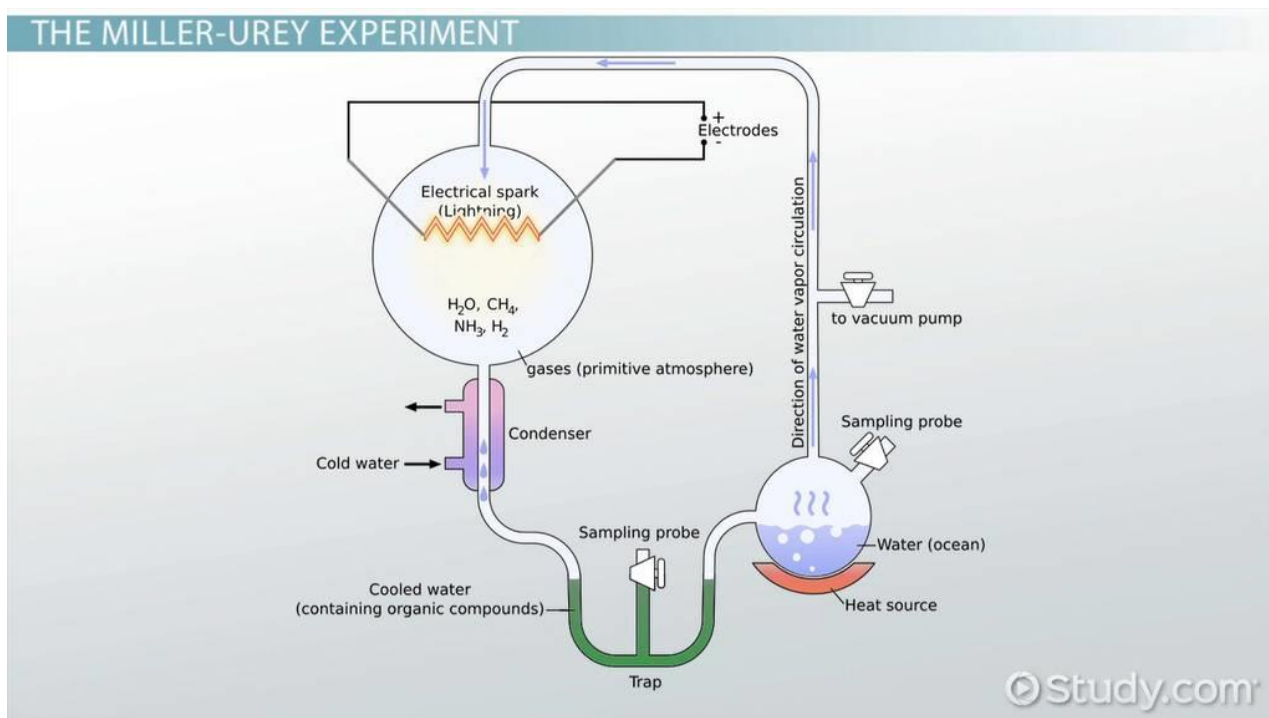
Panspermie je teorie o vzniku života na Zemi, která předpokládá, že byl přinesen z vesmíru mikroorganismy, které v podobě spor putují kosmickým prostorem a v příznivých podmínkách se pokoušejí uchytit. První úvahy na toto téma lze vysledovat kolem roku 450 př. n. l. u řeckého filosofa Anaxagorase. V pozměněné podobě se tato teorie opět objevila v 19. století (Jöns Jacob Berzelius, William Thomson, Hermann von Helmholtz) [1]. Později tuto teorii do hloubky rozpracoval švédský chemik a fyzik Svante Arrhenius na začátku 20. století [2].

Teorie pseudo-panspermie pak navrhuje, že došlo k přinesení důležité molekuly z vesmíru. Tyto molekuly poté měly za následek vývoj života. Mezi takové sloučeniny patří například kyanosloučeniny nalezené v meteoritech [2], [3].

#### 2.1.2 Oparinova teorie prebiotické polévky

Autorem této teorie je ruský vědec Alexandr Ivanovič Oparin. Teorie spočívá v tvorbě složitějších organických molekul z jednoduchých anorganických prekurzorů. Tyto prekurzory se přirozeně nacházely v zemské prebiotické atmosféře. Patřil mezi ně například metan, amoniak, oxid uhličitý, oxid uhelnatý. Sloučeniny vznikaly reakcí s vodní párou působením elektrických výbojů, UV záření a teplotou. Touto metodou vznikaly nejprve jednoduché organické molekuly, ze kterých se následně stávaly složitější [4], [5].

Millerův-Ureyův experiment byl pokus, který napodoboval prebiotickou atmosféru Země. Tento experiment zkoumal možnost vzniku života z anorganických prekurzorů přítomných v atmosféře. Jako prekurzory byly použity voda, metan, amoniak a vodík. Ty byly umístěny do aparatury (Obr. 1). Tato směs plynů byla vystavena jiskrovému výboji, který měl simulovat blesk. Následně se atmosféra zchladila, aby došlo ke kondenzaci vody a bylo možné podrobit jí analýze. Došlo k vytvoření organických sloučenin včetně aminokyselin [6].



Obr. 1 Scématické znázornění Millerova-Ureyova experimentu [6]

Výsledek Millerova-Ureyova experimentu naznačil možnost, že z jednoduchých chemických látek se může za určitých podmínek stát složitější. Experiment představuje jeden z největších milníků při zkoumání možného původu života na prebiotické Zemi. Od jeho realizace bylo provedeno nespočet alternativních experimentů s různým složením atmosféry, na základě již známých atmosfér exoplanet, a jinými modifikacemi, ale povahou technika zůstala prakticky nezměněna. Doposud bylo identifikováno asi 30 aminokyselin díky experimentům s elektrickým výbojem, díky zdokonalení analytických metod. Dále bylo dokázáno, že jiskrový výboj je vhodným zdrojem energie pro vznik kyanovodíku a aminokyselin, přičemž tyto sloučeniny jsou považovány za stavební kameny pro proteiny a nukleové kyseliny.

## 2.2 Exoplanety

Jako exoplanety jsou označovány planety, které obíhají kolem jiné hvězdy, než je Slunce. To znamená, že patří do jiné planetární soustavy. Převážná část exoplanet byla objevena pomocí nepřímých metod. Kvůli tomu je možné určit pouze některé jejich parametry, jako jsou hmotnost nebo poloměr. Existují však různé spektroskopické modely, díky kterým je možné získat velmi slušné informace o atmosféře exoplanety. Některé exoplanety mají podobnou oběžnou dráhu jako Země, to znamená, že někdy se vyskytují před mateřskou hvězdou nebo za ní. Tento jev vede k detekci samostatných exoplanet a umožňuje následné stanovení jejich fyzikálněchemických vlastností. Díky velmi přesným spektroskopickým přístrojům spojeným s výkonnými dalekohledy (pozemními i orbitálními) je možné změřit dvě spektra v IČ oblasti. Jedno ze spekter je při situaci, kdy je planeta zakryta hvězdou. Druhé spektrum je pak způsobeno hvězdou spolu s planetou. Tato situace nastane v případě, kdy se planeta nachází před hvězdou. Na základě rozdílu těchto spekter je možné stanovit IČ

spektrum samostatné atmosféry planety. Jako další metodou je možné použít mikrovlnnou spektroskopii, ta ale neumí určit spektra nepolárních molekul (molekula kyslíku nebo dusíku) [1], [7].

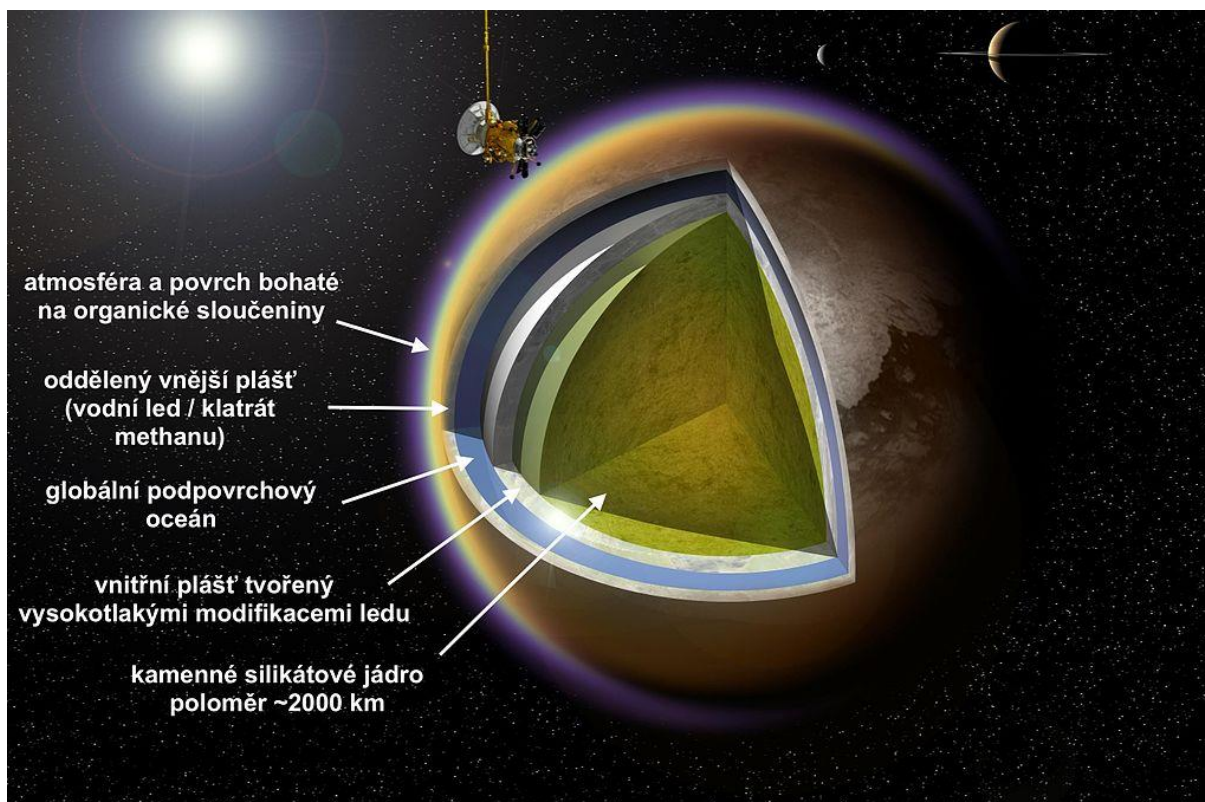
Většina exoplanet obíhá kolem hvězd podobných Slunci. Tato skutečnost se bere v úvahu při hledání exoplanet. Hvězdy se skládají především z lehkých prvků, jako je vodík nebo helium. Obsahují ale také velké množství těžkých prvků. Množství těžkých prvků se vyjadřuje pomocí metalicity. Exoplanety se častěji nacházejí v blízkosti hvězd s vyšší metalitou [9], [10].

Pomocí pozorovací techniky jsme byli nejprve schopni pozorovat ty nejhmotnější velké plynné exoplanety, mnohdy až několikrát hmotnější, než je Jupiter. Exoplanety dělíme do několika druhů. Jako první druh označujeme exoplanety ve velké vzdálenosti od mateřské hvězdy, kde se nachází takzvané sněžné vzdálenosti. V této oblasti se voda vyskytuje pouze v pevném skupenství. Tyto planety se označují jako ledové planety. Jejich plášť se skládá ze směsi vody, metanu a amoniaku a jejich atmosféry se převážně skládají z helia a vodíku. Tímto se podobají velkým plynným planetám z naší Sluneční soustavy. Objevilo se několik takových exoplanet, které jsou schopné migrovat do sněžné vzdálenosti. Díky tomu se předpokládá existence vodných exoplanet. Exoplanety podobné Zemi jsou nejmenší, a proto nejhůře detekované. Největší neznámou těchto exoplanet jsou jejich atmosféry. Ty se mohou velice lišit podle jejich velikosti nebo složení. Velké plynné planety mají objemnou prvotní atmosféru, která se skládá převážně z vodíku. Malé planety na rozdíl od toho nedokáží udržet prvotní atmosféru, ale vytvoří si novou například pomocí vulkanické aktivity. Dalším modelem jsou uhlíkové planety. Tyto planety vznikají s nižším obsahem kyslíku v atmosféře, mají, zato s navýšenou koncentrací uhlíku [8], [11], [38].

Z důvodu velké vzdálenosti exoplanet od Země je pouze málo informací, které by bylo možné porovnat s laboratorními výsledky. Proto se dále budu zabývat znalostmi o planetě Mars a Saturnovu měsíci Titanu, které mají prozkoumanou atmosféru pomocí meziplanetárních sond.

### **2.3 Titan**

Měsíc Titan (Obr. 2) se stal vědecky velmi zajímavý, když se ukázalo, že jeho atmosféra je podobná atmosféře Země v době jejího vzniku. Jedná se o největší měsíc s nejhustější atmosférou obíhající okolo planety Saturn. Má větší průměr než planeta Merkur (Tab. 1). Jedná se o jediný známý měsíc s hustou a neprůhlednou atmosférou. Ta brání přímému pohledu na jeho povrch. Z tohoto důvodu se získaly informace o povrchu a nižších vrstvách atmosféry až po přistání modulu Huygens se sondou Cassini začátkem roku 2005 [12].



Obr. 2 Struktura Saturnova měsíce Titanu [12].

Tab. 1 Porovnání charakteristických vlastností Země, Marsu a Titanu [15], [17], [19]

	<b>Země</b>	<b>Titan</b>	<b>Mars</b>
<b>Průměr [km]</b>	12 756	5 150	6 805
<b>Hmotnost [kg]</b>	$5,974 \cdot 10^{24}$	$1,345 \cdot 10^{23}$	$6,418 \cdot 10^{23}$
<b>Průměrná teplota na povrchu [K]</b>	288	94	210
<b>Hustota [kg/m<sup>3</sup>]</b>	5,515	1,88	3,934
<b>Atmosférický tlak na povrchu [Pa]</b>	$1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$
<b>Střední vzdálenost od Slunce [a.u.]</b>	1	9,5	1,52
<b>Složení atmosféry při povrchu [%]</b>	N <sub>2</sub> 78,1 O <sub>2</sub> 20,9 Ar 0,9	N <sub>2</sub> 98 CH <sub>4</sub> 1,8	CO <sub>2</sub> 95,3 N <sub>2</sub> 2,7 Ar 1,6

Sonda Cassini také zjistila složení nepropustné aerosolové mlhy. Ta brání přímému pohledu na povrch ve viditelném spektru. Tato mlha vytváří také charakteristickou barvu

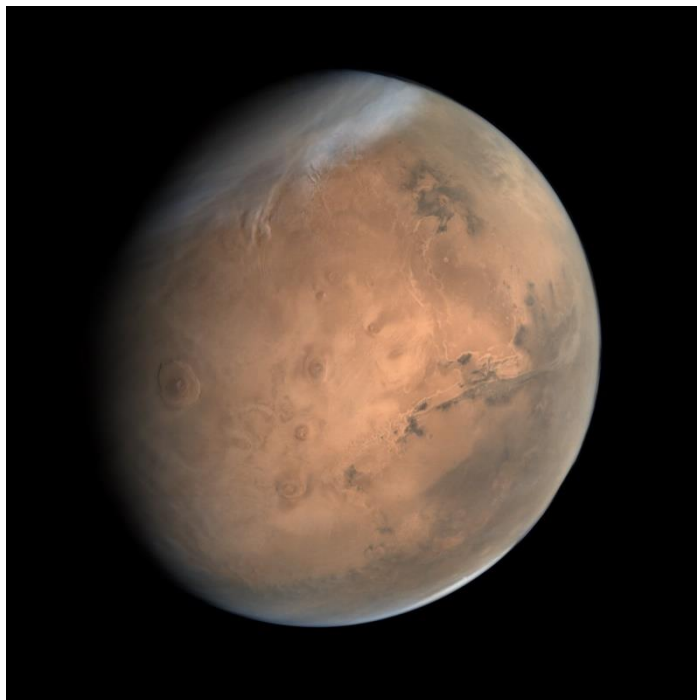
atmosféry Titanu (Obr. 2). Základ pro tvorbu aerosolu tvoří dusík a metan, které jsou v atmosféře nejvíce zastoupeny. Nacházejí se v nejvyšších vrstvách atmosféry, kde jsou ionizovány pomocí indukovaných elektronů ze Saturnovy magnetosféry nebo fotony ze Slunce. Tímto způsobem vznikají reaktivní částice, které spolu reagují, až vznikají cyklické až polycyklické aromatické uhlovodíky [13], [16].

Složitější uhlovodíky, které vznikly ve vyšších vrstvách atmosféry z jednodušších uhlovodíků, klesají do nižších vrstev. Zde kondenzuje metan. Může se stát součástí smogu a koagulovat dále až za vzniku deštných mračen, která jsou tvořena uhlovodíky. Předpokládá se, že metanový cyklus na Titanu je podobný cyklu vody na Zemi.

V nižších vrstvách atmosféry Titanu je teplota okolo 90 K. Takto nízká teplota při povrchu nepodporuje prakticky žádné reakce v nižších vrstvách atmosféry. Z tohoto důvodu se předpokládají elektrické výboje probíhající v atmosféře Titanu, při kterých blesky poskytují vysoké teploty, které jsou vhodné pro reakce, které by byly jinými způsoby ve spodní atmosféře nemožné [14], [15].

## 2.4 Mars

První pozorování Marsu jsou známá už z doby před naším letopočtem, protože se jedná o planetu, která je pozorovatelná pouhým okem. Mars je také první planetou, na kterou byla poslána sonda. V roce 1964 sonda Mariner 4 poslala snímky povrchu Marsu. Sedm let poté přistály na povrchu Marsu dva moduly Mars 1 a Mars 2. Od této doby byl Mars zkoumán několika sondami. Dosud nejkomplicovanější a nejdražší mise je mise Curiosity [20], [18].



Obr. 3 Planeta Mars [19]

Jedním z důvodů tak velké pozornosti může být, že v porovnání s ostatními vesmírnými tělesy je relativně malá vzdálenost od Země, pevný povrch a řídká atmosféra. Dalším

důležitým aspektem je i to, že mezi planetami Sluneční soustavy má Mars nejpříjemnější podmínky pro život. Tyto podmínky jsou však odlišné od těch na Zemi a člověk by na povrchu nedokázal přežít. Některé fyzikálněchemické vlastnosti Marsu jsou uvedeny v Tab. 1, ve které jsou porovnány s měsícem Titanem a planetou Zemí [19].

Hlavní složkou atmosféry Marsu je oxid uhličitý, ale kvůli velmi nízkému tlaku (Tab. 1) nedochází k tvorbě skleníkového efektu, což má za následek velké teplotní rozdíly mezi dnem a nocí. Kromě teplotních rozdílů dochází na Marsu i ke změně tlaku v průběhu střídání ročních období. V zimě  $\text{CO}_2$  kondenzuje na povrchu Marsu v podobě sněhu a v létě opět sublimuje zpátky do atmosféry. Mezi další důležité složky atmosféry Marsu patří inertní plyny argon a dusík s konstantním množstvím v atmosféře. Procentuální složení se však mění v závislosti na kondenzaci oxidu uhličitého v průběhu roku.

Atmosféra Marsu obsahuje tisíckrát méně vodní páry v porovnání se Zemí. I toto množství je ale postačující k tvorbě oblačnosti. V atmosféře Marsu se také nachází metan. V roce 2003 ho objevila sonda Mars Express a v roce 2014 byl potvrzen měřeními sondy Curiosity. Metan v atmosféře však dlouho nevydrží, protože podléhá rozkladu působením UV záření. To dopadá na nechráněný povrch Marsu. Výsledky ukazují, že metan musí být neustále produkován. Nejpravděpodobnější teorie vzniku metanu uvažuje přítomnost podpovrchové vody v tekutém skupenství. Ta napomáhá přeměně minerálu olivín na serpentín. Při pohledu na Mars je vidět červená planeta s dvěma bílými polárními čepičkami. Červenou barvu způsobuje oxid železitý. Ten pokrývá téměř celý povrch Marsu.[17], [20]

## 2.5 Plazma

Jako plazma se často označuje čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o kvazineutrálním ionizovaný plyn s kolektivním chováním jeho částic. Plazma svým projevem generuje globální magnetické a elektrické pole. Je schopno ovlivnit pohyb nabitých částic na značně velkou vzdálenost. Je tvořeno ionty a volnými elektrony takovým způsobem, že množství záporných nábojů se shoduje s množstvím kladných nábojů. Možnost nábojů shlukovat se a působit na sebe elektricky je dána Debyeovou stínící délkou. Jedná se o vzdálenost, kde dochází k zeslabení elektrického pole o 37 % ( $1/e$ ) své maximální hodnoty. Dojde k úniku pouze velmi malého množství částic, a tím pádem dojde k odstínění studeného ionizovaného plynu na velmi malém objemu. Pokud se bavíme o horkém ionizovaném plynu, v něm mají částice větší energii k úniku. Proto s rostoucí teplotou plynu poroste i Debyova stínící délka. Ta také klesá se zvyšující se hustotou nabitých částic v plynu. Je dána pomocí vztahu

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{N e^2}}, \quad (1)$$

kde  $T$  je teplota plynu,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $N$  je počet stejně nabitých částic na  $1 \text{ m}^3$  a  $e$  je náboj elektronu [21], [25], [38].

Při delších vzdálenostech dochází k dostatečnému odstínění pole, a tím pádem nemusíme už uvažovat jeho působení. K pohybu kladně a záporně nabitých částic dochází vlivem jejich

náboje. Zachovávají si však kolektivní chování. Dalším důležitým parametrem plazmatu je koncentrace plazmatu. Označuje počet částic se stejným znaménkem náboje, které se vyskytují v jednotce objemu [21], [22].

Pokud se částice pohybuje dostatečnou rychlostí, může vyvolat srážkou ionizaci některých z valenčních elektronů. Rychlost částic v plynu je úměrná jeho teplotě. To stejné platí i pro ionizaci. Pokud ionizace začnou převládat nad jevem rekombinace, dojde k výraznému nárůstu míry ionizace. Jako plně ionizovaný plyn označujeme stav, kdy v plynu výrazně převládají ionty nad neutrálními částicemi. Tento stav závisí převážně na teplotě a je možné ho odhadnout pomocí Sahovy rovnice

$$\frac{n_i^2}{n_n} = CT^{\frac{3}{2}} e^{\frac{U_i}{kT}}, \quad (2)$$

kde  $n_i$  je koncentrace jednonásobných iontů,  $n_n$  je koncentrace neutrálních částic,  $U_i$  je ionizační potenciál,  $T$  je teplota plazmatu  $C$  je stupeň ionizace a  $k$  je Boltzmanova konstanta.

Dalším důležitým parametrem plazmatu je plazmová frekvence. Označujeme takto úhlovou frekvenci elektronů, které vykonávají kmitavý pohyb. Udává rychlost reakce elektronů na změnu elektrického pole. Je dána pomocí vztahu

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (3)$$

kde  $N$  je koncentrace plazmatu,  $e$  je náboj elektronu,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $m_e$  je hmotnost elektronu.

Teplota plazmatu je vyjádřena zpravidla v elektronvoltech. Teplota jednoho elektronvoltu odpovídá energii  $kT$  (tepelného pohybu) při průchodu elektronu elektrickým polem o potenciálu 1 V [23], [24]

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT. \quad (4)$$

### 2.5.1 Doutnavý výboj

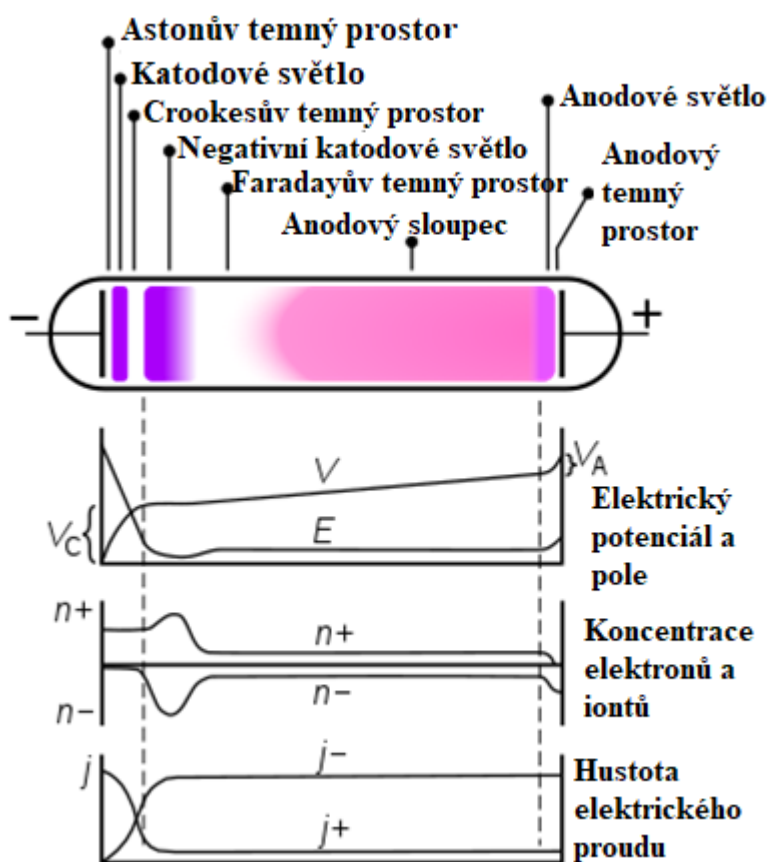
Jedná se o jeden ze základních typů plazmatu, které jsme schopni generovat v laboratorních podmínkách. K jeho existenci musí být napětí vložené na elektrody větší nebo rovno zápalnému napětí. Po zapálení výboje začne klesat napětí na elektrodách, dokud se neustálí na provozní hodnotě napětí. Další snižování napětí na zdroji má za následek zánik výboje při dosažení zhášecího napětí na elektrodách. Výše zmiňovaná napětí jsou charakteristické veličiny a jejich velikost závisí na řadě parametrů (materiálu elektrod, vzdálenosti elektrod, tvaru výbojové dráhy, hustotě a chemickém složení výbojového plazmatu [23], [26].

Mezi další charakteristické znaky doutnavého výboje patří elektrodové spády. Jsou patrné na průběhu intenzity elektrického pole v doutnavém výboji a také na průběhu



potenciálu podél výboje. Hodnota spádu se pohybuje v řádech stovek voltů. Toto rozdělení je způsobeno charakteristickým rozložením prostorových nábojů. Důsledkem nárazu kladných iontů na katodu dochází k výstupu elektronů. Průběh potenciálu způsobuje také rozdílný vzhled příslušných částí výbojového prostoru.

Doutnavý výboj se skládá z několika charakteristických částí. Vedle svítící katodové vrstvy směrem k anodě se nachází temný (Crookesův) katodový prostor. Od něj je odděleno doutnavé světlo. Svítící katodové světlo je odděleno od katody úzkým a temným (Astonovým) prostorem. Směrem k anodě dochází k postupnému přechodu doutnavého světla v temný (Faradayův) prostor. Všechny tyto jevy souvisí s jevy na katodě, ve kterých se odehrávají důležité pochody k udržení výboje. Jedná se o katodové části výboje. Dále směrem k anodě se nachází kladný sloupec výboje. Ten je charakteristický stálým gradientem potenciálu [25], [26].



Obr. 4 Schématické znázornění doutnavého výboje převzato a upraveno z [26]

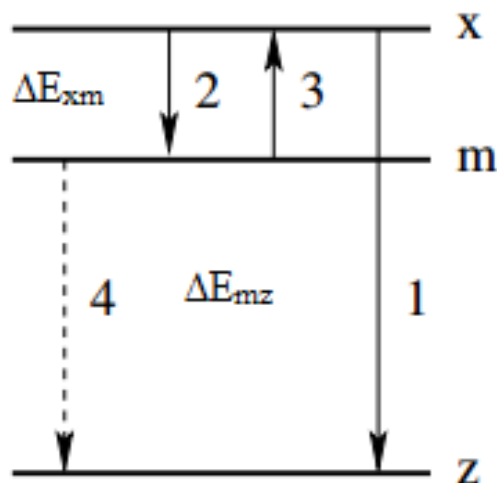
## 2.6 Analytické metody

### 2.6.1 Optická diagnostika plazmatu

Pod pojmem optická diagnostika plazmatu se rozumí diagnostika, která využívá záření plazmatu v rozsahu pásma od blízké UV až po blízkou IČ oblast. Využívá se tedy vyzařování atomů, molekul a iontů při přechodu z vyšších excitovaných stavů do některého z energetických stavů, popřípadě až do základního stavu, nebo absorpce.



Optické diagnostické metody, které se často označují jako spektroskopie plazmatu, můžeme rozdělit do dvou základních skupin podle charakteru použitého záření. V prvním případě se jedná o metody emisní spektroskopie. Ty jsou založeny na analýze záření, které je přímo plazmatem emitováno. Výhodou těchto metod je jejich relativní jednoduchost a jejich nedestruktivnost, protože při nich nedochází k žádnému ovlivnění samotného plazmatu. Do druhé skupiny patří metody založené na absorpci záření. Obě metody je možné spolu kombinovat. Mezi jejich hlavní využití patří stanovení rotační a vibrační teploty plazmatu (str. 26, 27), elektronové excitační teploty nebo složení emitujících částic. Na rotační teplotu se aproximuje hodnota teploty neutrálního plynu při splnění termodynamické rovnováhy, na základě změřené intenzity emitovaného záření[27], [28].



Obr. 5 Energetické hladiny v atomu: z-základní stav, m-metastabilní stav, x- excitovaný stav,  $\Delta E_{xm}$   $\Delta E_{mz}$  – energetické rozdíly mezi hladinami [27]

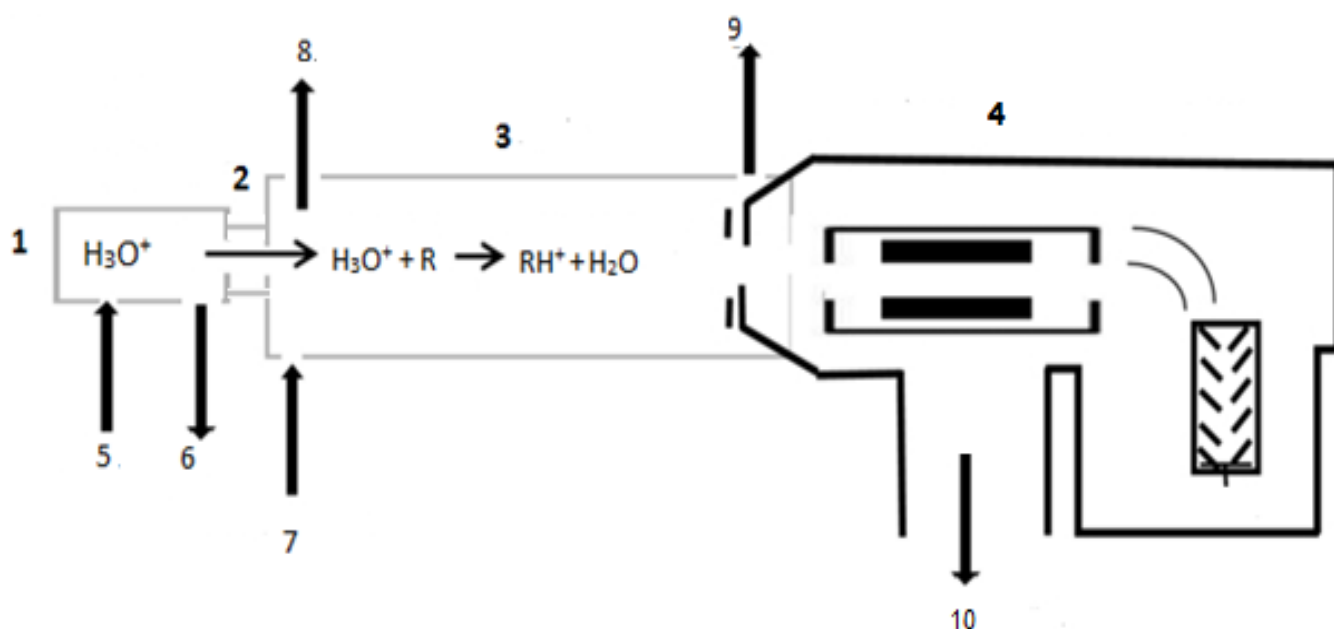
Metastabilní stavy atomů a molekul mají nejvýznamnější roli při excitaci stavů s dlouhou dobou života. Při metastabilních stavech zakazují výběrová pravidla přechody, které mají dipólové vyzařování. Tyto stavy se mohou velmi obtížně detekovat emisně, a proto se detekují pomocí absorpce záření, které je způsobeno z externího zdroje (Obr. 5 přechod 3). Na diagnostiku tedy nejsou vhodné všechny přechody. Přechod číslo 1, který je do základní hladiny, je doprovázen rezonančním zářením. To podléhá silné absorpci v plynu a většinou se vyskytuje v UV oblasti. Tyto skutečnosti značně komplikují vyhodnocení, a proto se hledají přechody ve viditelném oblasti, které nezpůsobují samoabsorpci. Mezi takové případy patří například přechod 2 v Obr. 5.

Optická diagnostika slouží výhradně k získání parametrů plazmatu, mezi které patří například stupeň ionizace výboje, hustota plazmatu nebo výše uvedené teploty. Ty se mohou stanovit na základě intenzity spektrální čáry. Tento způsob stanovení předpokládá, že dochází k rozdělení populací na jednotlivých energetických hladinách podle Boltzmannova rozdělení. Dalším způsobem, kterým se dají určit parametry plazmatu, vychází z tvaru a šířky spektrálních čar. Tento způsob pracuje s přirozeným

profilem čar. Ten se odlišuje od Diracovy funkce  $\delta$  (která by plynula z Bohrovy vyzařovací podmínky) důsledkem Heisenbergova principu neurčitosti a jiných rušivých vlivů okolí. V optickém emisním spektru se však při konkrétních vlnových délkách nacházejí charakteristické emisní čáry nebo molekulová spektra. Ty mohou sloužit jako představa o prvkovém složení plazmatu [27], [28], [38].

## 2.6.2 Hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací

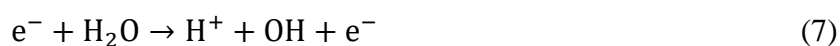
Hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací (PTR-MS) je analytická metoda vhodná pro stanovení prchavých organických sloučenin v reálném čase, bez nutnosti přípravy vzorku. Mezi výhody metody patří velmi nízké detekční limity, minimální spotřeba vzorku, možnost kvalitativní i kvantitativní analýzy. Nevýhodami je vysoká pořizovací cena a skutečnost, že se jedná o destruktivní metodu. Měření s velmi vysokou časovou rozlišovací schopností je mimořádně výhodné tehdy, když je potřebné sledovat rychlé změny koncentrace v ovzduší nebo reaktoru [29], [30].



Obr. 6 Schéma hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací 1-zdroj iontů, 2-krátká driftová trubice, 3-driftová trubice, 4-systém detekce, 5-vstup vodní páry, 6-výstup vodní páry, 7-vstup vzorku, 8, 9, 10- vakuový systém převzato a upraveno z [30]

Jako reakční plyn se nejčastěji používají ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$ , které se generují z vodní páry ve výboji s dutou katodou [29].

Primární reakce v duté katodě



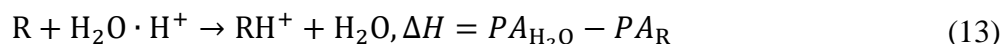


Poté se v krátké driftové trubici pomocí iont-molekulových reakcí vytvoří velmi čistý iont  $H_3O^+$  [29], [38].

Sekundární reakce v duté katodě



Díky vysoké čistotě iontů  $H_3O^+$  není potřebný hmotnostní filtr mezi iontovým zdrojem a driftovou trubicí a ionty můžou být vstříkovány přímo do trubice. V driftové trubicí jsou analyzované látky urychleny od zdroje směrem k analyzátoru a srážejí se s primárními ionty  $H_3O^+$ . Tímto způsobem dochází k přenosu protonu důsledkem vyšší protonové afinity a následné separaci na základě iontové mobility.



Reakce musí být exotermická  $\Delta H < 0$ , aby došlo k protonaci molekuly analytu. Z kinetického hlediska se jedná o reakci druhého řádu.

$$-\frac{d[H_3O^+]}{dt} = k \cdot [R] \cdot [H_3O^+] \quad (14)$$

Protože reakční plyn je ve velkém nadbytku  $[H_3O^+] \gg [R]$ , platí, že  $[H_3O^+]$  je konstantní a reakce je tedy psoudoprvního řádu. Pokud jako jediný produkt vzniká  $RH^+$  je možné napsat jednoduchou kinetickou rovnici.

$$\frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} = k \cdot [R] \cdot t, \quad (15)$$

kde  $k$  představuje rychlostní konstantu přenosu protonu a  $t$  je doba reakce [31], [29], [38].

Nepřítomnost hmotnostního filtru má za následek menší ztráty iontů  $H_3O^+$ , to vede k mimořádně nízké mezi detekce. Ta dosahuje až k jednotkám pptv. Na konci driftové trubice dochází k separaci protonovaných molekul pomocí vhodného analyzátoru. Mezi stále dost rozšířené systémy pro analýzu patří kvadrupólový hmotnostní filtr.

Kvadrupól byl v době jeho vzniku velmi výhodný díky tomu, že nepožadoval magnetické pole. Je tvořen pomocí čtyř tyčí, z nichž se vždy dvě naproti sobě nacházejí ve vodivém spojení. Mezi obě dvojice je vkládáno radiofrekvenční napětí. To vytváří elektrostatické pole a pomocí stejnosměrného proudu se nastavují oscilace. Na iont, který vletí do prostoru mezi tyčemi kvadrupólu, začne působit elektrostatické odpuzování a přitahování. Při nastavených parametrech dosáhnou stabilní trajektorie pouze ionty se specifickou hodnotou  $m/z$ . Ty

následně dopadnou na detektor. Ostatní ionty signál negenerují. Dochází k postupnému skenování hmotnostních spekter. Protože se dají parametry nastavovat, označuje se kvadrupól jako laditelný filtr [30], [32], [38].

Jako analyzátor protonovaných molekul byl v této práci využit analyzátor doby letu (TOF). Ten má jak velmi dobré rozlišení, tak také velmi vysokou citlivost. Měření založené na TOF je prováděno v průletových trubicích, které mají různou délku nebo průměr. V přítokové trubici většinou není elektrické ani magnetické pole. TOF patří mezi pulzní techniky, protože dochází k urychlení iontů při vstupu do průletové trubice pomocí energetického pulzu. Ionty s různým  $m/z$  získají stejnou kinetickou energii. To znamená, že součin hmotnosti a druhé mocniny rychlosti je konstantní. Tím pádem těžší ionty potřebují delší čas k průletu trubicí než lehčí ionty.

$$E_p = ezU = \frac{1}{2}mv^2 = E_k, \quad (16)$$

kde  $E_p$  je potenciální energie, která je udělena elektrickým polem,  $e$  je elementární náboj,  $z$  je počet elektrických nábojů,  $m$  představuje hmotnost a  $v$  je rychlost.

$$v = \frac{L}{t}, \quad (17)$$

kde  $L$  je délka průletové trubice.

$$t = \frac{L}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{z}}, \quad (18)$$

$$\frac{m}{z} = 2eU \frac{t^2}{L^2}. \quad (19)$$

V reálných iontových zdrojích pro TOF-MS má negativní vliv počáteční rychlost a směr iontů. Ionty, které mají počáteční rychlost orientovanou směrem k detektoru k němu dorazí dříve než stejné ionty s opačně orientovanou rychlostí. Ty jsou nejprve zpomalené a otočené. V důsledku této skutečnosti dochází ke snížení rozlišení. Z tohoto důvodu došlo k zavedení reflektoru, který značně zvyšuje rozlišení. Jedná se o soustavu elektrod, které mají postupně se zvyšující potenciál. Ionty s vyšší hodnotou energie pronikají hlouběji do elektrostatického pole, tím dochází k prodloužení jejich dráhy. Tato hloubka průniku nezávisí na poměru  $m/z$ , ale pouze na jejich kinetické energii. Ke zvýšení rozlišení dochází pomocí prodloužení dráhy letících iontů [32].

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}, \quad (20)$$

kde  $R$  je rozlišení,  $t$  je doba letu a  $\Delta t$  je časový interval detekce iontů se stejným  $m/z$ .

PTR-MS patří mezi měkké ionizační metody s malou až žádnou fragmentací. Tím pádem vytváří jednodušší spektra. To je zejména výhodné při kvantitativní analýze nebo online

monitorování, protože signál z protonovaného analytu je přímo úměrný koncentraci složek ve vzorku. Tím pádem pokud jsou v rovnici (15) známé  $k$  i  $t$  a dojde ke změření signálu, je pak velmi jednoduché určit absolutní koncentraci analytu  $R$ . Bohužel PTR-MS není unikátní analytická metoda pro stanovení identity látek se stejnými poměry  $m/z$ . Eliminace omezené specifčnosti dochází různými metodami, například měřením izotopových poměrů, variací sníženého pole, využití jiného iontu k protonizaci ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ), spojení PTR-MS s plynovou chromatografií nebo využití vysoko rozlišovacího analyzátoru doby letu PTR-TOF-MS. Nedochozí však k rozlišení izomerů, protože mají stejný sumární vzorec [32], [38].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Cíl práce

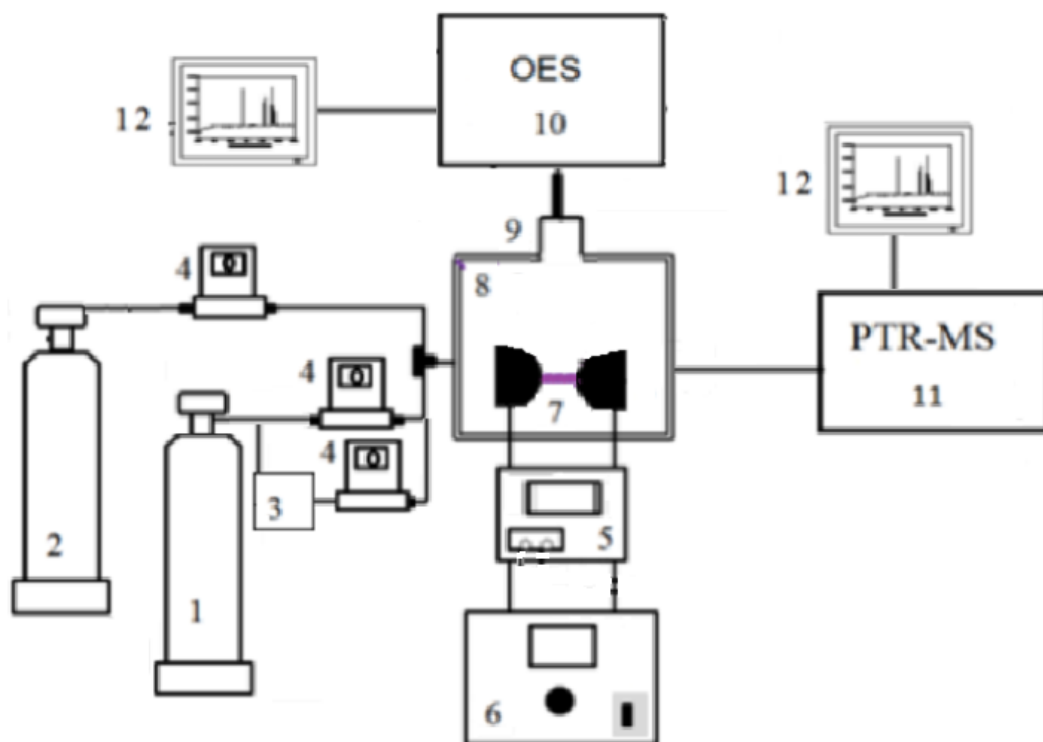
Ve světě vzniká neustále více studií zaměřených na objevování, charakterizaci nebo zkoumání exoplanet, ale stále o nich víme docela málo. Tato práce je proto zaměřená na laboratorní simulaci procesů iniciovanými elektrickými výboji v plynných směsích a zkoumá vliv příměsi vody. To nám může pomoci pro pochopení důležitých fyzikálně-chemických procesů, které probíhaly kdysi na Zemi a stále ještě probíhají ve vesmíru.

Důležitou částí práce je tedy experimentální simulace atmosfér exoplanet a vliv vody na ně. Tyto reakce probíhají pomocí elektrických výbojů. Probíhající chemické reakce, vznikající produkty a jejich přeměny na složitější látky byly studovány pomocí optické emisní spektroskopie OES a *in situ* hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací PTR-MS.

#### 3.2 Schéma experimentální aparatury

Základní uspořádání aparatury je vidět na (Obr. 7).

Experiment probíhal v přesně definované atmosféře. Nejprve bylo nutno zkontrolovat těsnost reaktoru. Poté se reaktor naplnil plynem, který tvořil hlavní část atmosféry ( $N_2$  nebo  $CO_2$ ). průtok tohoto plynu byl nastaven na 200 sccm. Pro ustálení rovnováhy se nechal reaktor profukovat tímto plynem nejméně 45 minut.



Obr. 7 schéma aparatury: 1 – zásobní láhev hlavního plynu atmosféry, 2 – zásobní láhev pomocného plynu, 3 – nádoba s vodou, 4 – regulátory hmotnostních průtoků, 5 – VN stejnosměrný zdroj napětí, 6 – regulátor střídavého proudu, 7 – elektrody, 8 – vlastní reaktor, 9 – okénko z křemenného skla, 10 – optický emisní spektrometr, 11 – PTR-TOF-MS, 12 – počítač upraveno podle [33]

Po uplynutí této doby došlo k zapálení elektrického výboje. Pro všechny experimenty byl použit doutnavý výboj za atmosférického tlaku. Aby došlo k zapálení výboje, musely se elektrody umístit do vzdálenosti 1-2 mm od sebe. Pro zapálení výboje byla potřeba vložit poměrně velké napětí (až 5 kV), které v momentě zapálení výboje prudce kleslo na 400 V. Střední hodnoty elektrických parametrů v době výboje byly sledovány pomocí ampérmetru zabudovaného ve stroji. Další parametry byly získávány pomocí optického spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550. Reaktor proto obsahoval okénko z křemenného skla. Před okénko byla umístěna čočka z křemenného skla, do jejíhož ohniska byl nasměrován optický kabel přenášející světlo emitované plazmatem přímo do spektrometru.

Následně se do hlavního plynu použité atmosféry přivedl tentýž plyn, který se předtím nechal probublávat přes vodu. Poté se do této směsi přidal metan v případě dusíkaté atmosféry nebo dusík v případě atmosféry tvořené oxidem uhličitým. Složení směsi pracovních plynů (Tab. 2, Tab. 3) se nastavovalo pomocí regulátorů hmotnostního průtoku. Reaktor byl každou směsí profukován, dokud se neustavila rovnováha, což trvalo minimálně 45 minut.

Plynné produkty, které vznikaly ve výboji, byly analyzovány pomocí *in situ* PTR-TOF-MS. Měření probíhalo v proudícím režimu. Odběr probíhal na výstupu z reaktoru. Ten byl přímo napojen na vstup do hmotnostního spektrometru. Jednotlivá spektra byla naměřena pro všechny vytvořené atmosféry (Tab. 2, Tab. 3) při výbojovém proudu 30 mA. Seznam se specifikacemi použitých zařízení je uveden v (Tab. 4)

Tab. 2 Složení jednotlivých směsí atmosféry tvořené dusíkem při celkovém průtoku 200 sccm.

Směs	Dusík (sccm)	Dusík s vodou (sccm)	Metan (sccm)
1	200	0	0
2	200	0	2
3	195	5	4
4	195	5	0
5	195	5	2
6	195	5	4
7	190	10	0
8	190	10	2
9	190	10	4
10	185	15	0
11	185	15	2
12	185	15	4
13	180	20	0

Směs	Dusík (sccm)	Dusík s vodou (sccm)	Metan (sccm)
14	180	20	2
15	180	20	4

Tab. 3 Složení jednotlivých směsí atmosféry tvořené oxidem uhličitým při celkovém průtoku 200 sccm.

Směs	CO <sub>2</sub> (sccm)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)
1	200	0	0
2	200	0	2
3	200	0	4
4	195	5	0
5	195	5	2
6	195	5	4
7	190	10	0
8	190	10	2
9	190	10	4
10	185	15	0
11	185	15	2
12	185	15	4
13	180	20	0
14	180	20	2
15	180	20	4

Tab. 4 Seznam a specifikace zařízení použitých v experimentu

Zařízení	Specifikace
Zdroj napětí	Max. napětí 5,5 kV; max. proud 50 mA
Regulátor hmotnostních průtoků	Bronkhorst, FMA mass flow controller, rozsah 200 a 20 sccm, kalibrované na N <sub>2</sub>
Regulátor hmotnostních průtoků	Bronkhorst, FMA mass flow controller, rozsah 4 sccm, kalibrované na CH <sub>4</sub>
Sonda pro vysoké napětí	Tektronix P6015A
Digitální osciloskop	Tektronix TOS 1012
Rotační olejová vývěva	LAVAT, VR005-20
Optický emisní spektrometr	Jobin Yvon TRIAX 5
Zařízení	Specifikace
Detektor	Hamamatsu, CCD detektor; chlazený kapalným N <sub>2</sub> ; 1024x256 pixel



Zařízení	Specifikace
Hmotnostní spektrometr	Ionicon, PTR-TOF-MS 1000
Ionizátor	Ionicon, proton-transfer-reaction
Analyzátor	Analyzátor doby letu (Time of flight – TOF)

### 3.3 Měření optické emisní spektroskopie plazmatu

Pro zpracování emisního záření plazmatu byl v této práci využit optický spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550. Reaktor proto obsahoval okénko z křemenného skla. Před okénko byla umístěna čočka z křemenného skla, do jejíhož ohniska byl nasměřován optický kabel přenášející světlo emitované plazmatem přímo do spektrometru. Před ní se nachází adaptér, který usměrňuje paprsek přímo na vstupní štěrbinu spektrometru. Před vstupem signálu do přístroje se nachází optický filtr. Ten zajišťuje odfiltrování určitého rozsahu vlnových délek a zabraňuje přítomnosti spekter vyšších řádů. Pomocí softwaru SYNER JY je možné nastavit šířku vstupní štěrbinu. Pro rozložení světla se ve spektrometru nachází tři rozličné mřížky uchycené na kruhovém držáku. Pomocí ovládacího programu se dá kruhový držák otáčet a tímto způsobem vyměňovat jednotlivé mřížky.

Výsledný signál je detekován pomocí polovodičového CCD detektoru, který má rozlišení 1024–256 pixelů. Každý pixel má rozměr  $26 \times 26 \mu\text{m}$ . Aby došlo ke snížení elektronického šumu, je potřeba schladit detektor pomocí kapalného dusíku. Detektor je schopen simultánně měřit části spektra podle nastavené mřížky a rozsahu vlnových délek.

Tab. 5 Specifikace optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550

<b>Ohnisková vzdálenost</b>	55 cm
<b>Rozměry disperzní mřížky</b>	76 mm × 76 mm
<b>Velikost vstupní štěrbinu</b>	0–2 mm
<b>Možné hustoty mřížek</b>	300, 1200 nebo 3600 vrypů/mm
<b>Teplota chlazeného detektoru</b>	145–150 K

Tab. 6 Použité experimentální nastavení spektrometru v této práci

<b>Hustota mřížky</b>	1200 a 3600 vrypů /mm (CO <sub>2</sub> ) 1200 nebo 3600 vrypů/mm (N <sub>2</sub> )
<b>Integrační doba</b>	5 s (CO <sub>2</sub> ) 2, 0,1, 10 a 1 s (N <sub>2</sub> )
<b>Šířka vstupní štěrbin</b>	30 μm
<b>Počet akumulací</b>	1
<b>Rozsah vlnových délek</b>	200–900 nm

Pro měření OES dusíkové atmosféry bylo použito celkem 6 různých nastavení spektrometru (3600 vrypů /nm, střed 385 nm, 1 s; 3600 vrypů /nm, střed 247 nm, 10 s; 3600 vrypů /nm, střed 310 nm, 10 s; 1200 vrypů /nm, 300-500 nm, 0,1 s; 300 vrypů /nm, střed 520 nm, 2 s a 300 vrypů /nm, 630-930 nm, 2 s, žlutý filtr)

Pro atmosféru oxidu uhličitého bylo použito celkem 3 různé nastavení spektrometru (3600 vrypů /nm, 200-350, 2 s; 1200 vrypů /nm, 270-600 nm, 5 s a 1200 vrypů /nm, 550-900 nm, 5 s, žlutý filtr)

Optická emisní spektroskopie byla v této práci využita k určení parametrů plazmatu, mezi které patří například rotační nebo vibrační teplota

### 3.3.1 Výpočet rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Při změně rotačního stavu dochází k rychlému opětovnému ustálení Boltzmanova rozdělení. Proto se rotační teplota považuje za teplotu neutrálního plynu a jedná se důležitou charakteristiku plazmatu. Tento předpoklad platí převážně v případě, kdy plazma tvoří pouze molekuly jednoho plynu. Pokud jsou přítomny odlišné směsi plynů, dochází tím pádem k narušení Boltzmanova rozdělení, a je možné naměřit odlišné teploty pro každou molekulu.

Předpokládá se, že počet molekul, které se nacházejí v různých rotačních hladinách dané vibrační hladiny v určitém elektronovém stavu, je možné popsat pomocí Boltzmanova rozdělovacího zákona

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \exp\left(\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right), \quad (21)$$

kde  $N_J$  je počet molekul v excitovaném stavu,  $N_{J=0}$  je počet molekul v základním stavu,  $h$  je Planckova konstanta,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $B$  je rotační konstanta horního elektronového stavu a  $J$  je daný rotační stav. Poté je možné na základě kvantové mechaniky

pomocí naměřených intenzit jednotlivých rotačních čar v určitém vibračním pásu sestrojít lineární závislost (pyrometrickou přímkou) [28], [31], [38].

$$\ln \sum \frac{I_{n',v',J}^{n,v,J}}{J+1} = -\frac{hcB}{kT_r} JS_J, \quad (22)$$

kde je  $I_{n',v',J}^{n,v,J}$  intenzita rotační čáry a  $S_J$  je Hönel-Londonův faktor.

Pomocí směrnice  $K$  v rovnici (22) jsme schopny vypočítat rotační teplotu

$$T_r = -\frac{hcB}{Kk}. \quad (23)$$

### 3.3.2 Výpočet vibrační teploty

Excitační teplota nebo také vibrační teplota charakterizuje vibrační rozdělení molekulových stavů. Pokud nastane termodynamická rovnováha, může vibrační teplota posloužit ke charakterizaci teploty neutrálního plynu. V neizotermickém plazmatu ale bývá větší, než je rotační teplota, a menší, než je elektronová teplota. Opět se předpokládá platnost Boltzmanovského rozdělení molekul na jednotlivé vibrační hladiny.

Intenzita jednoho vibračního pásu je poté možné vyjádřit

$$I_{v',v''} = konst v^4 A(v', v'') \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right), \quad (24)$$

kde  $I_{v',v''}$  je intenzita vibračního pásu,  $v$  je vlnčet hrany pásu nebo vibračního pásu,  $A(v', v'')$  je pravděpodobnost přechodu a  $v', v''$  jsou vibrační kvantová čísla nižší a vyšší kvantové hladiny. K posouzení, jestli je vibrační rozdělení Boltzmanovské nebo není, se používá závislost levé strany rovnice (25) na vibrační energii. Pokud je závislost lineární, je možné zlogarizováním rovnice (24) sestrojít závislost [28],[34], [38].

$$\ln \frac{I_{v',v''}}{v^4 A(v', v'')} = -\frac{1}{kT_v} E_v + konst. \quad (25)$$

Pomocí směrnice  $K$  v rovnici (25) je možné jednoduše vypočítat vibrační teplotu.

$$T_v = -\frac{1}{Kk}. \quad (26)$$

## 3.4 Hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací

Studium probíhajících chemických procesů, analýza vznikajících produktů a jejich přeměna na složitější látky, probíhá v této práci pomocí hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací (str 18). Byl použit hmotnostní spektrometr PTR-TOF-MS, který prováděl měření v reálném čase přímo na místě. Základní specifikace jsou uvedeny v Tab. 7

Tab. 7 Základní specifikace PTR-TOF-MS 1000

<b>Typ ionizace</b>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ionty
<b>Rozlišení FWHM</b>	> 1000 m/Δm; pro m/z > 60
<b>Citlivost</b>	> 40 cps/ppbv
<b>Limit detekce</b>	< 10 pptv
<b>Lineární rozsah</b>	10 pptv – 20 ppmv
<b>Doba odezvy</b>	< 100 ms
<b>Proud iontového zdroje</b>	5 mA
<b>Rozsah hmotností</b>	1–520 amu

Naměřené spektrum bylo v rozsahu molárních hmotností od 10 do 520 amu. Část spektra s dostatečnou intenzitou píků byla v rozsahu od 15 do 120 amu, při vyšších hmotnostech nebyly žádné látky detekovány.

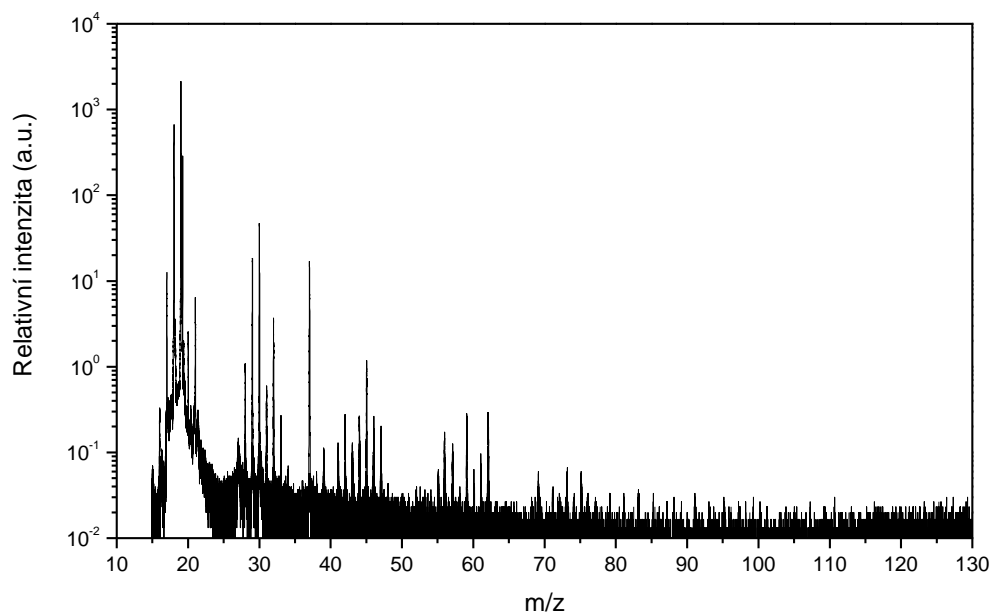
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Výsledky PTR-TOF-MS měření

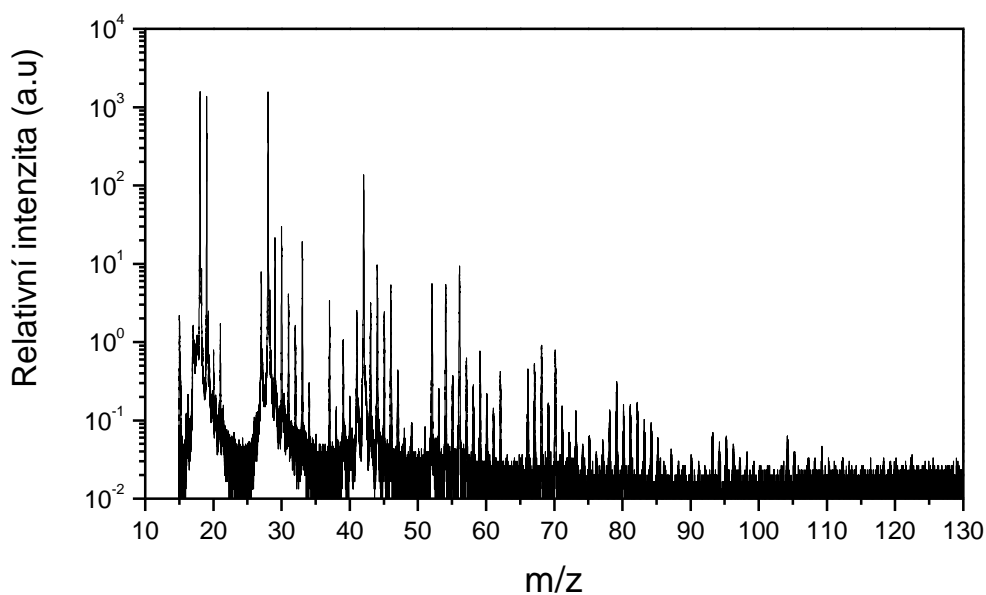
Experiment probíhal v definované atmosféře. Nejprve bylo nutno zkontrolovat těsnost reaktoru. Poté se reaktor naplnil plynem, který tvořil hlavní část atmosféry ( $N_2$  nebo  $CO_2$ ). průtok tohoto plynu byl nastaven na 200 sccm. Po dosažení atmosférického tlaku se pro ustálení rovnováhy nechal reaktor profukovat tímto plynem nejméně 45 minut

#### 4.1.1 Dusíkatá atmosféra

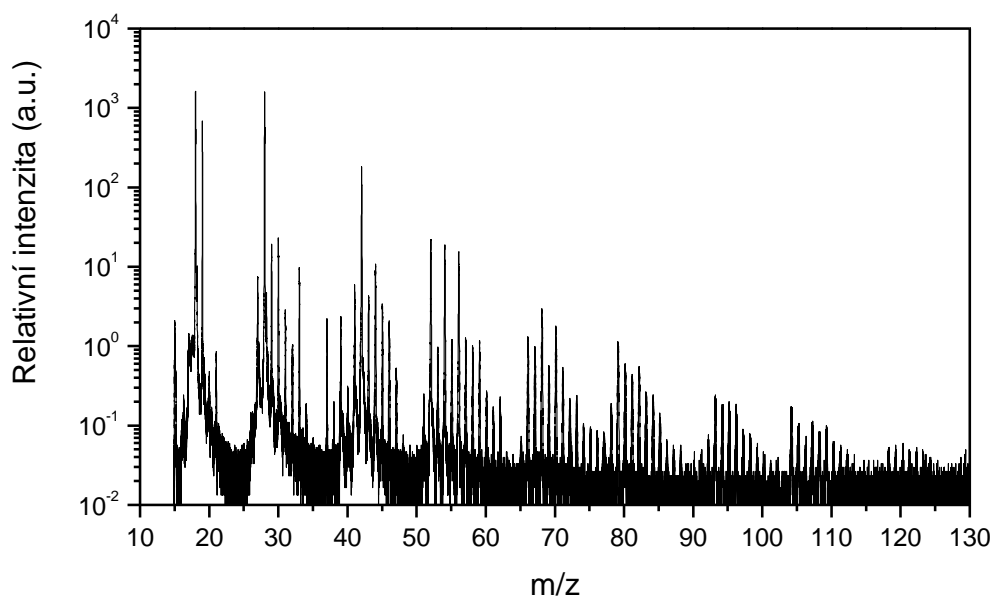
Všechna měření probíhala za atmosférického tlaku a za laboratorní teploty. Proud dodávaný do výboje byl během všech měření nastaven na 30 mA. Podmínky jednotlivých měření se lišily pouze ve složení plynné směsi (Tab. 2). Na následujících obrázcích jsou znázorněna spektra při nejvyšším průtoku vodní páry a různém průtoku metanu (Obr. 8, Obr. 9, Obr. 10). Vodní pára v tomto případě působila jako donor kyslíku a vodíku a metan jako donor uhlíku a vodíku. S postupným zvyšováním koncentrací příměsí docházelo k vytváření složitějších sloučenin s vyšší molekulovou hmotností, k výrazné tvorbě sloučenin docházelo v rozsahu od 10 do 130 m/z.



Obr. 8 Hmotnostní spektrum při průtoku dusíku 180 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu



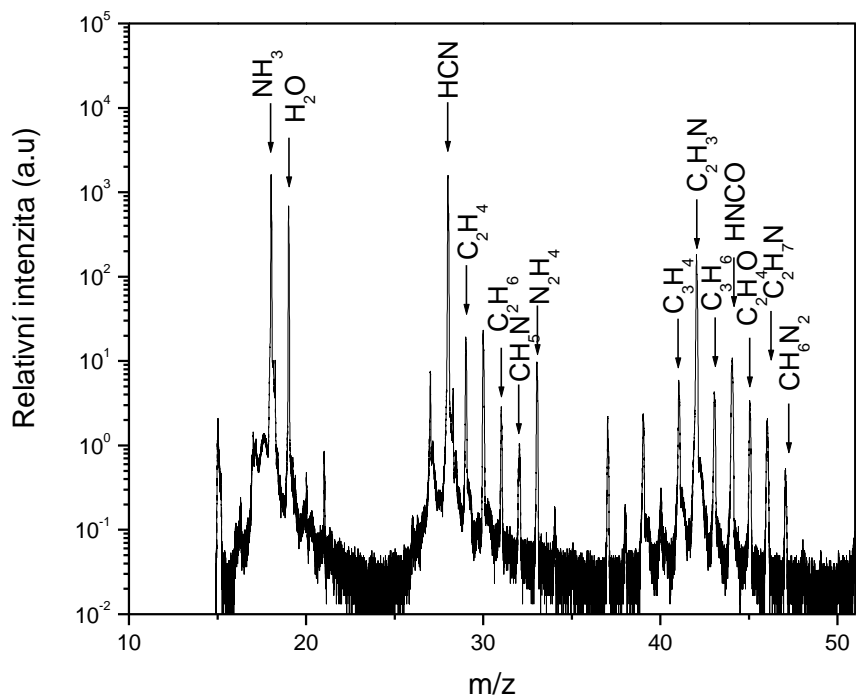
Obr. 9 Hmotnostní spektrum při průtoku dusíku 180 sccm, 20 sccm vody a 2 sccm metanu, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu



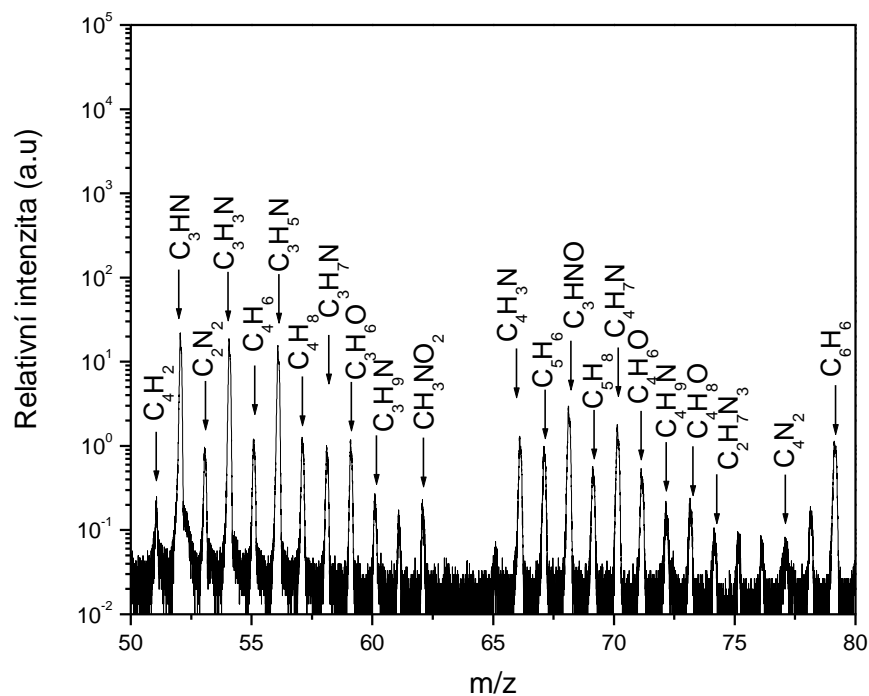
Obr. 10 Hmotnostní spektrum při průtoku dusíku 180 sccm, 20 sccm vody a 4 sccm metanu, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu

Znázorněná spektra demonstrují skutečnost, že se zvyšujícím se průtokem metanu docházelo ke zvýšení intenzit detekovaných produktů. Tento trend je nejvíce patrný u produktů s vyššími molekulovými hmotnostmi. Výrazné rozdíly v intenzitě jsou vidět už například u kyanoacetylenu  $C_3HN$  s molekulovou hmotností 51 amu. Látky s molekulovou hmotností nad 90 amu mají při průtoku 2 sccm velmi nízkou intenzitu, která roste s navýšením průtoku metanu. Vliv vodní páry na tvorbu produktů je detailněji popsán později. Hlavními detekovanými sloučeninami pomocí PTR-TOF-MS byly amoniak  $NH_3$  (17 amu), kyanovodík  $HCN$  (27 amu), acetonitril  $CH_3CN$  (41 amu), kyseliny izokyanaté  $HNCO$

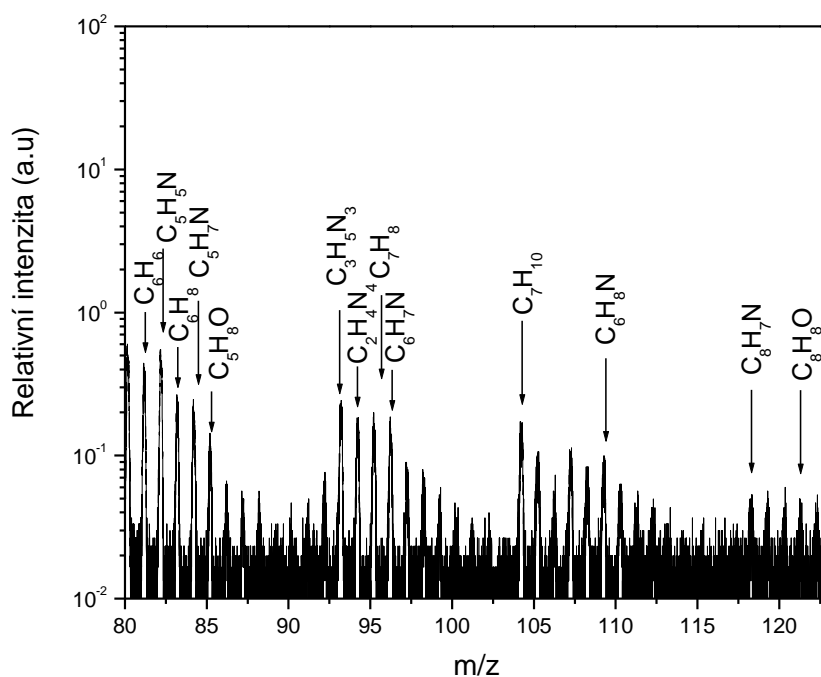
(43 amu), acetaldehyd  $C_2H_4O$  (44 amu), kyanoacetylen  $C_3HN$  (51 amu). Další detekované sloučeniny jsou uvedeny v Tab. 8. Pro lepší grafické znázornění detekovaných plynných sloučenin bylo hmotnostní spektrum s identifikací hlavních produktů rozděleno do tří částí (Obr. 11, Obr. 12, Obr. 13).



Obr. 11 Identifikované hmotnostní spektrum produktů vznikajících ve výboji při průtoku dusíku 180 sccm, metanu 4 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu - 1. část



Obr. 12 Identifikované hmotnostní spektrum produktů vznikajících ve výboji při průtoku dusíku 180 sccm, metanu 4 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu - 2. část



Obr. 13 Identifikované hmotnostní spektrum produktů vznikajících ve výboji při průtoku dusíku 180 sccm, metanu 4 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu - 3. část

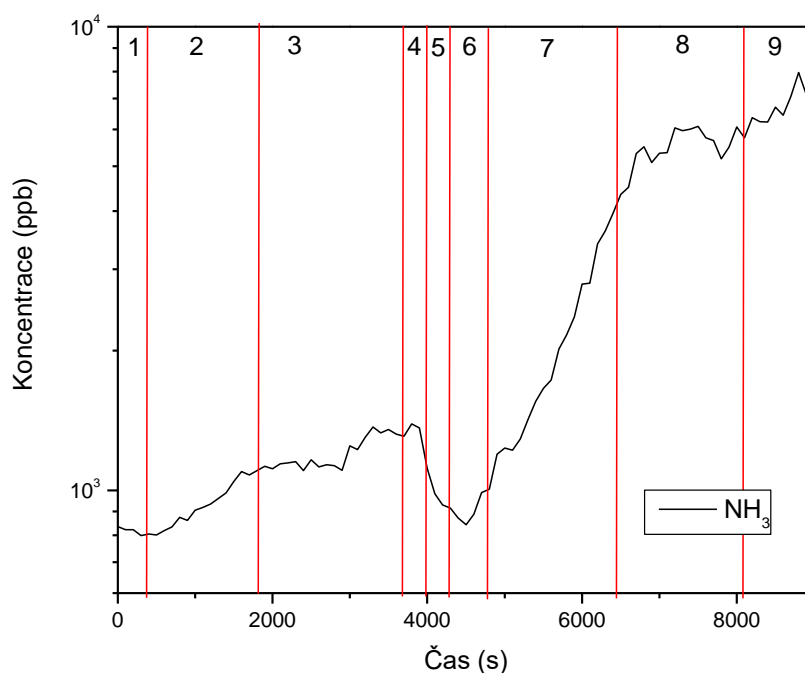


Tab. 8 Produkty detekované pomocí PTR-TOF-MS

Molekulová hmotnost (amu)	Sumární vzorec	Název
17	NH <sub>3</sub>	amoniak
27	HCN	kyanovodík
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	etylen
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etan
31	CH <sub>5</sub> N	metanimin
32	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	hydrazin
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	propyn
41	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	acetonitril
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen
43	HNCO	kyselina isokyanatá
44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	acetaldehyd
45	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	dimethylamin
46	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	metandiamin
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	diacetylen
51	C <sub>3</sub> HN	kyanoacetylen
52	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	dikyan
53	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	akrylonitril
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	cyklobutan
55	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	ethylkyanid
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-metyl-1-propen
57	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	allylamin
58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aceton
59	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	propylamín
61	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	nitromethan
65	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N	kyanopropin
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	cyklopentadien
67	C <sub>3</sub> HNO	isokyanoethylen
68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadien
69	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	butyronitril
70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-butenal
71	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N	m,p-xylen
72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	butan-2-on
73	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	o-xylen
76	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	dikyanoacetylen
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen
79	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	pyridin
80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	cyklohexadien
81	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	cyklopropylacetonitril
82	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	2-metylfuran
83	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	pentannitril

Molekulová hmotnost (amu)	Sumární vzorec	Název
84	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	kyanoguanidin
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen
93	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	anilin
94	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	1-hepten-6-yn
95	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	cyklopentenkarbonil
102	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	fenyl acetylen
108	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N	dinitilhexan
117	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	benzyl kyanid
120	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	4-metylbenzaldehyd

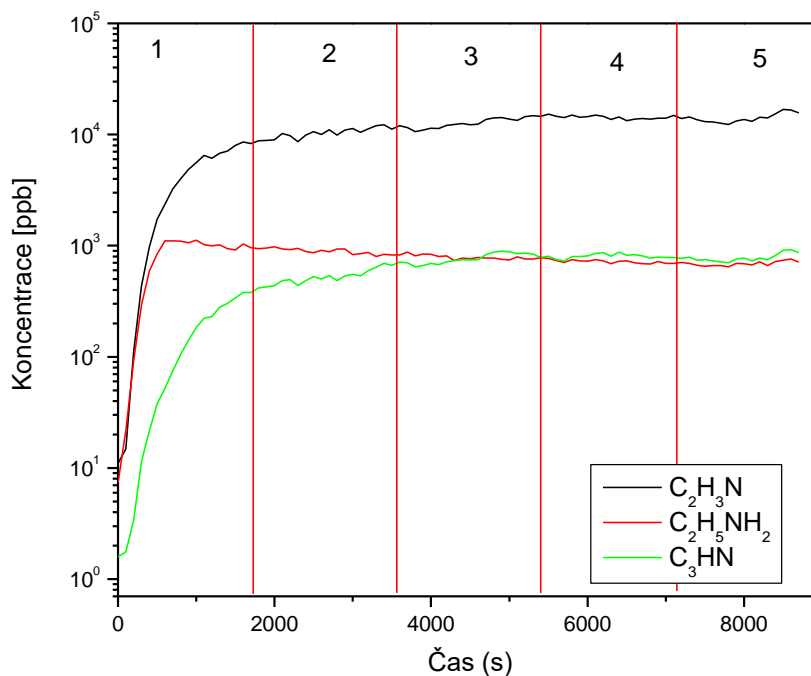
Na obrázku (Obr. 14) můžeme vidět vliv zavedení vody na tvorbu amoniaku. V oblasti 1 byl do reaktoru přiveden pouze dusík. V oblasti 2 došlo k vytvoření výboje. V oblasti 3 začala proudit do reaktoru vodní pára o průtoku 5 sccm. To mělo za následek tvorbu jednoduchých sloučenin. V oblasti 4 došlo k vyměnění vody ve vodní nádrži, protože se zjistila kontaminace vody uhlíkem. V sektoru 5 se nechal reaktor odčerpat, aby se z něj dostal uhlík. V oblasti 6 došlo k uzavření vývěvy. V zóně 7 se zvýšil průtok vodní páry na 10 sccm. To vedlo k růstu koncentrace amoniaku v reaktoru, díky vyšší přítomnosti vodíku v reaktoru, který vznikl rozkladem vodní páry. V oblasti 8 byl průtok navýšen na 15 sccm a v poslední oblasti byl navýšen na 20 sccm. Z obrázku je patrné, že s rostoucím průtokem vodní páry došlo k růstu koncentrace amoniaku.



Obr. 14 Koncentrace amoniaku během zvyšujícího se průtoku vody bez přítomnosti metanu. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu.

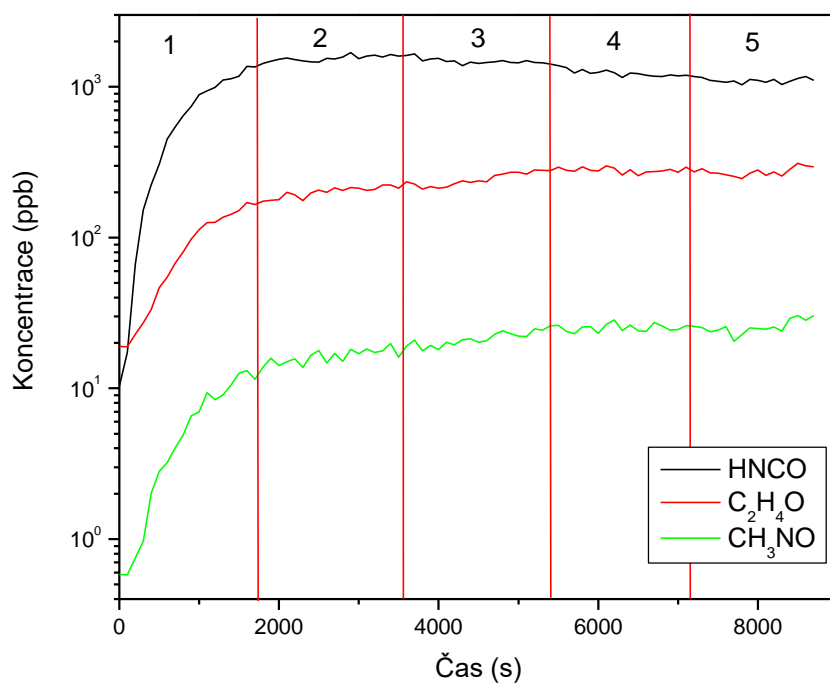
Na obrázku (Obr. 15) je znázorněn vliv zvyšujícího se průtoku vodní páry na vybrané produkty. Vodní pára zde působila jako donor vodíku. V oblasti 1 došlo k zavedení metanu do reaktoru bez přítomnosti vodní páry. U všech pozorovaných látek došlo k nárůstu koncentrace vlivem přítomnosti uhlíku. V oblastech 2, 3, 4 a 5 byla do reaktoru přivedena vodní pára o stále

se zvyšujícím průtokem 5, 10, 15 a 20 scem. Z obrázku jsou patrné dva trendy. U dimethylaminu docházelo k poklesu koncentrace vlivem jeho rozkladu za tvorby složitějších molekul. Naproti tomu u acetonitrilu a kyanoacetalenu docházelo ke zvyšování jejich koncentrací vlivem rostoucí přítomnosti vodíku v reaktoru vlivem zvyšování průtoku vodní páry.



Obr. 15 Koncentrace acetonitrilu, dimethylaminu a kyanoacetylenu během zvyšujícího se průtoku vody při průtoku metanu 2 scem. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu.

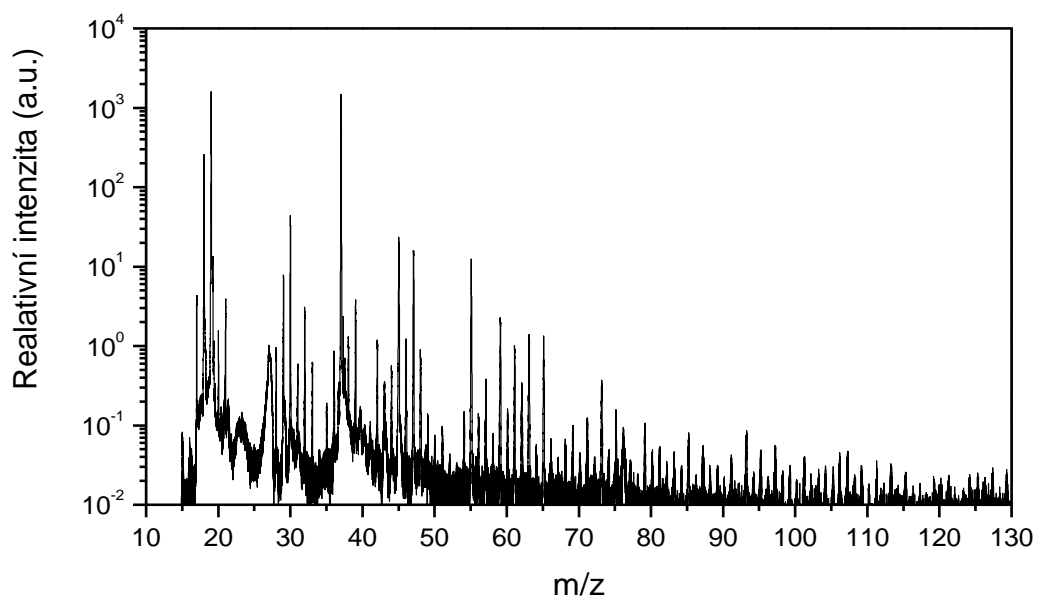
Na obrázku (Obr. 16) je znázorněn vliv zvyšujícího se průtoku vodní páry na vybrané kyslíkaté produkty. Vodní pára zde působila jako donor kyslíku i vodíku. V oblasti 1 došlo k zavedení metanu do reaktoru bez přítomnosti vodní páry. U všech pozorovaných látek došlo k nárůstu koncentrace vlivem přítomnosti uhlíku. V oblasti 2 byla do reaktoru přivedena voda o průtoku 5 scem, přičemž u všech sledovaných látek došlo k nárůstu koncentrace vlivem zvýšené přítomnosti kyslíku v reaktoru. V oblastech 3, 4 a 5 docházelo k zvyšování průtoku vodní páry na 10, 15 a 20 scem. Opět jsou patrné dva trendy. U kyseliny isokyanaté docházelo k poklesu koncentrace vlivem jejího rozkladu za tvorby složitějších molekul. Naopak u acetaldehydu a nitrometanu docházelo k nárůstu jejich koncentrace vlivem zvyšující se koncentrace kyslíku a vodíku v reaktoru.



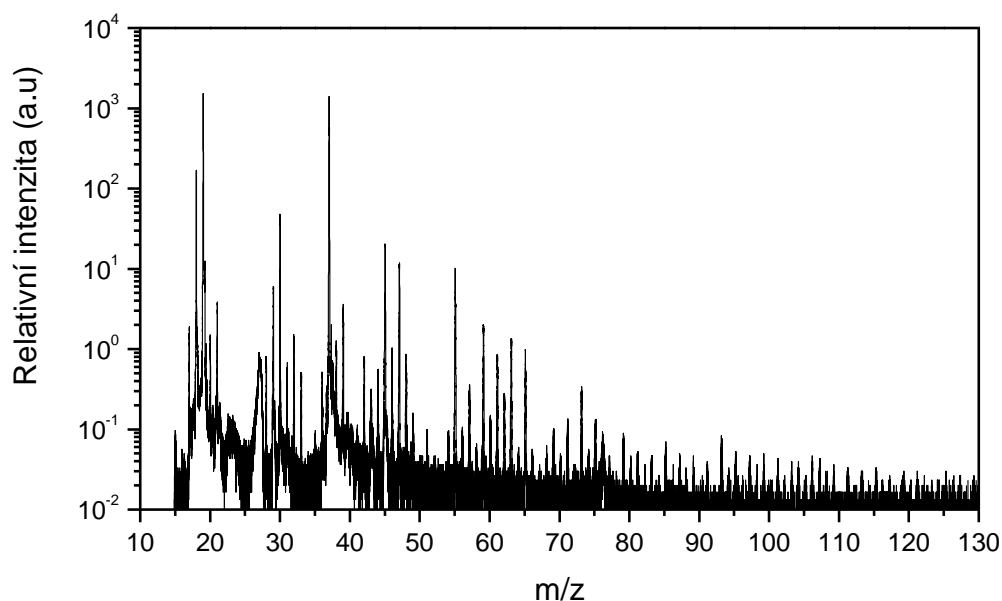
Obr. 16 Koncentrace kyseliny isokyanaté, acetaldehydu a nitromethanu během zvyšujícího se průtoku vody při průtoku metanu 2 sccm. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu.

#### 4.1.2 Atmosféra oxidu uhličitého

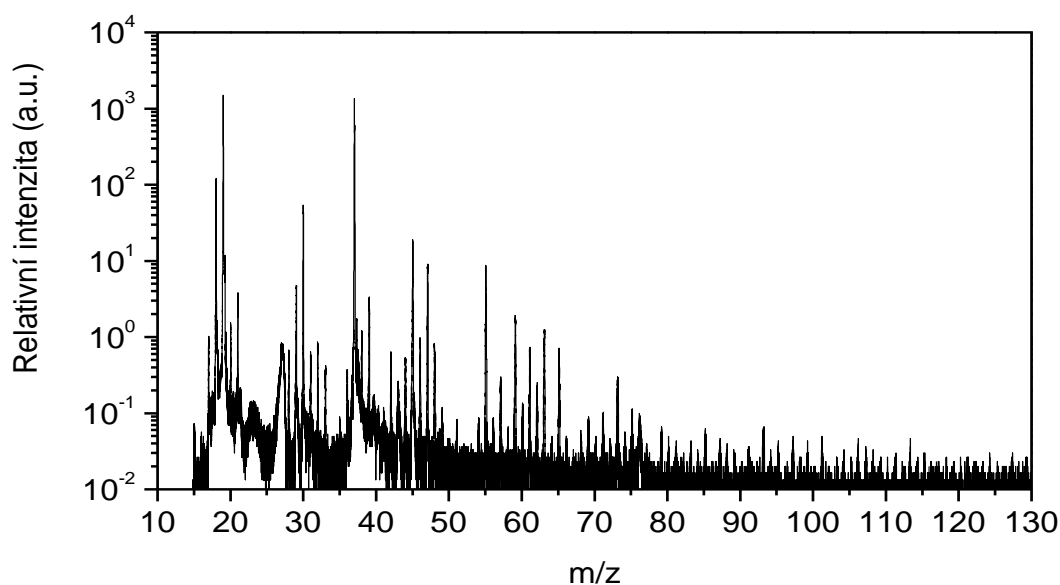
Všechna měření probíhala za atmosférického tlaku a za laboratorní teploty. Proud dodávaný do výboje byl během všech měření nastaven na 30 mA. Podmínky jednotlivých měření se lišily pouze ve složení plyné směsi (Tab. 3). Na následujících obrázcích jsou znázorněna spektra při nejvyšším průtoku vodní páry s různým průtokem dusíku (Obr. 17, Obr. 18, Obr. 19). Vodní pára v tomto případě působila jako donor vodíku a dusík jako zdroj dusíku. S postupným zvyšováním koncentrací příměsí docházelo k vytváření složitějších sloučenin s vyšší molekulovou hmotností. Docházelo k výrazné tvorbě sloučenin v rozsahu od 10 do 120 m/z.



Obr. 17 Hmotnostní spektrum při průtoku oxidu uhličitého 180 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu



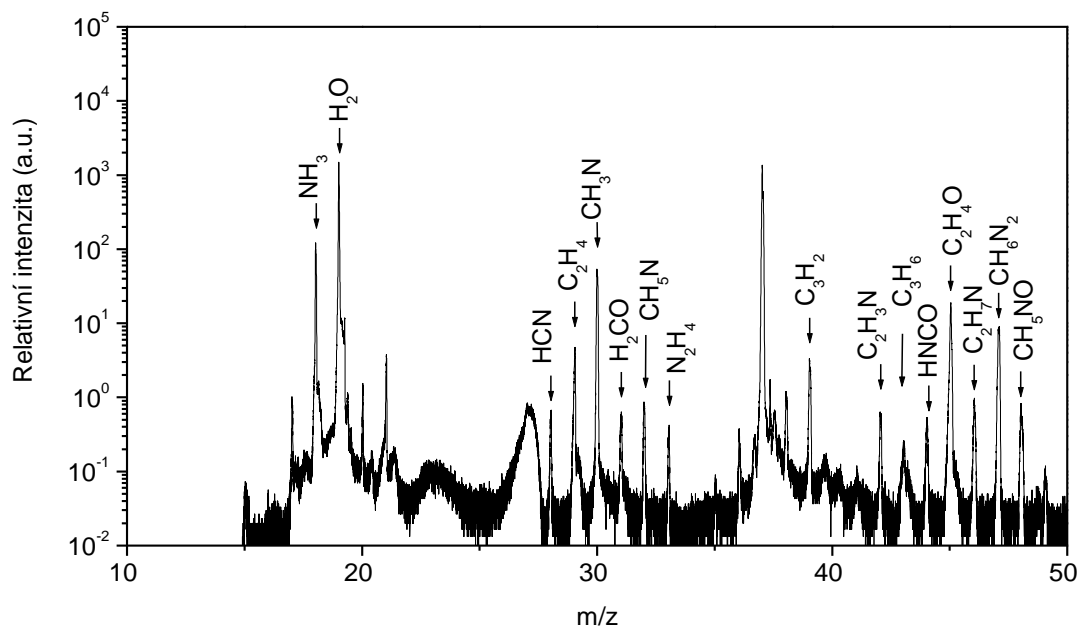
Obr. 18 Hmotnostní spektrum při průtoku oxidu uhličitého 180 sccm a 20 sccm vody a 2 sccm dusíku, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu



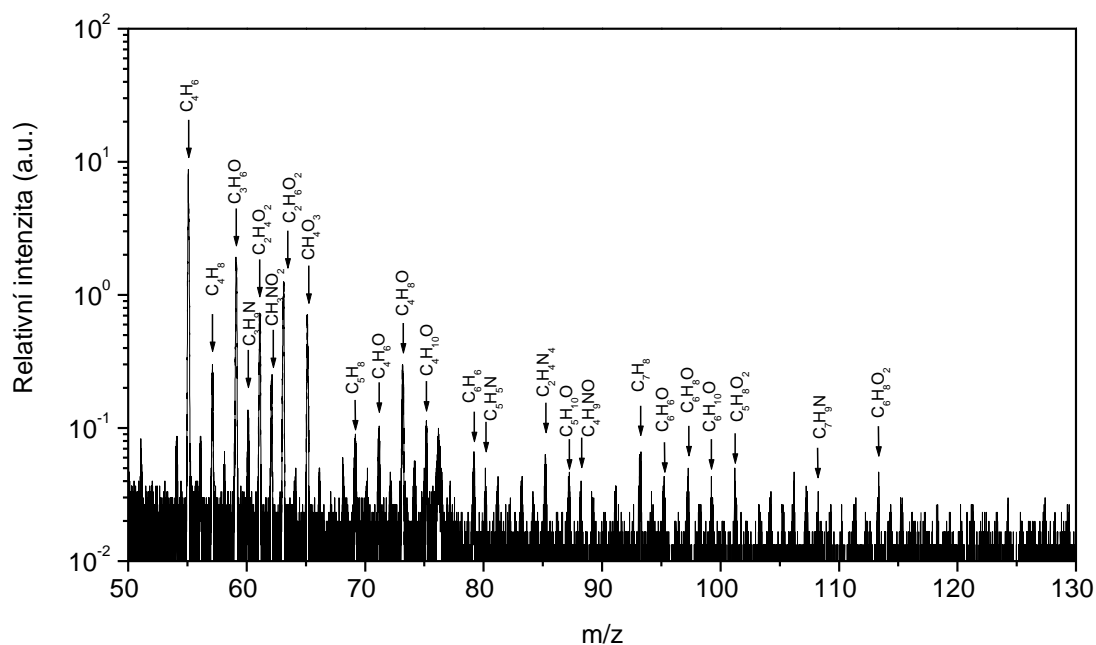
Obr. 19 Hmotnostní spektrum při průtoku oxidu uhličitého 180 a 20 sccm vody a 4 sccm dusíku, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu

Znázorněná spektra demonstrují skutečnost, že se zvyšujícím se průtokem dusíku docházelo ke zvýšení intenzit detekovaných produktů. Tento trend je nejvíce patrný u produktů s vyššími molekulovými hmotnostmi. Výrazné rozdíly v intenzitě jsou vidět už například u cyklobutanu  $C_4H_6$  s molekulovou hmotností 54 amu. V porovnání s dusíkatou atmosférou nedocházelo k tvorbě takového množství produktů. Vliv vodní páry na tvorbu produktů je detailněji popsán později. Hlavními detekovanými sloučeninami pomocí PTR-TOF-MS byly amoniak  $NH_3$  (17 amu), kyanovodík  $HCN$  (27 amu), etylen  $C_2H_4$  (28 amu), formaldehyd  $CH_2O$  (30 amu), acetonitril  $CH_3CN$  (41 amu), kyseliny izokyanaté  $HNCO$

(43 amu), acetaldehyd  $C_2H_4O$  (44 amu), methamid  $CH_3NO$  (45 amu), kyanoacetylén  $C_3HN$  (51 amu). Další detekované sloučeniny jsou uvedeny v (Tab. 9). Pro lepší grafické znázornění detekovaných plynných sloučenin bylo hmotnostní spektrum s identifikací hlavních produktů rozděleno do dvou částí (Obr. 20 a Obr. 21)



Obr. 20 Identifikované hmotnostní spektrum produktů vznikajících ve výboji při průtoku oxidu uhličitého 180 sccm, dusíku 4 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu - 1. část



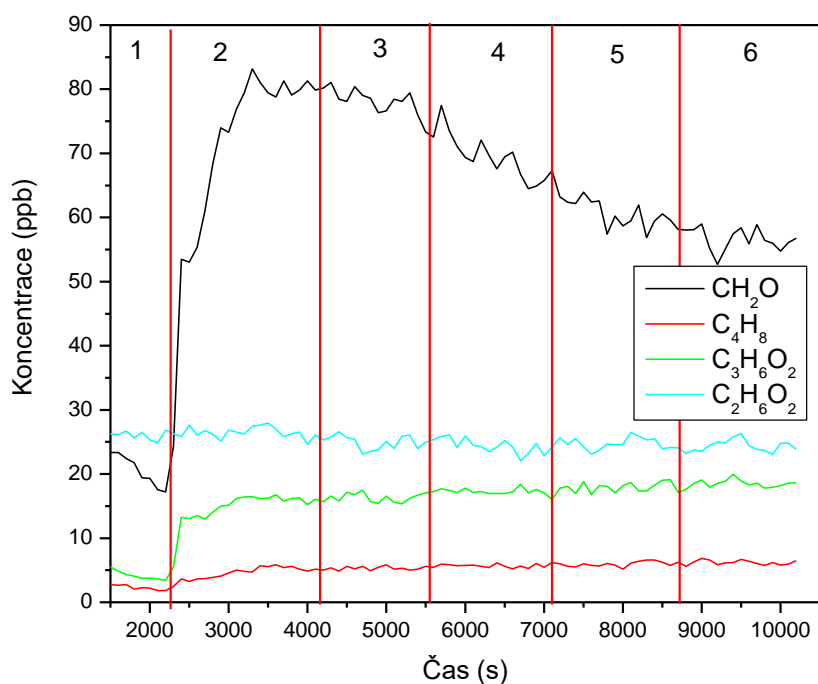
Obr. 21 Identifikované hmotnostní spektrum produktů vznikajících ve výboji při průtoku oxidu uhličitého 180 sccm, dusíku 4 sccm a 20 sccm vody, m/z je uvedeno v protonizovaném stavu - 2. část

Tab. 9 Produkty detekované pomocí PTR-TOF-MS

Molekulová hmotnost (amu)	Sumární vzorec	Název
17	NH <sub>3</sub>	amoniak
27	HCN	kyanovodík
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	etylen
29	CH <sub>3</sub> N	metanimin
30	CH <sub>2</sub> O	formaldehyd
31	CH <sub>5</sub> N	metanimin
32	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	hydrazin
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	cyklopropenyliden
41	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	acetonitril
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen
43	HNCO	kyselina isokyanatá
44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	acetaldehyd
45	CH <sub>3</sub> NO	methamid
46	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	metandiamin
47	CH <sub>5</sub> NO	O-metylhydroxylamin
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	cyklobutan
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2-metyl-1-propen
58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aceton
59	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	propylamín
60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	kyselila octová
61	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	nitromethan
62	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,2-etandiol
64	CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	kyselina orthomravenčí
68	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	1,3-pentadien
70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	2-butenal
72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	butan-2-on
74	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	diethylether
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen
79	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	pyridin
84	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	kyanoguin
86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-pentanon
87	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	butyramid
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen
94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	fenol
96	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	2,5-dimethylfuran
98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	cyklohexanon
100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	metyl-metakrylát
107	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	2,4-dimethylpyridin
112	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,3-cyklohexandion

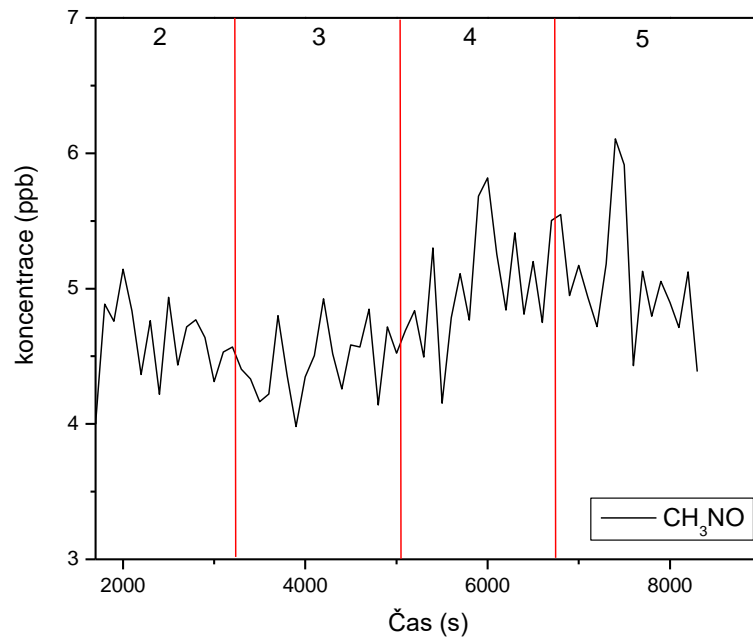


Na obrázku (Obr. 22) je znázorněna změna koncentrace formaldehydu  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu), 2-methyl-1-propenu  $\text{C}_4\text{H}_8$  (56 amu), acetonu  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (58 amu) a 1,2-ethandiolu  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (62 amu) na čase. Pro lepší přehlednost je graf rozdělen na několik částí. V 1. oblasti se do reaktoru zavedl čistý oxid uhličitý. Ve druhé oblasti došlo k zapálení doutnavého výboje. To mělo za následek tvorbu některých produktů. Největší nárůst v koncentraci zaznamenal aceton, protože se jedná o nejjednodušší molekuly z uvedených. V oblastech 3, 4, 5 a 6 docházelo k postupnému zvyšování průtoku vodní páry 5, 10, 15 a 20 scm. Z grafu jsou patrné dva trendy. U formaldehydu docházelo ke snížení koncentrace vlivem jeho rozkladu za vzniku složitějších molekul. Nárůst koncentrací byl způsoben zvyšováním koncentrace vodíku vlivem rozkladu vodní páry.



Obr. 22 Změna koncentrace vybraných produktů v čase při postupně se zvyšujícím průtoku vodní páry. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu.

Na obrázku (Obr. 23) je znázorněna změna koncentrace methamidu  $\text{CH}_3\text{NO}$  (45 amu) v závislosti na čase. Pro lepší přehlednost je graf rozdělen na několik částí. V první části došlo k zavedení 2 scm dusíku do reaktoru. To mělo za následek okamžitou tvorbu methaminu a následný rozklad na složitější molekuly. V oblastech 2, 3, 4 a 5 došlo k zavedení vodní páry do reaktoru o průtoku 5, 10, 15 a 20 scm. Přídavkem vodní páry docházelo k malému nárůstu koncentrace methaminu vlivem vznikajícího vodíku.



Obr. 23 Změna koncentrace methamidu v čase při 2 sccm dusíku a postupně se zvyšujícímú průtoku vodní páry. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu.

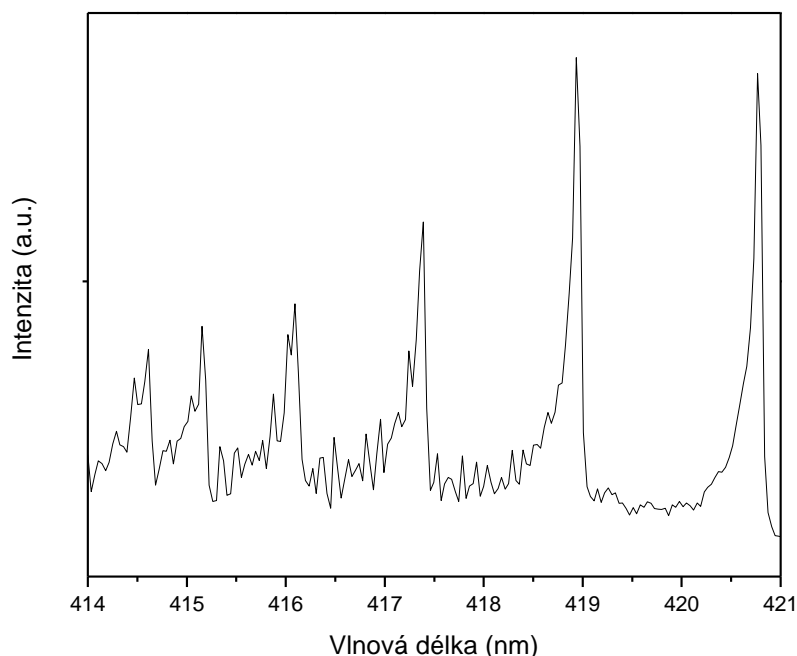
## 4.2 Zpracování výsledků z OES měření

Všechna měření probíhala za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Naměřené výsledky, které jsou použity v následující analýze, pocházejí ze série měření, která se lišila ve složení plynové směsi (Tab. 2. Tab. 3).

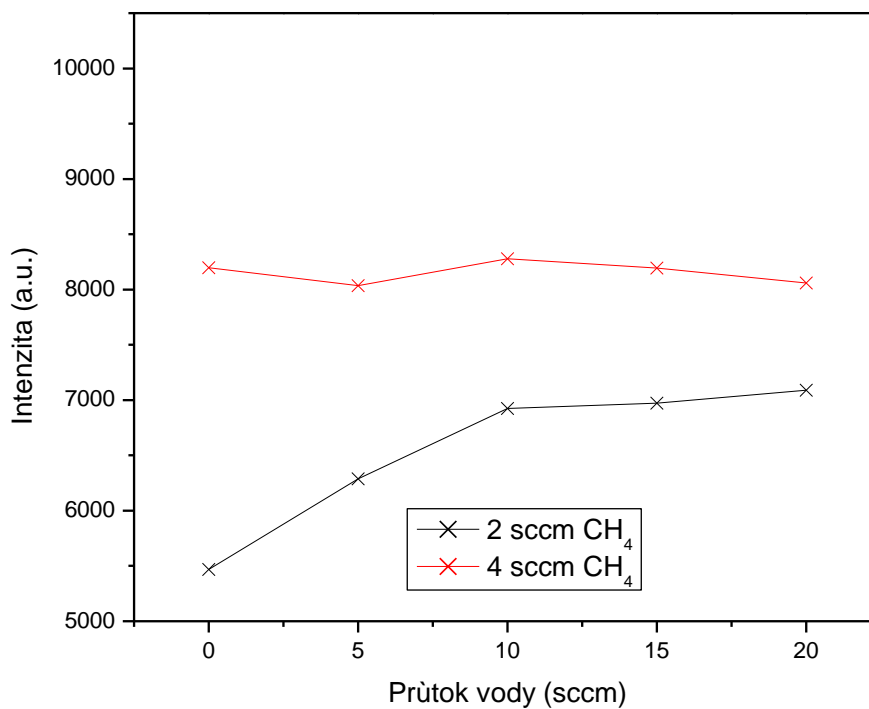
### 4.2.1 Dusíkatá atmosféra

Pomocí optické emisní spektrometrie byly zkoumány závislosti vybraných spektrálních čar a pásů na podmínkách. Jedná se konkrétně o emisní spektrum fialového systému CN ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) a emisní spektrum druhého pozitivního systému dusíku  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ). Tyto emisní spektra jsou dobře rozlišené a nepřekrývají se jinými pásy. Další významné spektrální systémy byla emise OH radikálů, emise druhého řádu částice uhlíku (493 nm), emise čar atomárního vodíku  $H\beta$  (486 nm) a  $H\alpha$  (656 nm). Také došlo k vypočtení vibračních a rotačních teplot plazmatu.

Na obrázku (Obr. 24) je znázorněno emisní spektrum fialového systému CN pro průtok 200 sccm dusíku a 2 sccm metanu. Intenzita tohoto spektrálního systému byla sledována v závislosti na změně reakční směsi v reaktoru (Obr. 25). V případě reakční směsi o průtoku metanu 2 sccm docházelo k postupnému navýšení intenzity spektrálního systému v závislosti na zvyšujícím se průtokem vody. To je způsobeno vznikem více CN částic. Při průchodu 4 sccm metanu se intenzita emisního systému v průběhu přidavku vodní páry moc nelišila. Z grafu je patrné, že při vyšším průtoku metanu došlo ke zvýšení intenzity záření CN systému.

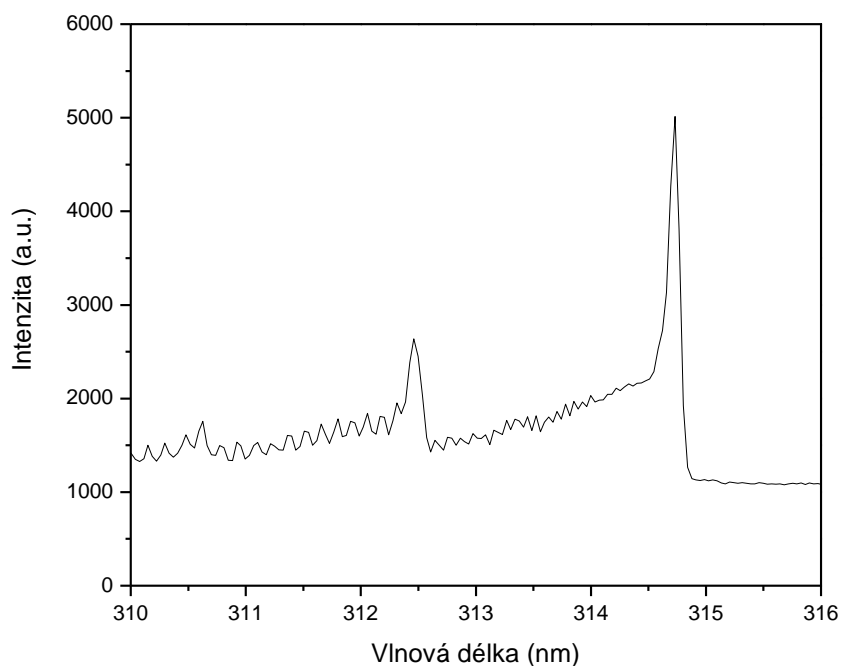


Obr. 24 Emisní spektrum fialového systému CN pro průtok 200 sccm dusíku a 2 sccm metanu

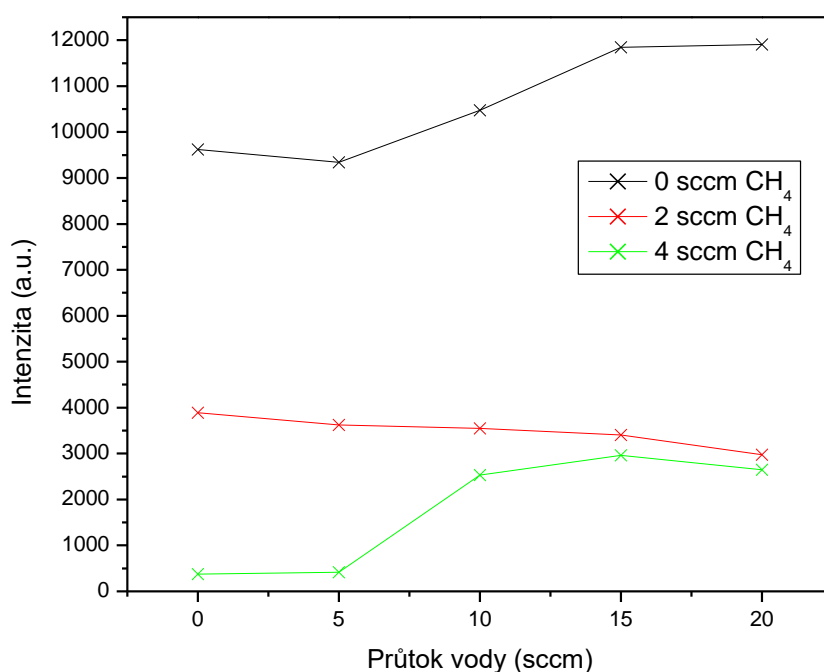


Obr. 25 Závislost intenzity emisního pásu fialového systému CN na změny složení reakční směsi

Na obrázku (Obr. 26) je znázorněno emisní spektrum druhého pozitivního systému dusíku pro průtok 180 sccm dusíku 20 sccm vodní páry a 2 sccm metanu. Intenzita tohoto spektrálního systému byla sledována v závislosti na změně reakční směsi v reaktoru (Obr. 27). S rostoucím průtokem metanu v reaktoru docházelo ke snížení intenzity tohoto pásu. To je nejspíše způsobeno vznikem většího množství složitějších dusíkatých látek. Při zvyšování průtoku vody došlo u reakčních směsí s průtokem metanu 0 a 4 sccm k nárůstu intenzity. U směsi s průtokem 2 sccm metanu intenzita velmi mírně klesala.



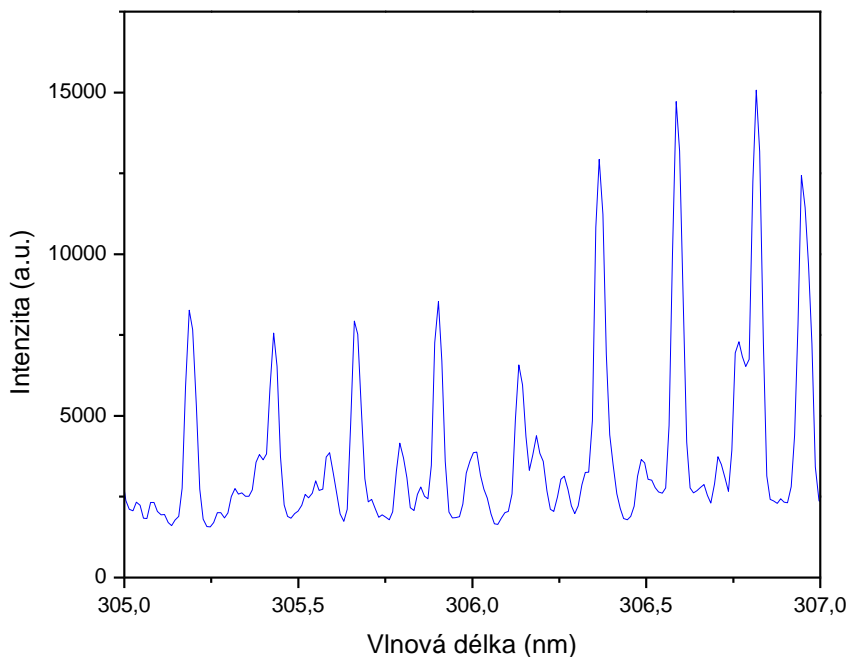
Obr. 26 Emisní spektrum druhého pozitivního systému dusíku při průtoku 180 sccm dusíku, 20 sccm vodní páry a 2 sccm metanu



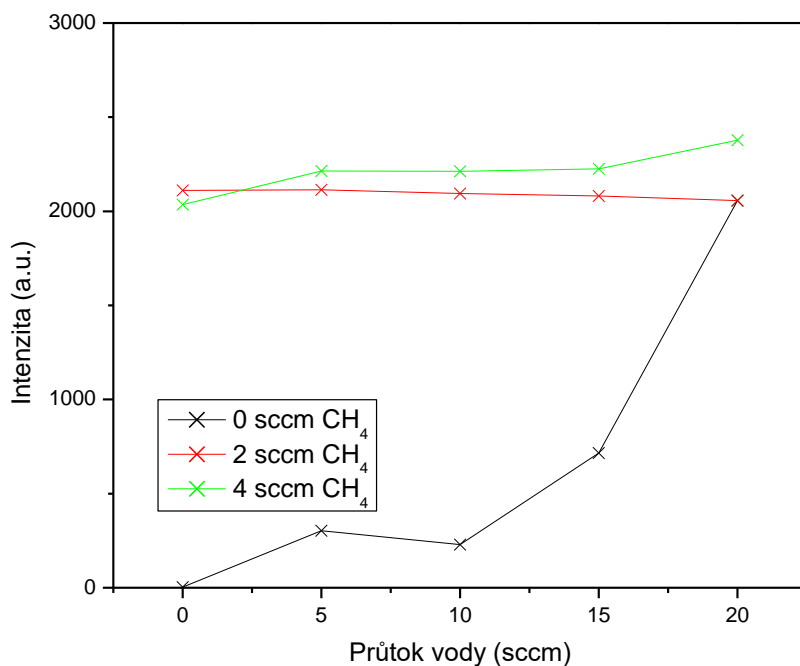
Obr. 27 Závislost intenzity emisního pásu druhého pozitivního systému dusíku na změny složení reakční směsi

Na obrázku (Obr. 28) je znázorněno emisní spektrum OH radikálu pro průtok 180 sccm dusíku 20 sccm vodní páry a 2 sccm metanu. OH radikál vzniká rekombinací atomu vodíku a kyslíku. Intenzita tohoto spektrálního systému byla sledována v závislosti na změně reakční směsi v reaktoru (Obr. 29). S rostoucím průtokem metanu v reaktoru docházelo ke mírnému zvýšení intenzity tohoto pásu. To je způsobeno zavedením více atomů vodíku do reaktoru.

Se zvyšujícím se průtokem vodní páry docházelo k vzrůstu intenzity OH radikálů. Tento jev je nejlépe patrný u první zkoumané atmosféry.



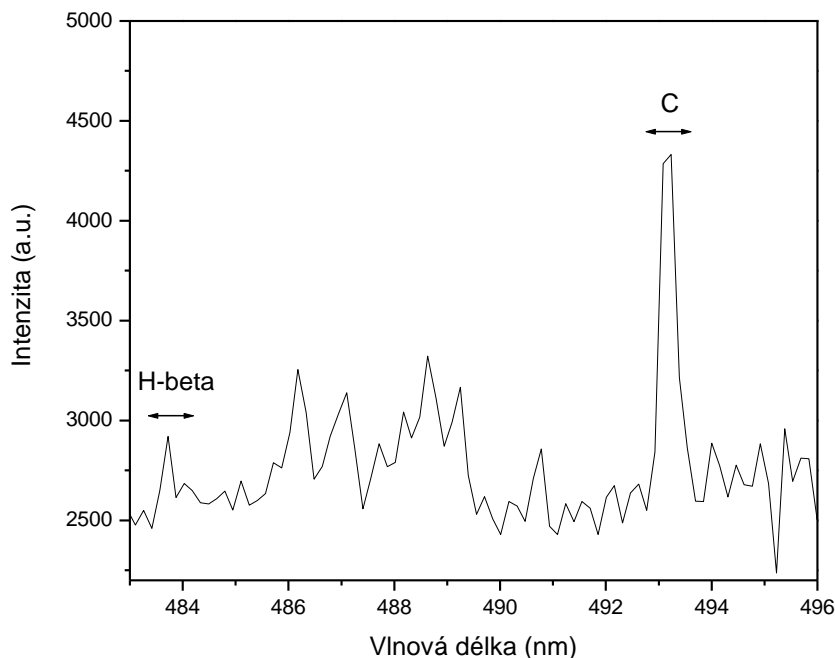
Obr. 28 Emisní spektrum při 180 sccm dusíku, 20 sccm vodní páry a 2 sccm metanu zobrazující emisi emisního pásu OH (306 nm) radikálu



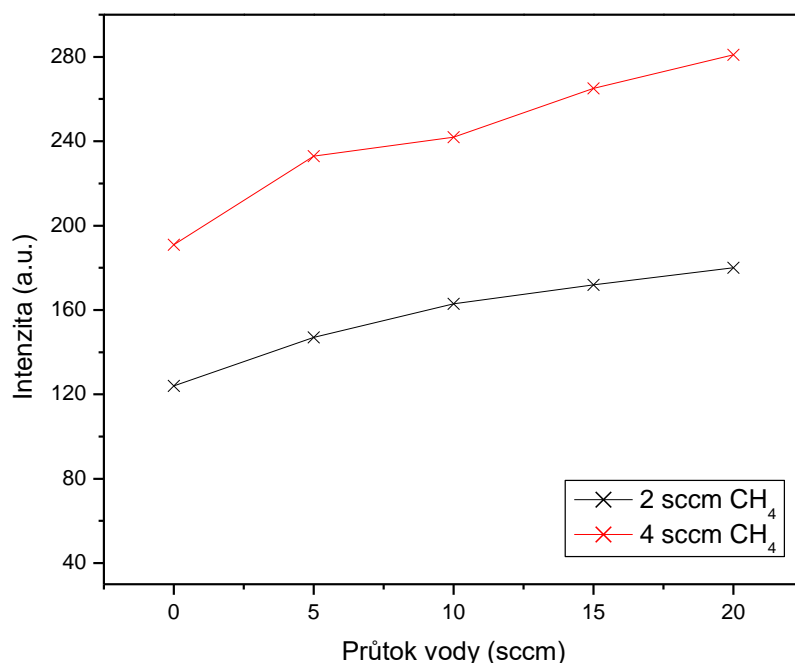
Obr. 29 Závislost intenzity OH radikálů na změny složení reakční směsi

Na obrázku (Obr. 30) je znázorněno emisní spektrum tomu uhlíku (druhý řád od čáry na 247 nm) a emisi atomární čáry vodíku H $\beta$  (486 nm) pro průtok 180 sccm dusíku 20 sccm vodní páry a 2 sccm metanu. Intenzita těchto spektrálních čar byla sledována v závislosti na změně reakční směsi v reaktoru (Obr. 31 a Obr. 32). V případě intenzity atomárního

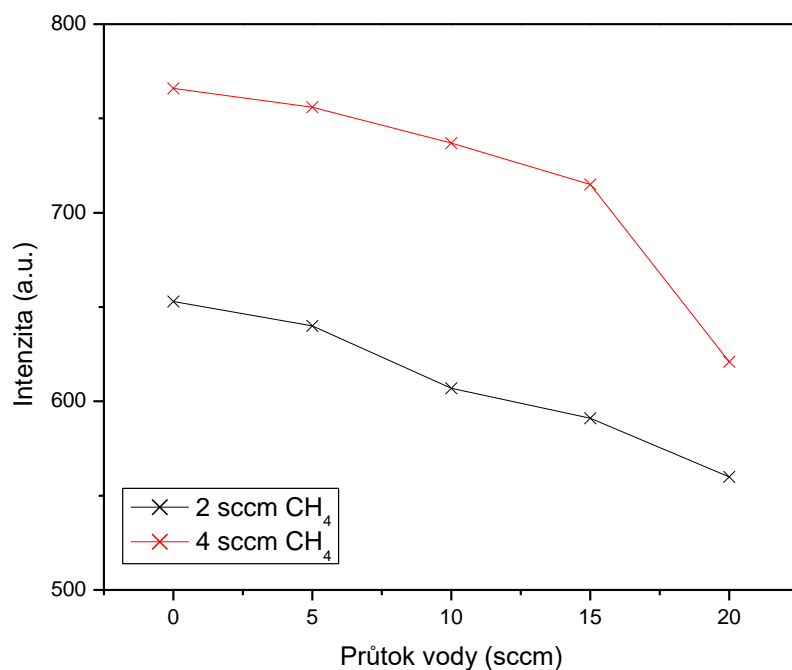
vodíku došlo k úbytku intenzity, jak při zvýšení průtoku metanu i průtoku vodní páry. To bylo způsobeno tvorbou složitějších molekul. V případě intenzity emise čáry atomárního uhlíku došlo při zvýšení průtoku vody k poklesu intenzity. To je způsobeno vytvářením více složitějších molekul.



Obr. 30 Emisní spektrum při 200 sccm dusíku a 2 sccm metanu zobrazující uhlíkovou čáru při 247 nm (měřené ve spektru druhého řádu) a vodíkovou čáru H $\beta$  (486 nm)

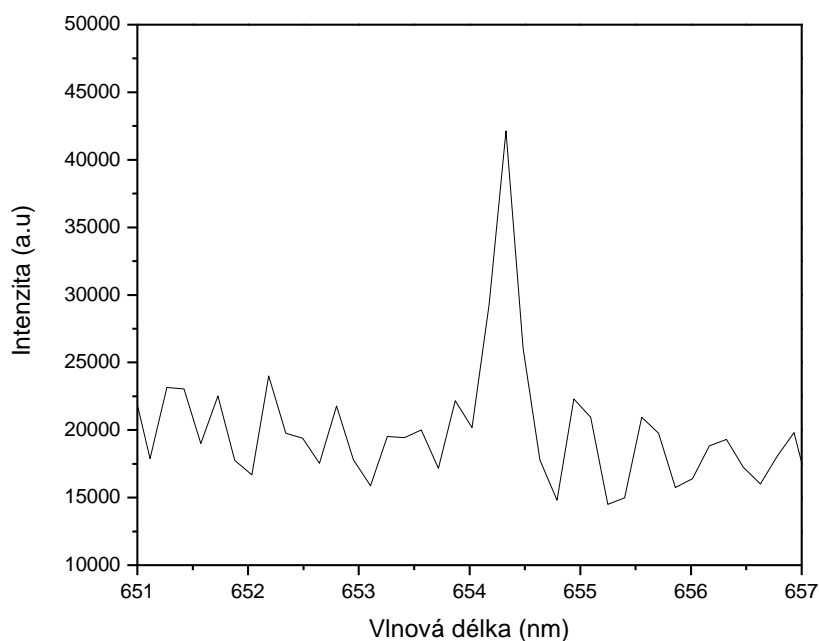


Obr. 31 Závislost intenzity vodíkové čáry H $\beta$  na složení reakční směsi



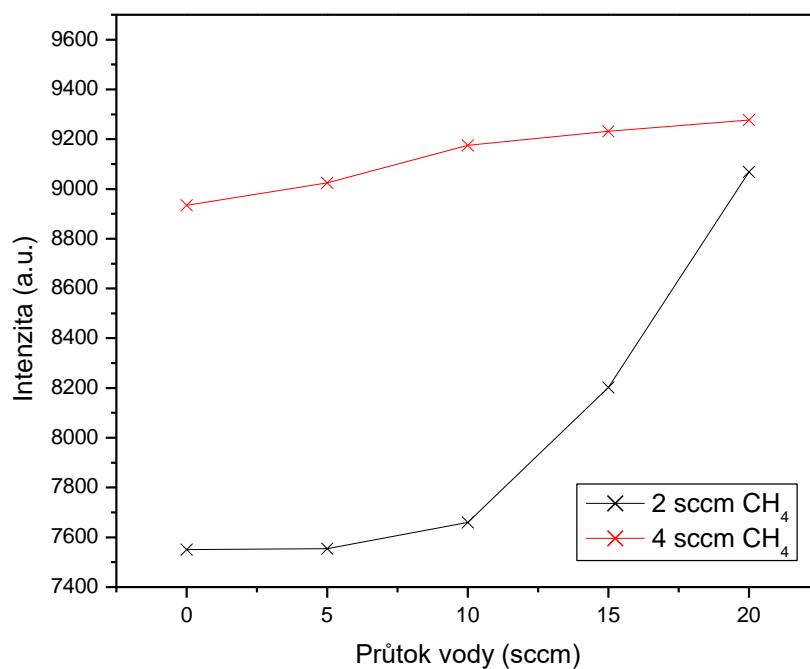
Obr. 32 Závislost intenzity spektrální čáry atomárního uhlíku na složení reakční směsi

Na obrázku (Obr. 33) je znázorněno emisní spektrum vodíkové atomární čáry H $\alpha$  pro průtok 200 sccm dusíku a 2 sccm metanu. Intenzita této čáry byla sledována v závislosti na změně reakční směsi v reaktoru (Obr. 34). K nárůstu intenzity došlo jak v případě zvýšení průtoku metanu i vody, protože ve výboji docházelo k tvorbě většího množství jednodušších částic.



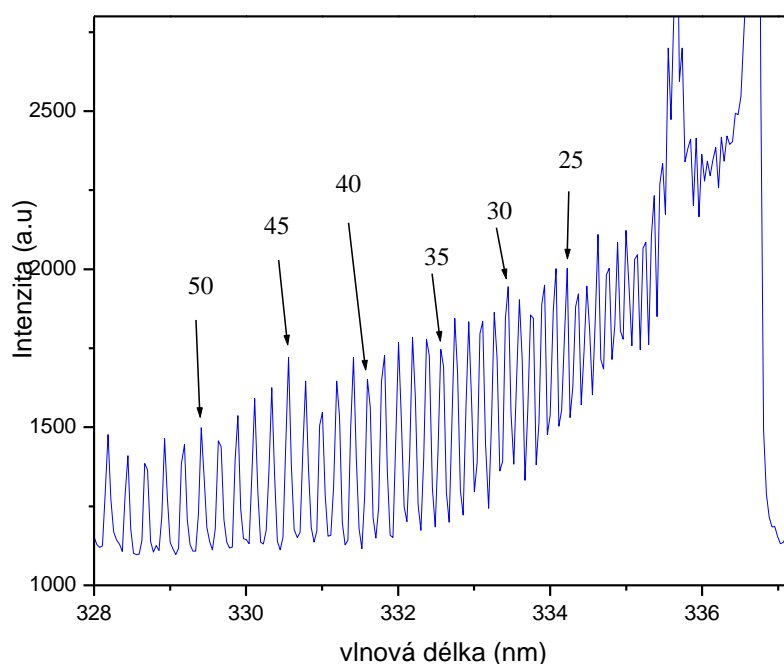
Obr. 33 Emisní spektrum vodíkové čáry H $\alpha$  při 200 sccm dusíku a 2 sccm metanu





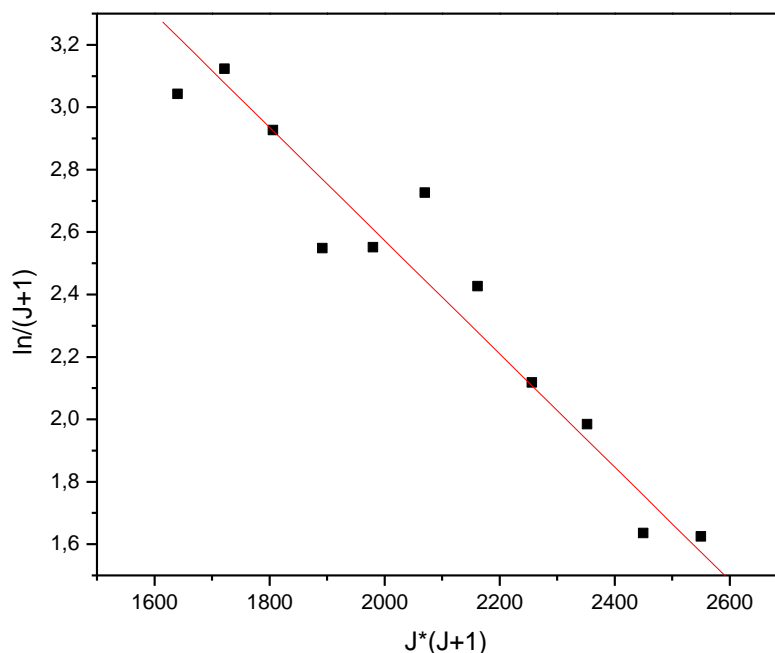
Obr. 34 Závislost intenzity vodíkové čáry H $\alpha$  na složení reakční směsi

Rotační teplota, o které se předpokládá, že přibližně odpovídá teplotě neutrálního plynu, byla vypočtena z druhého pozitivního spektrálního systému dusíku. Jedná se konkrétně o přechod 0-0, který byl dominantní, viz Obr. 35.



Obr. 35 Ukázka emisního spektra pásu 0-0 2. pozitivního systému dusíku s vyznačenými rotačními hladinami ve větvi R

Na obrázku (Obr. 35) jsou zobrazené rotační čáry, které byly využity při výpočtu rotační teploty. Vybrané byly vyšší rotační stavy, protože čáry jsou lépe rozlišené (Obr. 36).



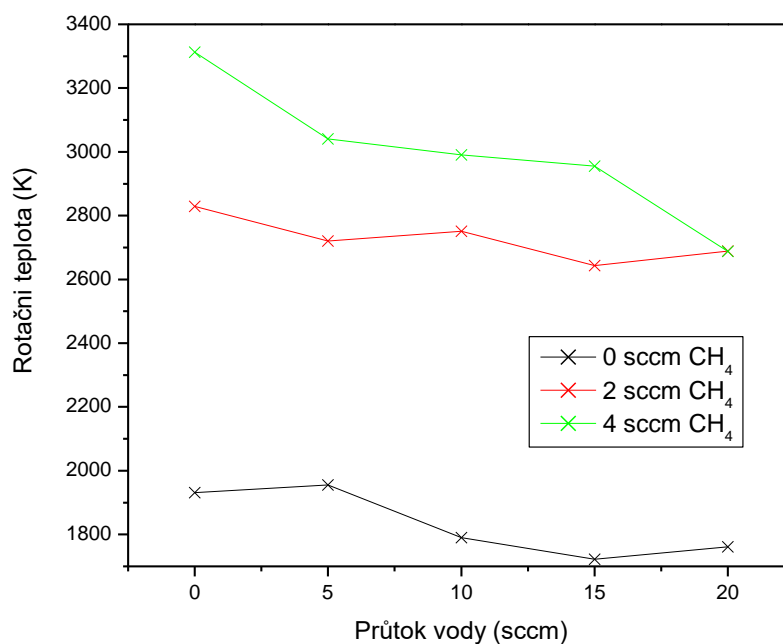
Obr. 36 Pyrometrická přímka z jejíž směrnice je vypočtena rotační teplota druhého pozitivního systému dusíku. Chyba směrnice je  $1,54 \cdot 10^{-4}$

Pomocí směrnice, získané lineární regresi, byly vypočteny hodnoty rotačních teplot v závislosti na průtoku jednotlivých složek plyné směsi. Výsledky průměrné hodnoty rotačních teplot jsou zobrazeny v Tab. 10.

Tab. 10 Rotační teploty druhého pozitivního systému dusíku při různých průtocích složek atmosféry

Průtok metanu (sccm)	0	2	4
Průtok vody (sccm)	Rotační teplota $T_r$ (K)		
0	$1900 \pm 130$	$2800 \pm 260$	$3300 \pm 200$
5	$2000 \pm 230$	$2700 \pm 330$	$3000 \pm 420$
10	$1800 \pm 130$	$2800 \pm 220$	$3000 \pm 550$
15	$1700 \pm 140$	$2600 \pm 420$	$3000 \pm 860$
20	$1800 \pm 170$	$2700 \pm 300$	$2700 \pm 680$

Závislosti a trendy uvedené v Tab. 10 jsou zobrazeny na Obr. 37. Každý bod představuje určitý interval teplot, protože je zatížen chybou.

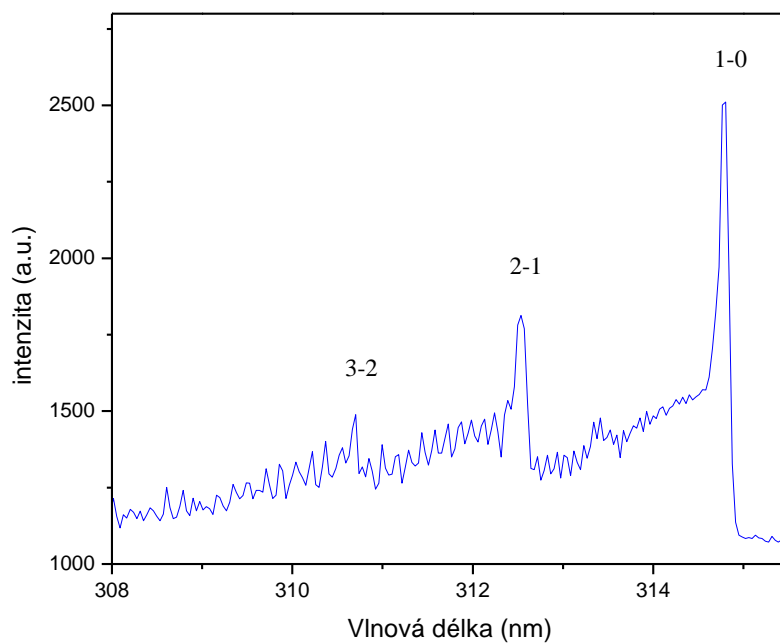


Obr. 37 Závislost rotačních teplot na průtoku vody a koncentraci metanu pro druhý pozitivní systém dusíku pro pás 0-0

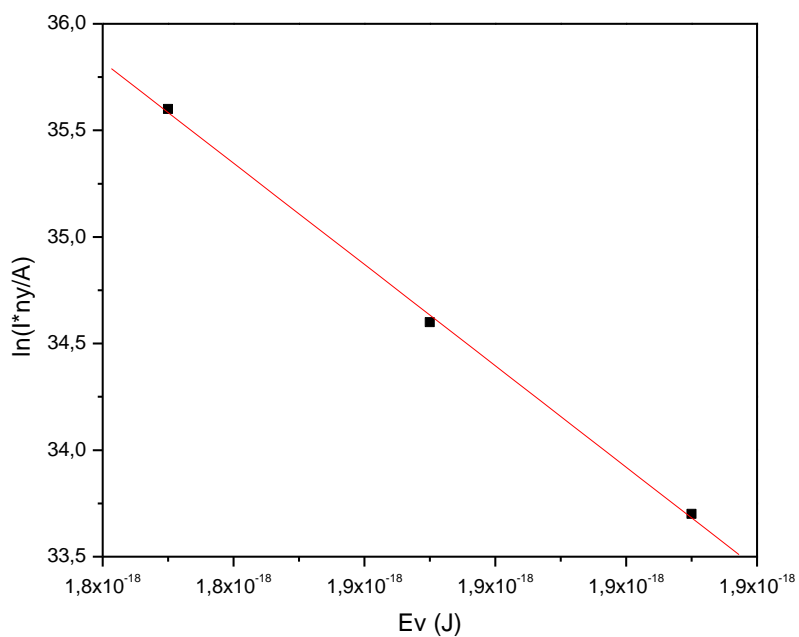
Ze závislosti rotačních teplot na průtoky vody na Obr. 37 je vidět, že rotační teploty mírně klesají se zvyšujícím se průtokem vody. Může to být způsobeno disociací více částic a tepelná energie se musí rozdělit mezi více částic, což vede k ochlazení systému. Naopak v případě vyššího průtoku metanu dochází k výraznému nárůstu teploty v simulované atmosféře.

Další charakterizace výboje se uskutečnila pomocí vibračních teplot. Dostatečnou intenzitu pro výpočet měly vibrační pásy CN, N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub><sup>+</sup>, které byly dobře odlišné od ostatních přechodů, a proto se vybraly pro výpočet vibračních teplot. Ukázky spekter jsou na obrázcích (Obr. 38, Obr. 40 a Obr. 42) i s vyznačenými vibračními pásy.

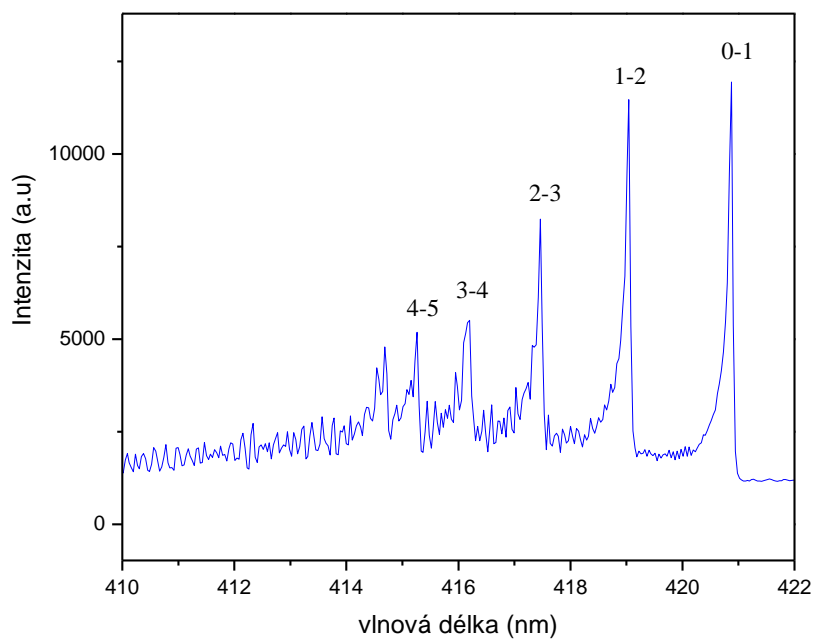
Počítání vibračních teplot má reálný význam pouze v případě, kdy je rozdělení Boltzmanovské.



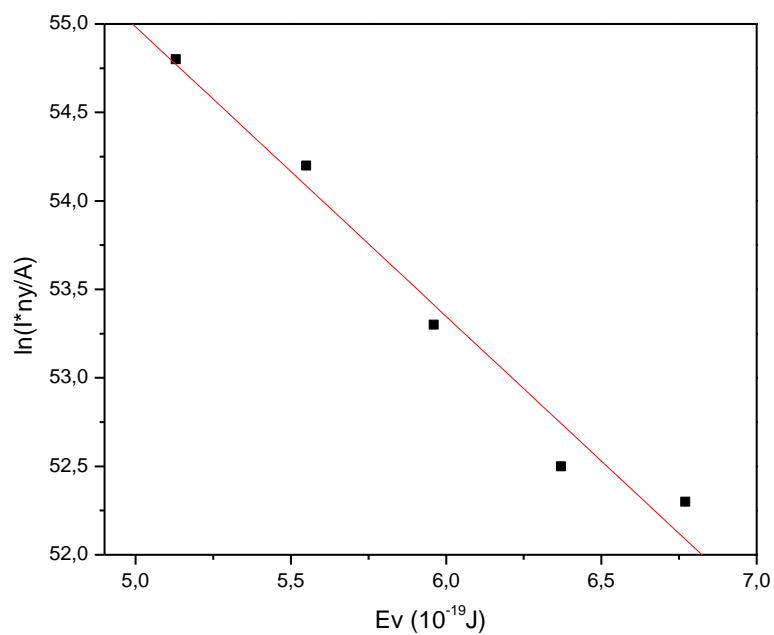
Obr. 38 Ukázka emisního spektra 2. pozitivního systému dusíku s vyznačenými vibračními pásy použitými k výpočtu vibrační teploty



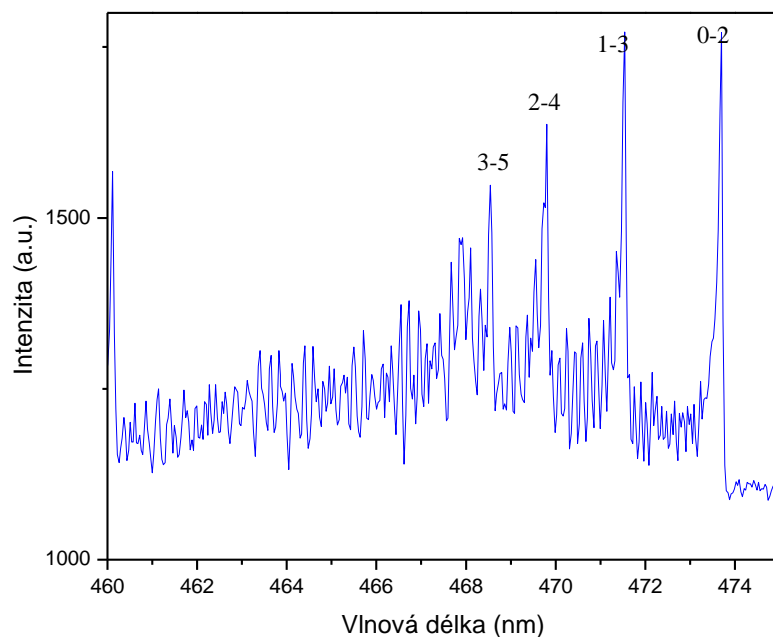
Obr. 39 Pyrometrická přímka z jejíž směrnice je vypočtena vibrační teplota druhého pozitivního systému dusíku



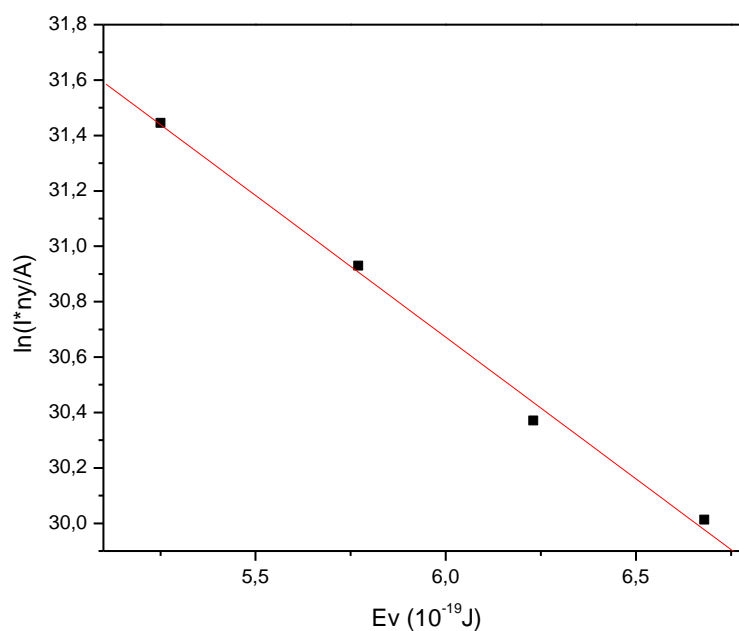
Obr. 40 Ukázka emisního spektra fialového systému CN s vyznačenými vibračními pásy, které jsou použity na výpočet vibrační teploty.



Obr. 41 Pyrometrická přímka z jejíž směrnice byla vypočtena vibrační teplota fialového spektrálního systému CN



Obr. 42 Ukázka emisního spektra 1. negativního systému dusíku s vyznačenými vibračními pásy, které jsou použity na výpočet vibrační teploty.



Obr. 43 Pyrometrická přímka z jejíž směrnice je vypočtena vibrační teplota prvního negativního systému dusíku

Pomocí předcházejících lineárních závislostí byly vypočítané vibrační teploty pro všechna nastavení složení atmosféry. Průměrné hodnoty teplot jednotlivých vybraných spektrálních systémů jsou uvedené v Tab. 11, Tab. 12 a Tab. 13. Následně byly vypočítané hodnoty vynesené do Obr. 44, Obr. 45 a Obr. 46, kde je patrné, jak změny průtoků jednotlivých reakčních složek ovlivňují výsledné podmínky v reaktoru.

Tab. 11 Vibrační teploty druhého pozitivního systému dusíku při různých průtocích složek atmosféry

Průtok metanu (sccm)	0	2	4
Průtok vody (sccm)	Vibrační teplota $T_v$ (K)		
0	3530 ± 40	4950 ± 80	5200 ± 130
5	3520 ± 30	4400 ± 100	5200 ± 170
10	3380 ± 50	4300 ± 120	4800 ± 160
15	3430 ± 50	4500 ± 100	4400 ± 120
20	3430 ± 40	4100 ± 100	4300 ± 120

Tab. 12 Vibrační teploty fialového spektrálního systému CN při různých průtocích složek atmosféry

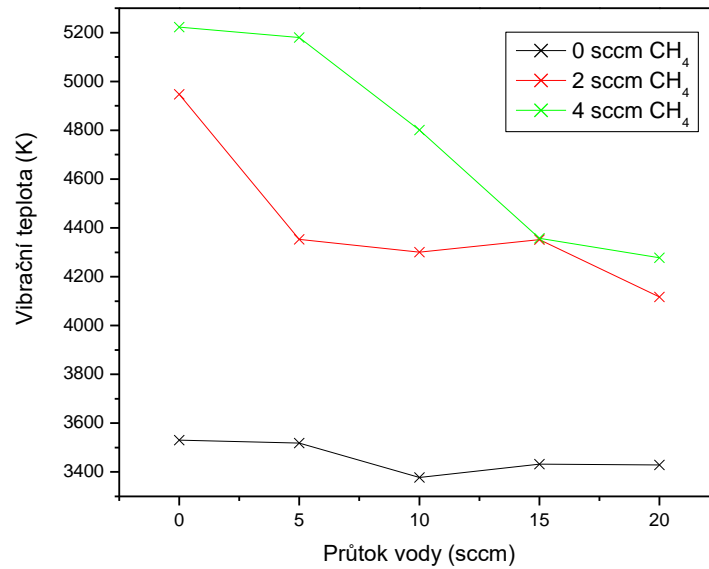
Průtok metanu (sccm)	0	2	4
Průtok vody (sccm)	Vibrační teplota $T_v$ (K)		
0	-	1580 ± 70	1930 ± 50
5	-	1780 ± 70	2400 ± 80
10	-	1660 ± 50	3180 ± 50
15	-	2530 ± 70	3740 ± 70
20	-	3600 ± 50	3970 ± 50

Bez metanu žádné CN nebylo pozorováno, a tedy, nebylo možné ani nic počítat.

Tab. 13 Vibrační teploty prvního negativního systému dusíku při různých průtocích složek atmosféry

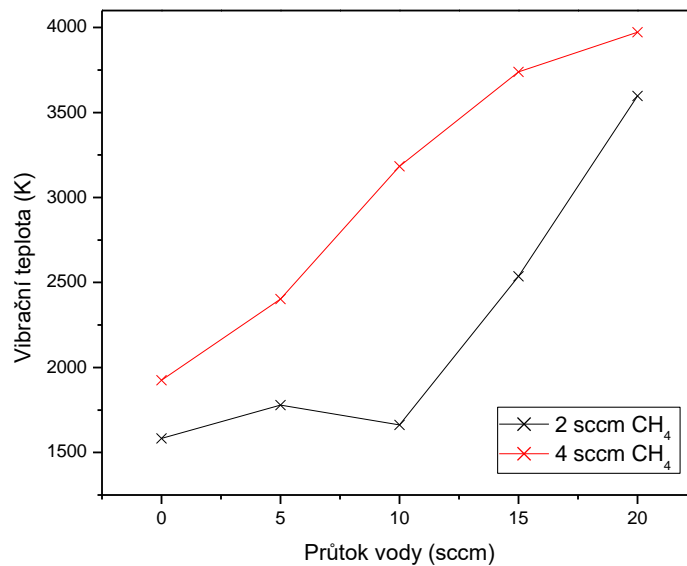
Průtok metanu (sccm)	0	2	4
Průtok vody (sccm)	Vibrační teplota $T_v$ (K)		
0	5700 ± 450	6000 ± 130	5590 ± 100
5	4000 ± 10	5600 ± 130	5530 ± 90
10	4900 ± 110	5700 ± 120	5220 ± 80
15	4600 ± 110	5400 ± 120	5200 ± 80
20	4700 ± 200	5200 ± 100	5000 ± 110

Na obrázku Obr. 44 je zřejmé, že vibrační teploty pro druhý pozitivní systém dusíku se v případě atmosféry bez metanu nemění. V případě zavedení metanu do reaktoru došlo u obou průtoků k poklesu vibračních teplot. Vyšší průtok metanu měl za následek vzrůst vibračních teplot. Závislost vibračních teplot druhého pozitivního systému dusíku je odlišná od iontu molekuly dusíku i od radikálu CN. To může být způsobeno rozdílnými excitačními mechanismy. Druhý pozitivní systém dusíku se excituje hlavně srážkami s elektrony s vysokou energií, zatímco ostatní dva systémy se excitují převážně srážkami s metastabilními molekulami základního stavu dusíku s vibračním kvantovým číslem  $v \geq 12$  [35].



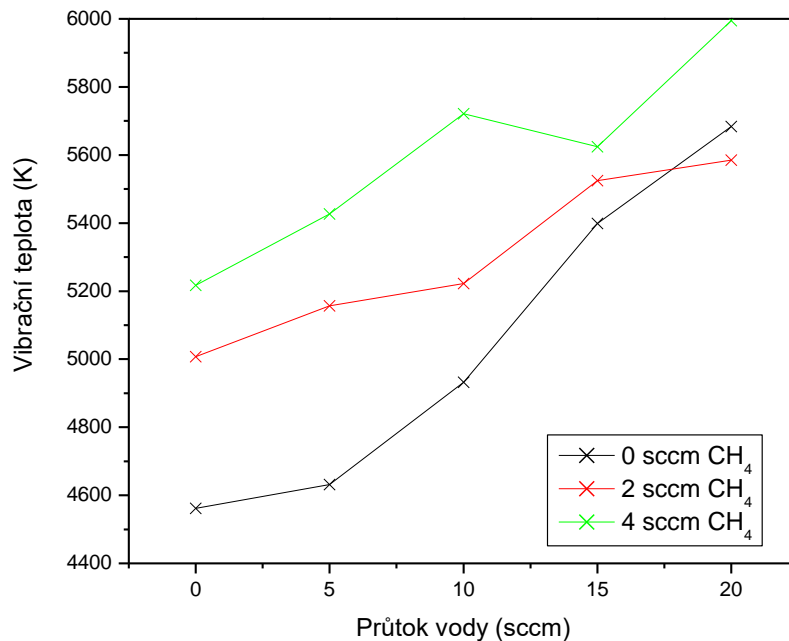
Obr. 44 Závislost vibračních teplot na průtoku vody a metanu pro druhý pozitivní systém dusíku

Vibrační teplota fialového systému CN má nejvíce vypovídající hodnotu ze všech. To je způsobeno dominancí systému ve spektru, jeho stabilitou a tím, že se nepřekrývá s ostatními systémy. Ze závislosti na Obr. 45 je patrné, že vibrační teplota rostla při zvýšení průtoku vody i metanu.



Obr. 45 Závislost vibračních teplot na průtoku vody a metanu pro fialový spektrální systém CN



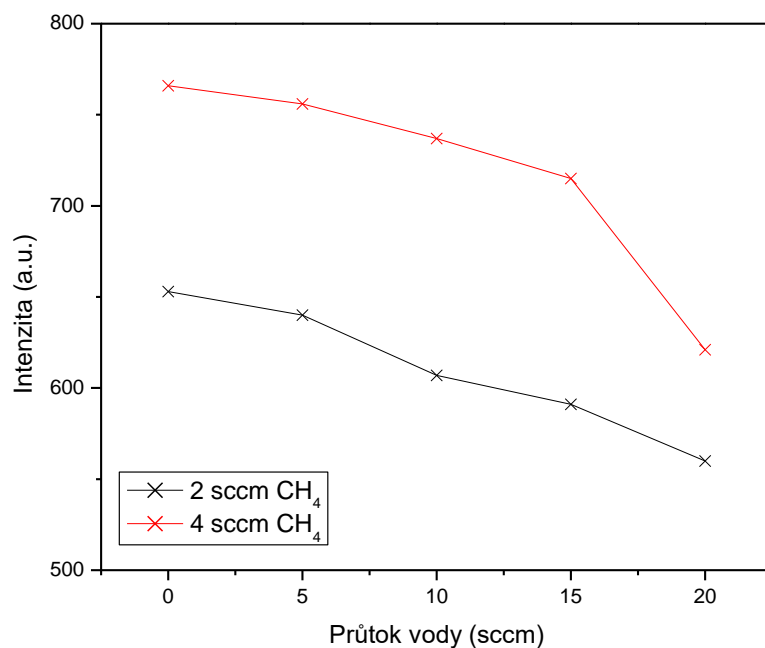


Obr. 46 Závislost vibračních teplot na průtoku vody a metanu pro první negativní systém dusíku

#### 4.2.2 Propojení výsledků OES a PTR-TOF

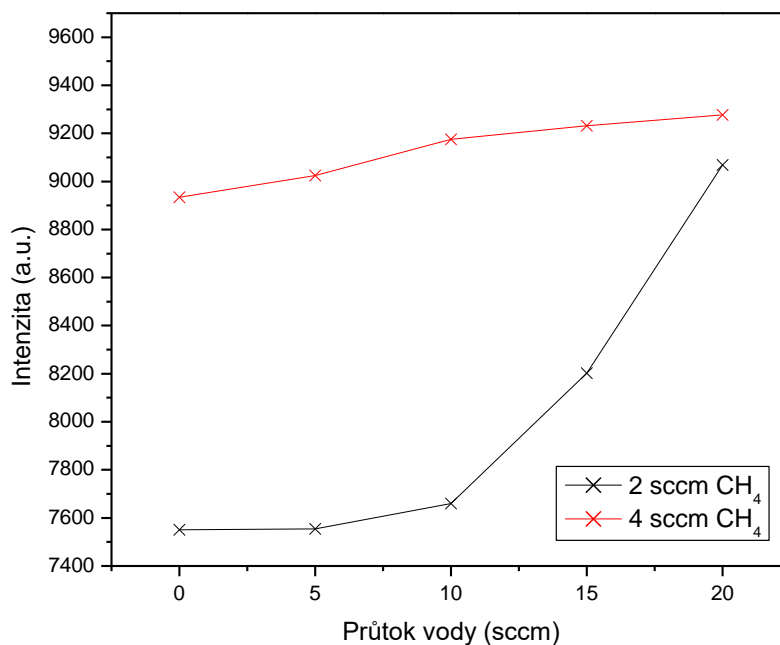
V následující kapitole je sledována korelace mezi výsledky optické emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací. Na uvedených obrázcích jsou znázorněny změny intenzity vybraných sledovaných prekurzorů ve výboji v závislosti na složení atmosféry a změny koncentrace vybraných látek, které se z těchto prekurzorů skládají. Grafické závislosti změny koncentrace jsou rozděleny do pěti oddílů podle zvyšujícího se průtoku vodní páry (0, 5, 10, 15 a 20 sccm).

Na obrázku (Obr. 47) je znázorněna změna intenzity spektrální čáry atomárního uhlíku. Z obrázku je patrné, že u obou koncentrací metanu docházelo ke snížení intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Pokles byl způsoben postupnou tvorbou uhlíkatých sloučenin. Tato skutečnost je vidět na obrázcích (Obr. 50, Obr. 52).

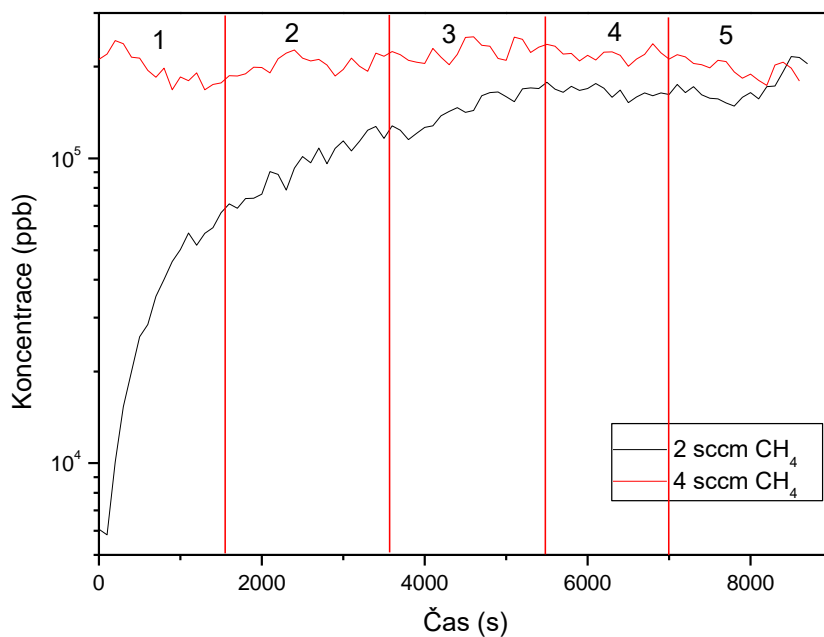


Obr. 47 Závislost intenzity spektrální čáry atomárního uhlíku na složení reakční směsi

Na obrázku (Obr. 48) je znázorněna změna intenzity vodíkové čáry H $\alpha$  na složení reakční směsi. Z obrázku je patrné, že u obou koncentrací metanu docházelo ke zvýšení intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Vyšší přítomnost vodíkových atomů se odráží v nárůstu koncentrací sloučenin, v nichž je vodík obsažen. Tato skutečnost je vidět na obrázcích (Obr. 49, Obr. 50).

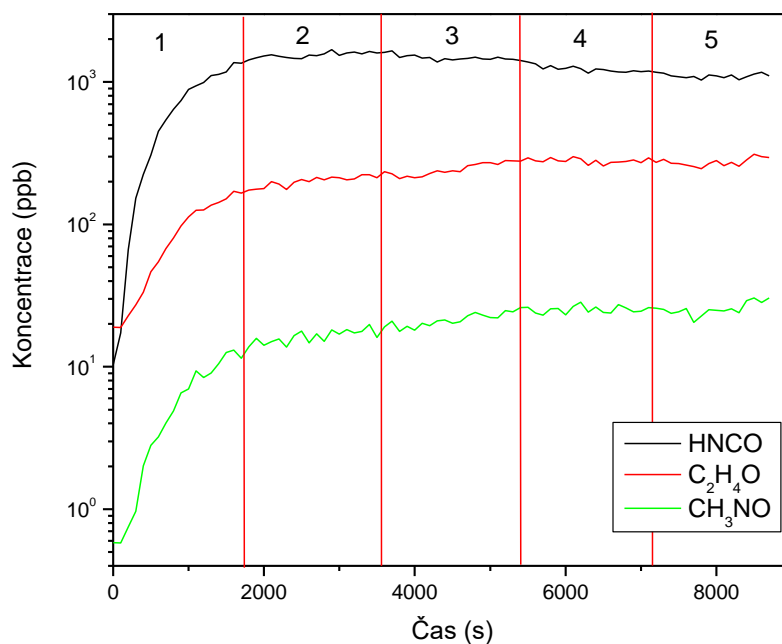


Obr. 48 Závislost intenzity vodíkové čáry H $\alpha$  na složení reakční směsi



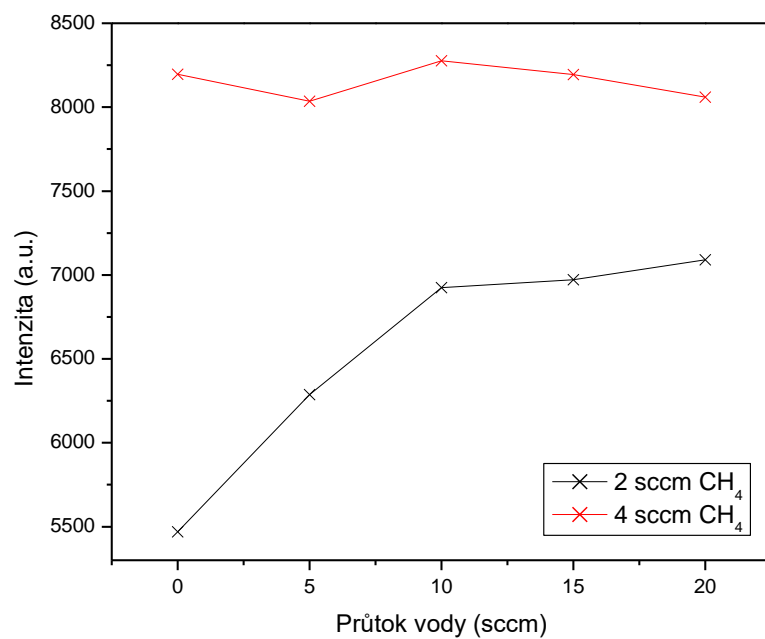
Obr. 49 Koncentrace amoniaku během zvyšujícího se průtoku vody. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 57).

U 4 Sccm metanu se amoniak nachází už v saturaci, proto tam není žádná časová závislost

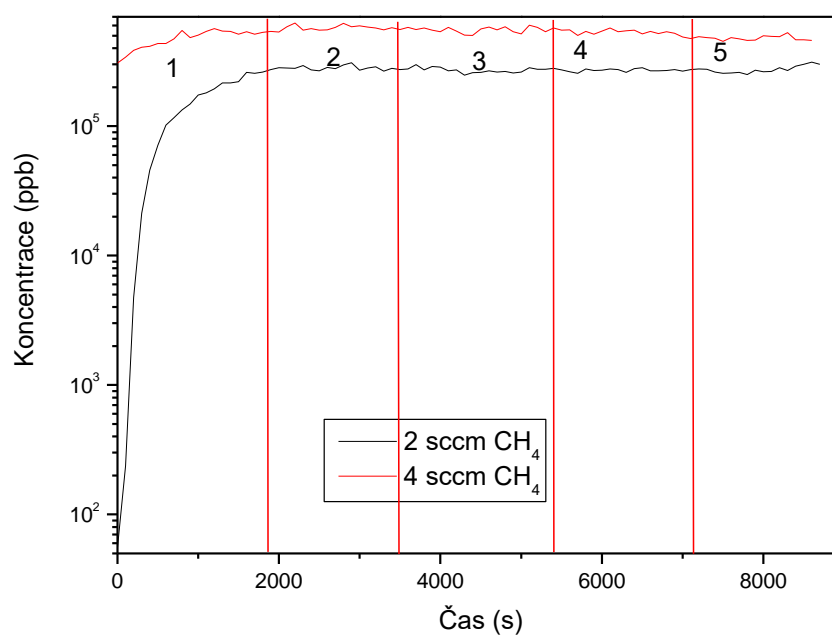


Obr. 50 Koncentrace kyseliny isokyanaté, acetaldehydu a nitromethanu během zvyšujícího se průtoku vody při průtoku metanu 2 sccm. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 57).

Na obrázku (Obr. 51) je znázorněna změna intenzity fialového systému CN na složení reakční směsi. Z obrázku je patrné, že u nižších koncentrací metanu docházelo ke zvýšení intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Vyšší přítomnost kyanidových skupin má za následek i vyšší produkci HCN. Tato skutečnost je vidět na obrázku (Obr. 52).



Obr. 51 Závislost intenzity fialového systému CN na změny složení reakční směsi

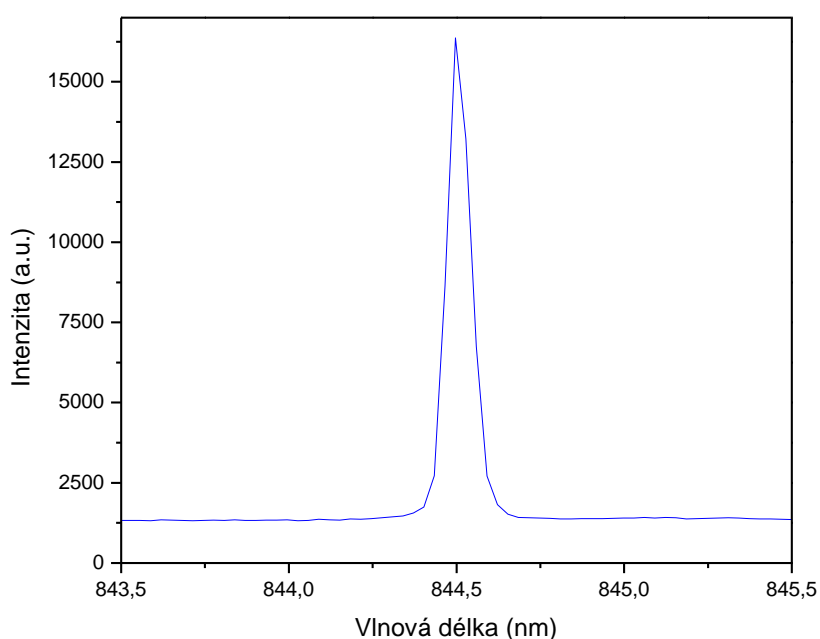


Obr. 52 Závislost koncentrace kyanovodíku během zvyšujícího se průtoku vody. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 57).

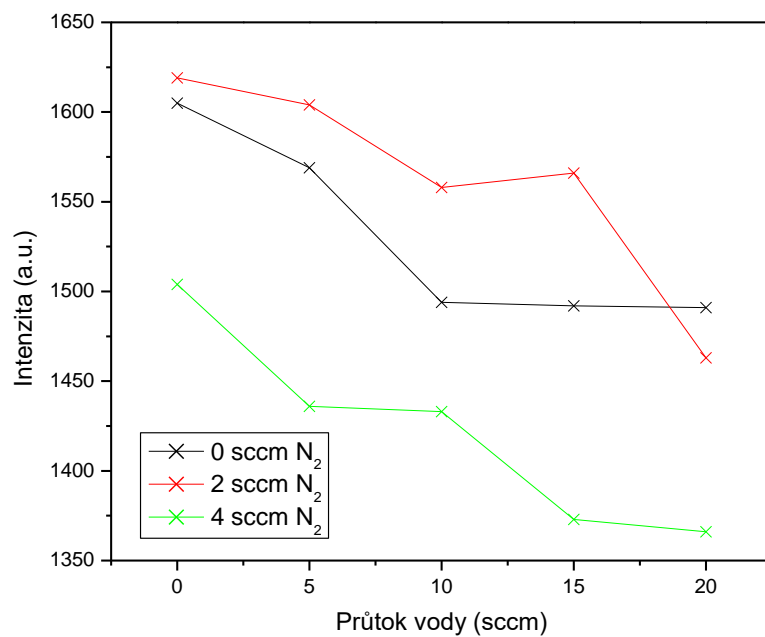
### 4.2.3 Atmosféra oxidu uhličitého

Pomocí optické emisní spektrometrie byly zkoumány závislosti vybraných spektrálních čar a pásů na podmínkách. Jedná se konkrétně o emisní spektrum atomárního kyslíku (844 nm a 777 nm), emise atomárního vodíku (656 nm), emise uhlíku (247 nm) emise CN částic (388 nm) a emise OH radikálů 306 nm)

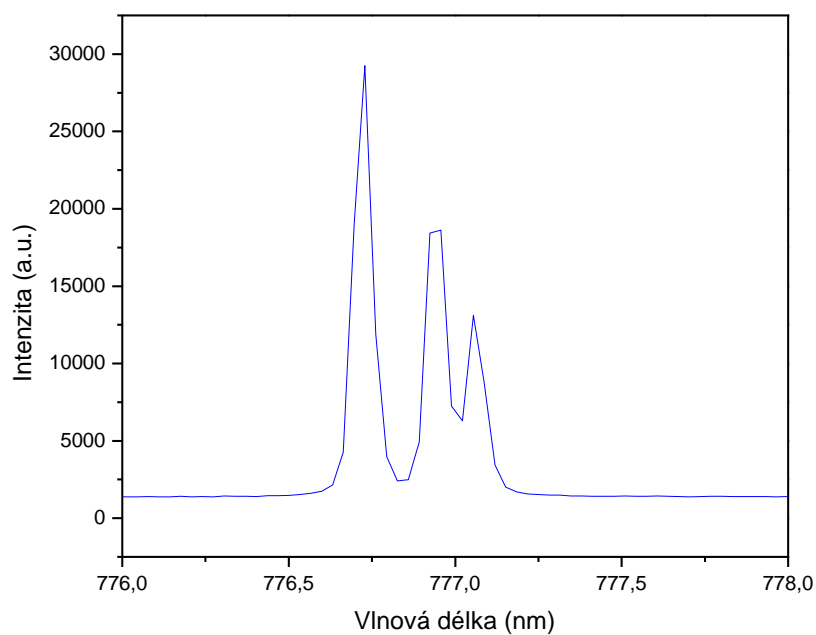
Na obrázku (Obr. 53 a Obr. 55) je znázorněno emisní spektrum atomárního kyslíku při vlnových délkách 844 a 777 nm. Intenzita těchto čar byla sledována v závislosti složení reakční směsi (Obr. 54 a Obr. 56). U obou čar docházelo ke snížení intenzity s přidáním vody. To bylo nejspíše způsobeno rekombinací kyslíku s vodíkem za vzniku OH radikálů. Při zavedení dusíku došlo s rostoucím průtokem k poklesu intenzity. To bylo nejspíše způsobeno rekombinací dusíku a kyslíku za vzniku NO.



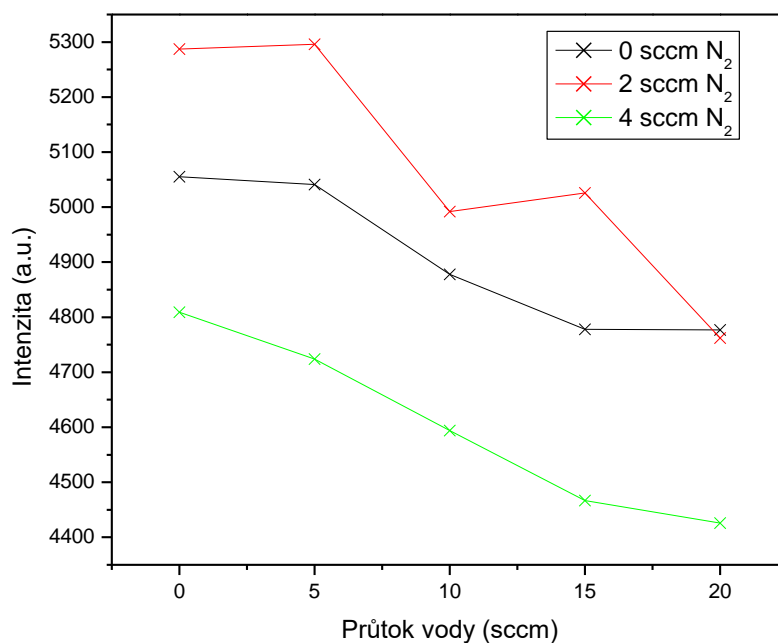
Obr. 53 Emisní spektrum atomárního kyslíku (844 nm) při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku



Obr. 54 Závislost intenzity atomárního kyslíku při 844 nm na změnách průtoků složek reakční směsi

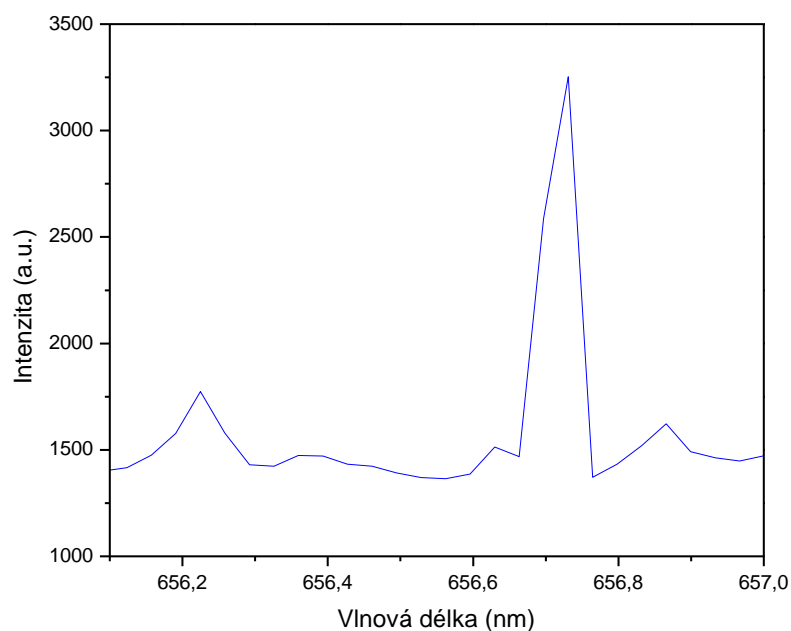


Obr. 55 Emisní spektrum atomárního kyslíku (777 nm) při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku

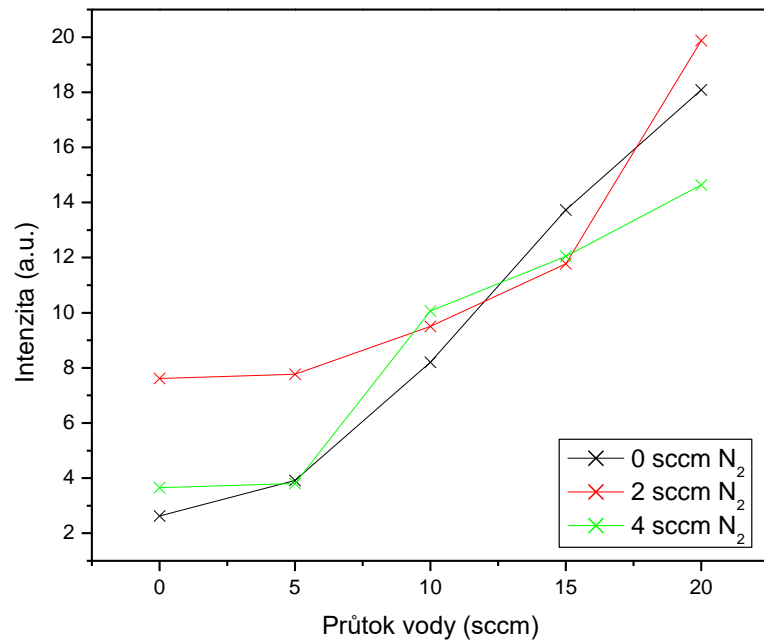


Obr. 56 Závislost intenzity atomárního kyslíku při 777 nm na změnách průtoků složek reakční směsi

Na Obr. 57 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi atomárního vodíku při 656 nm. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 58). Z grafu je patrné, že při zvýšení průtoku vodní páry, došlo ke zvýšení intenzity. To bylo způsobeno rozkladem vodní páry na kyslík a vodík.

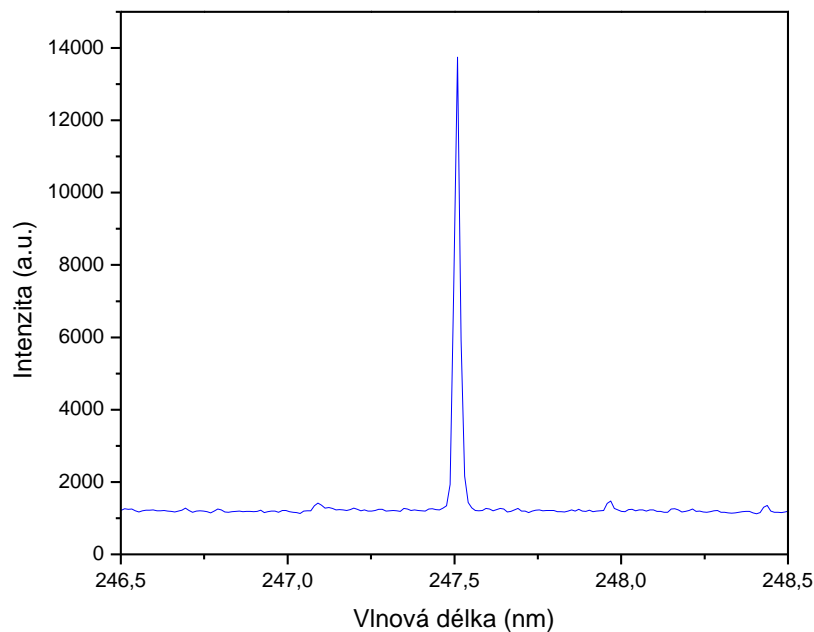


Obr. 57 Emisní spektrum při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku zobrazující emisi atomárního vodíku při 656 nm



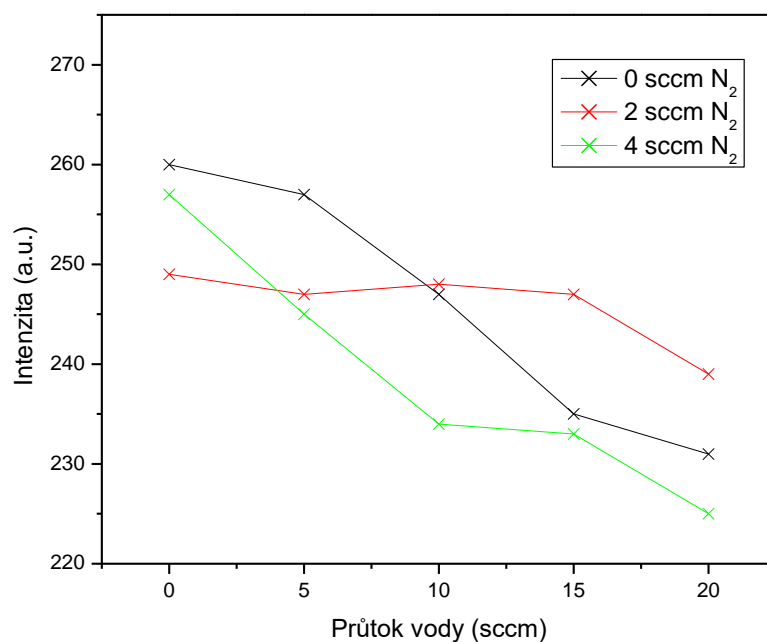
Obr. 58 Závislost intenzity čáry H $\alpha$  atomárního vodíku (656 nm) na změnách průtoků složek reakční směsi

Na Obr. 59 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi atomárního uhlíku při 247 nm. Na rozdíl od atmosféry na bázi dusíku, byla atomární čára uhlíku měřena ve spektru prvního řádu. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 60). Ze závislosti je patrná klesající intenzita s rostoucím průtokem vody. Intenzita také klesala pro vyšší průtok dusíku. Tento pokles byl způsoben tvorbou uhlíkatých sloučenin, zejména CN.



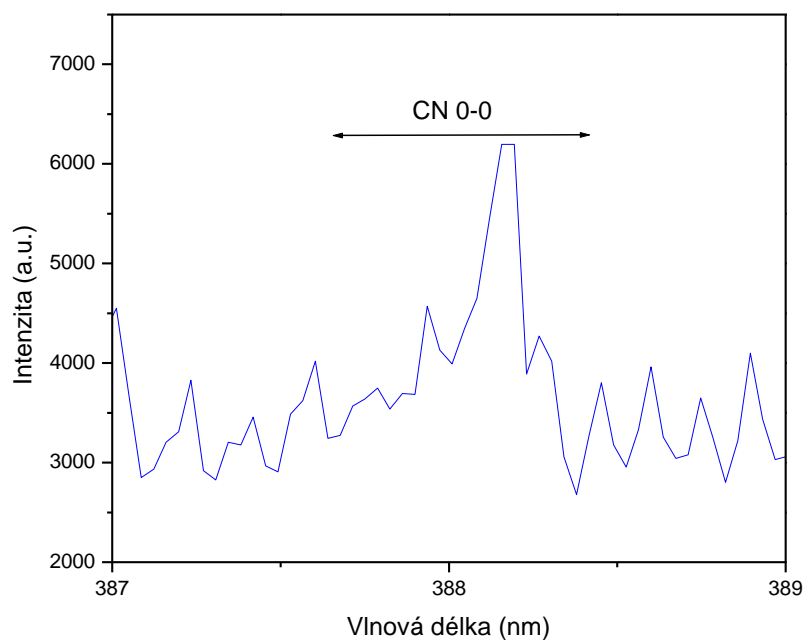
Obr. 59 Emisní spektrum atomárního uhlíku (247 nm) při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku



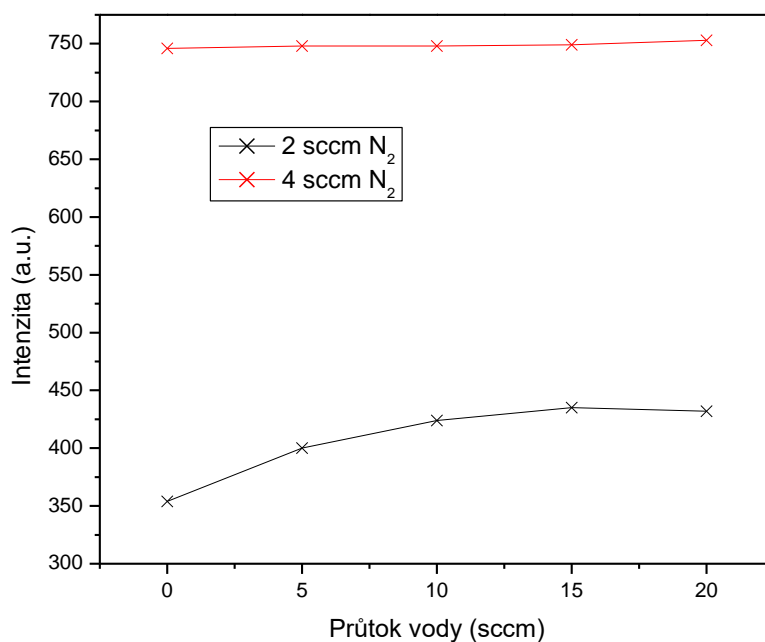


Obr. 60 Závislost intenzity čáry atomárního uhlíku při 247 nm na změnách průtoků složek reakční směsi

Na Obr. 61 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi CN částic. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 62). Při zvýšení průtoku dusíku došlo k výraznému nárůstu intenzity. Narůst byl způsoben Efektivní rekombinací atomárního dusíku s atomárním uhlíkem. V případě zvyšování průtoku vody došlo u 2 sccm průtoku dusíku k nepatrnému nárůstu intenzity. To mohlo být způsobeno tvorbou většího množství částic. U směsi s průtokem dusíku 4 sccm se intenzita téměř neměnila.

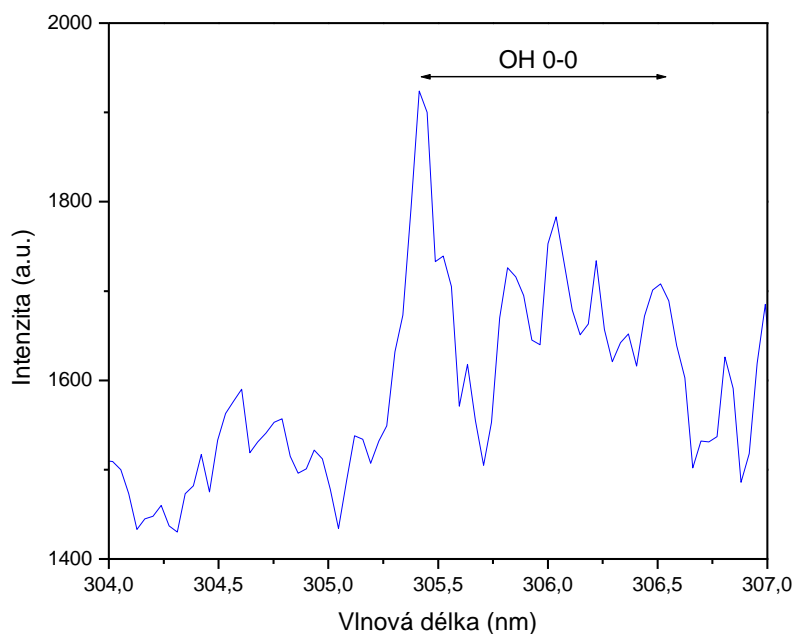


Obr. 61 Emisní spektrum fialového systému CN radikálu při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku

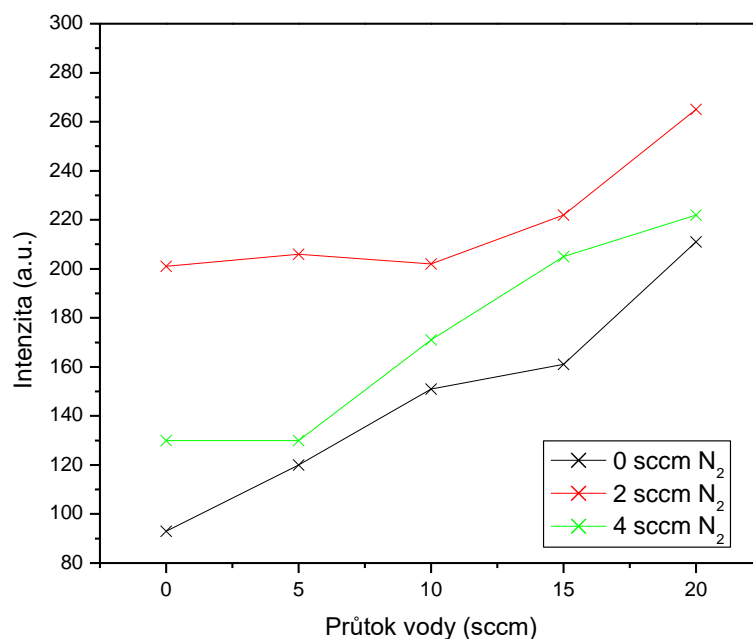


Obr. 62 Závislost intenzity pásu 0-0 fialového systému CN na změnách průtoků složek reakční směsi

Na Obr. 63 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi OH radikálů. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 64). Se zvyšujícím se průtokem vody docházelo k nárůstu intenzity. Pokles intenzity při zvýšení průtoku dusíku ze 2 sccm na 4 sccm byl nejspíše způsoben tvorbou kyslíkatých sloučenin v důsledku dostatku dusíku v reaktoru.

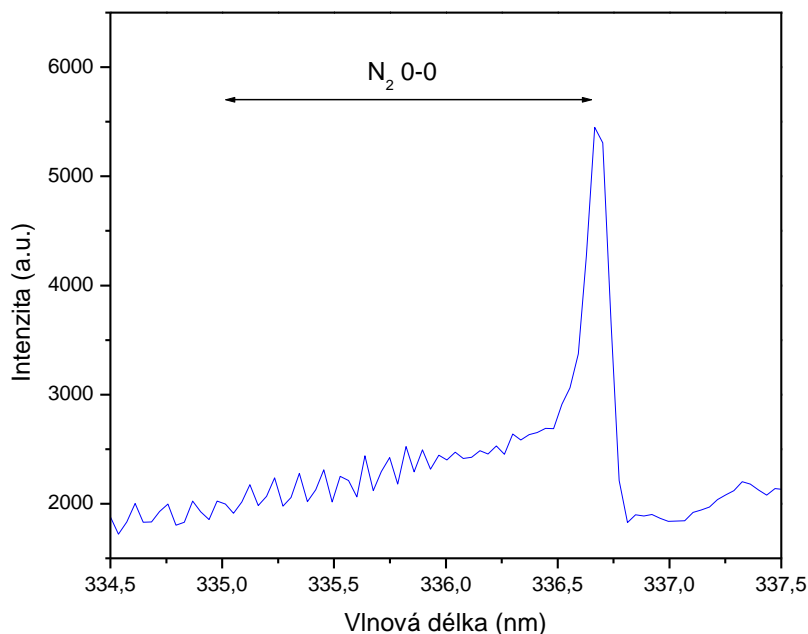


Obr. 63 Emisní spektrum při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku zobrazující emisi OH radikálu

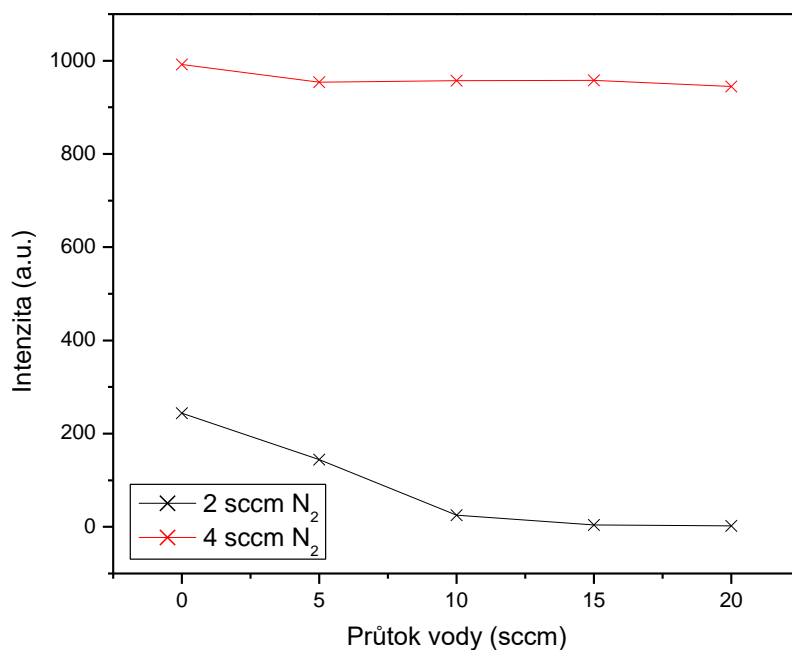


Obr. 64 Závislost intenzity OH radikálu na změnách průtoků složek reakční směsi

Na Obr. 65 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 66). V případě zvyšujícího se průtoku vody docházelo k poklesu intenzity. Tento jev je lépe patrný u měření s průtokem dusíku 2 sccm. To mohlo být způsobeno tvorbou dusíkatých sloučenin.

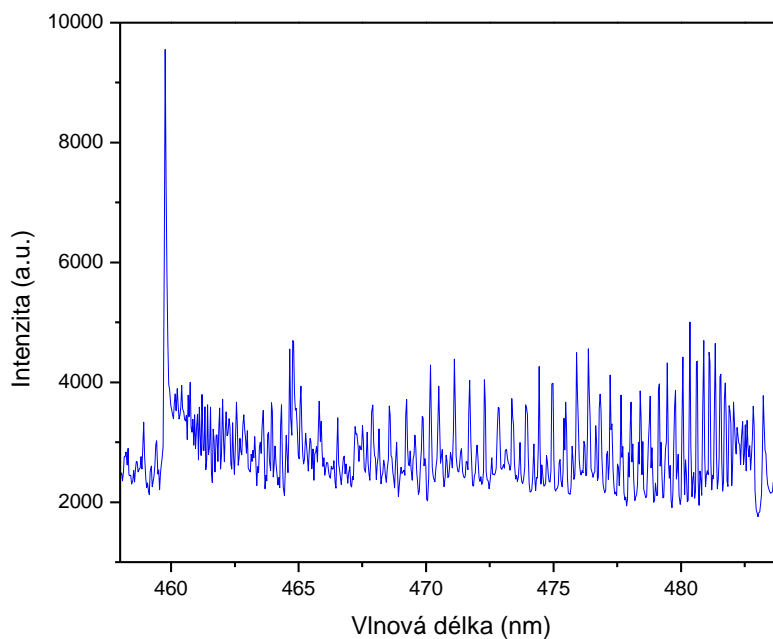


Obr. 65 Emisní spektrum při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku zobrazující emisi pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku

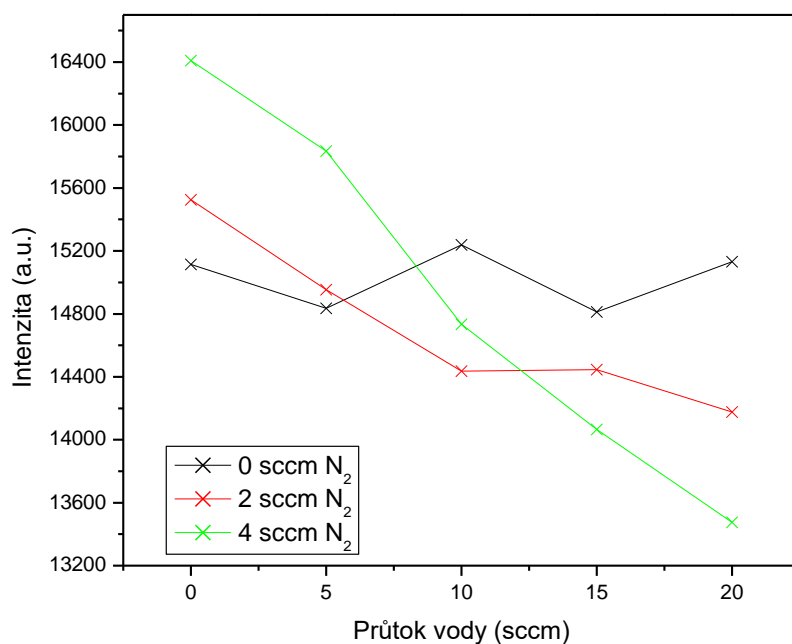


Obr. 66 Závislost intenzity atomárního dusíku na změny průtoků reakční směsi

Na Obr. 67 je znázorněno emisní spektrum zobrazující emisi pásu 0-1 Angströmova systému molekuly CO. Byla sledována změna intenzity v závislosti na složení reakční směsi (Obr. 68). Ke změně intenzity vlivem zvyšujícího se průtoku vody docházelo pouze u směsí, které obsahovaly dusík. Intenzita v obou případech klesala se zvyšujícím se průtokem vody. To mohlo být způsobeno postupnou tvorbou složitějších částic. Zvýšení intenzity v případě průtoku 4 sccm dusíku mohlo být způsobeno rozkladem jednodušších kyslíkatých látek, které vznikly při nižším průtoku dusíku.



Obr. 67 Emisní spektrum pásu 0-1 Angströmova systému molekuly CO při 180 sccm oxidu uhličitého, 20 sccm vody a 2 sccm dusíku

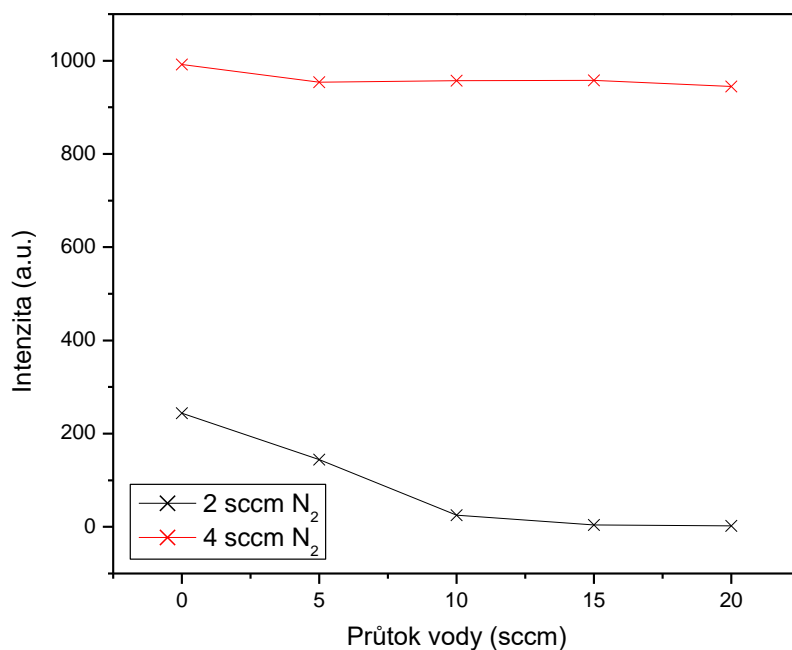


Obr. 68 Závislost intenzity pásu 0-1 Angströмова systému molekuly CO na změnách průtoků složek reakční směsi

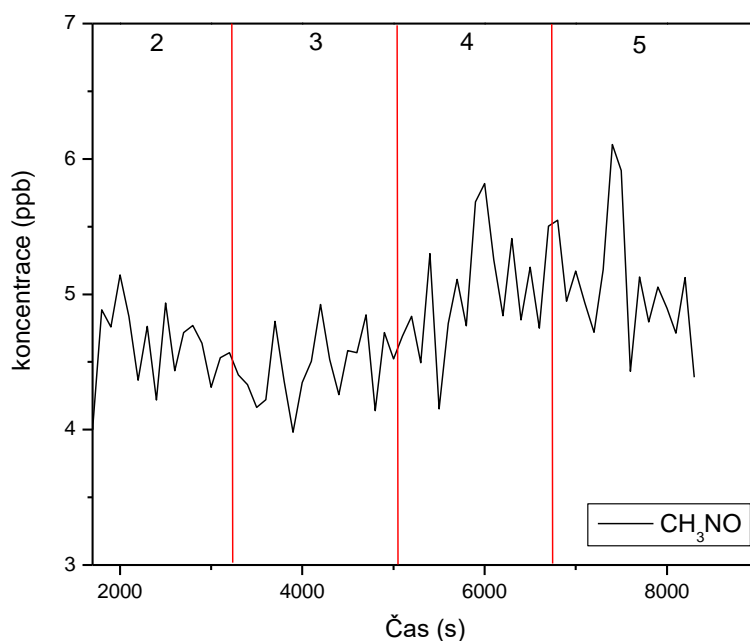
#### 4.2.4 Propojení výsledků OES a PTR-TOF

V této následující kapitole je sledována korelace mezi výsledky optické emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie s protonovou ionizací. Na uvedených obrázcích jsou znázorněny změny intenzity vybraných sledovaných prekurzorů ve výboji v závislosti na složení atmosféry a změnu koncentrace vybraných látek, které se z těchto prekurzorů skládají. Grafické závislosti změny koncentrace jsou rozděleny do pěti oddílů podle zvyšujícího se průtoku vodní páry (0, 5, 10, 15 a 20 sccm).

Na obrázku (Obr. 69) je znázorněna změna intenzity atomárního dusíku na složení reakční směsi. Z obrázku je patrné, že u obou koncentrací dusíku docházelo ke poklesu intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Pokles byl způsoben postupnou tvorbou sloučenin obsahujících dusík. Tato skutečnost je vidět na obrázku (Obr. 70, Obr. 72).

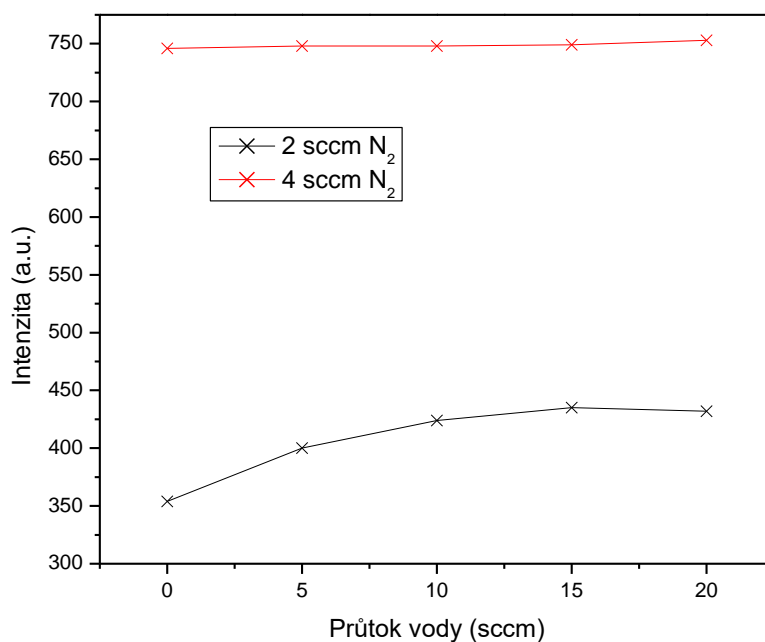


Obr. 69 Závislost intenzity atomárního dusíku na změny průtoků reakční směsi

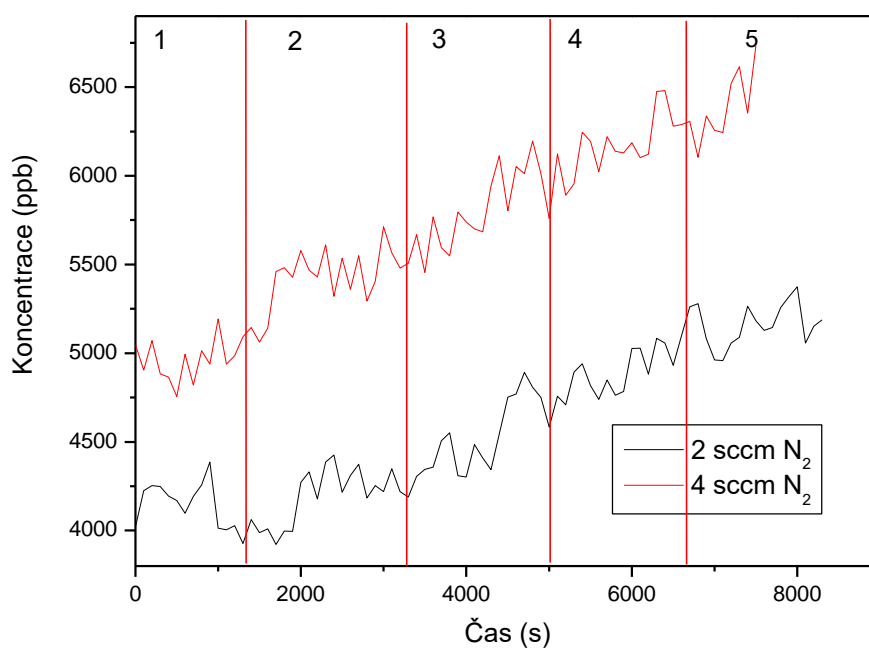


Obr. 70 Změna koncentrace methamidu v čase při 2 sccm dusíku a postupně se zvyšujícím průtokem vodní páry. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 69).

Na obrázku (Obr. 71) je znázorněna změna intenzity fialového systému CN na složení reakční směsi. Z obrázku je patrné, že u nižší koncentrací dusíku docházelo ke zvýšení intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Nárůst byl doprovázen postupnou tvorbou sloučenin obsahující CN skupinu. Tato skutečnost je vidět na obrázku (Obr. 72).

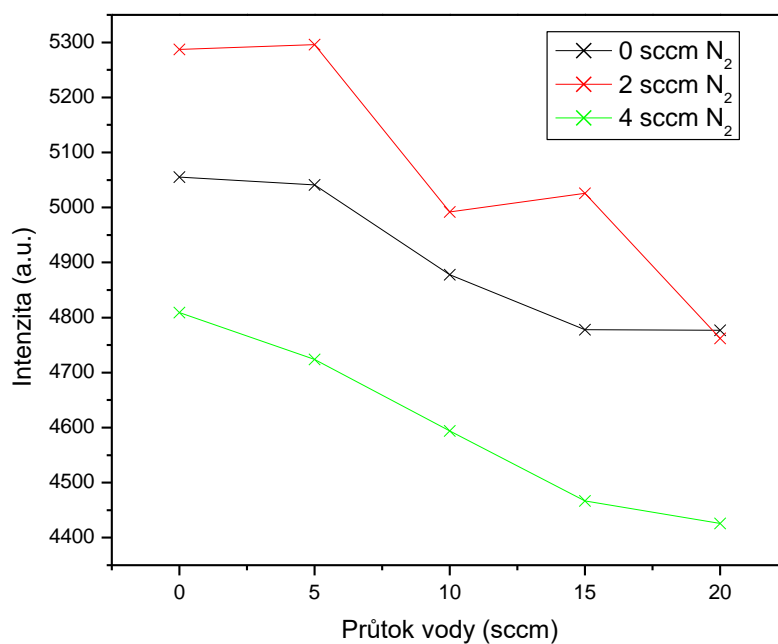


Obr. 71 Závislost intenzity pásu 0-0 fialového systému CN na změnách průtoků složek reakční směsi

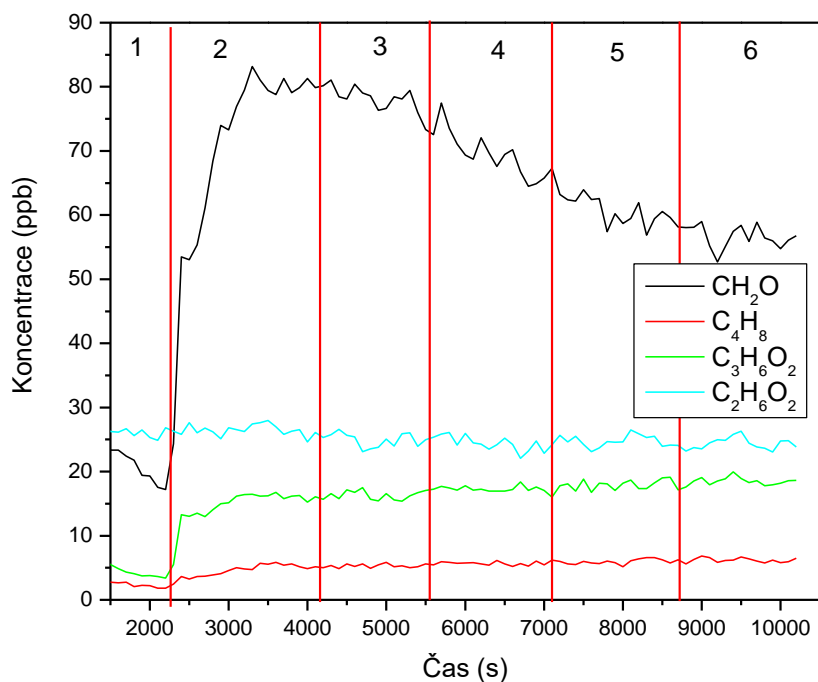


Obr. 72 Změna koncentrace metaniminu během zvyšujícího se průtoku vody. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 69).

Na obrázku (Obr. 73) je znázorněna změna intenzity atomárního kyslíku při 777 nm na složení reakční směsi. Z obrázku je patrné, že u všech koncentrací dusíku docházelo ke snížení intenzity se zvyšujícím průtokem vodní páry. Pokles souvisel s postupnou tvorbou sloučenin obsahující kyslík. Tato skutečnost je vidět na obrázku (Obr. 70, Obr. 74).



Obr. 73 Závislost intenzity atomárního kyslíku při 777 nm na změnách průtoků složek reakční směsi



Obr. 74 Změna koncentrace vybraných produktů v čase při postupně se zvyšujícím průtoku vodní páry. Jednotlivé oblasti vyznačené v grafu jsou popsány v textu (str. 69).



## 5 ZÁVĚR

Předložená práce se zabývá diagnostikou plazmatu generovaného v plynných směsích podobných atmosférám exoplanet a zkoumá vliv vody na procesy, které zde probíhají. Jedná se o laboratorní simulaci ve speciálním plazmovém reaktoru. Probíhající chemické procesy, vznikající látky a jejich přeměny na složitější molekuly byly studovány pomocí optické emisní spektroskopie doutnavého výboje a hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací. Veškerá měření probíhala za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Celkem byly zkoumány dvě atmosféry ( $N_2$  a  $CO_2$ ). U obou atmosfér byl zkoumán vliv rostoucího průtoku vody (0, 5, 10, 15 a 20 sccm). V případě dusíkaté atmosféry, kde voda působila jako donor vodíku a kyslíku, došlo ke vzniku jednoduchých dusíkatých látek, jako je například amoniak  $NH_3$  (17 amu) nebo hydrazin  $N_2H_4$  (32 amu). V případě atmosféry složené z oxidu uhličitého došlo k vytvoření jednoduchých alifatických uhlovodíků a jejich kyslíkatých derivátů. Vznikal například ethylen  $C_2H_4$  (28 amu), acetaldehyd  $C_2H_4O$  (44 amu) anebo aceton  $C_3H_6O$  (58 amu). Byly zjištěny dva trendy (Obr. 22). Se zvyšujícím se průtokem vody docházelo u obou pozorovaných atmosfér k tvorbě více látek, například amoniaku u dusíkaté atmosféry. Druhý trend spočíval v poklesu koncentrace vytvořené látky s přidavkem vodní páry, například formaldehydu u atmosféry oxidu uhličitého. To mohlo být způsobeno jeho rozkladem a následnou tvorbou složitějších látek.

Následně proběhla experimentální měření zkoumající vliv přídavku různých plynů. V případě dusíkaté atmosféry se přidával metan o průtocích 2 a 4 sccm. Při zavedení metanu do reaktoru se začaly okamžitě tvořit jednoduché uhlíkaté sloučeniny například kyanovodík  $HCN$  (27 amu), metanimin  $CH_3N$  (29 amu), acetaldehyd  $C_2H_4O$  (44 amu) nebo acetonitril  $C_2H_3N$  (41 amu). Opět se sledoval vliv rostoucího průtoku vodní páry. Z naměřených intenzit vyplývá, že s rostoucím průtokem příměsí docházelo k tvorbě složitějších sloučenin, jako jsou alifatické a aromatické uhlovodíky a jejich kyslíkaté deriváty. Vznikal například pyridin  $C_5H_5N$  (79 amu) nebo anilin  $C_6H_7N$  (93 amu). V případě některých jednoduchých sloučenin docházelo k poklesu koncentrací při zvyšujícím se průtoku vodní páry vlivem zabudovávání do složitějších molekul. Tento jev je patrný například u dimethylaminu  $C_2H_7N$  (45 amu) (Obr. 15).

V případě atmosféry oxidu uhličitého se přidával metan o průtocích 2 a 4 sccm. Při zavedení se okamžitě vytvořily dusíkaté sloučeniny například kyanovodík  $HCN$  (27 amu), metanimin  $CH_3N$  (29 amu) nebo acetonitril  $C_2H_3N$  (41 amu). Při zavedení vodní páry došlo nejprve k prudkému poklesu koncentrace vznikajících látek a následně k jejímu pomalému navýšení při vyšších průtocích. To mohlo být způsobeno zabudováváním do složitějších molekul. Nárůst koncentrací byl nejspíše způsoben znovu tvorbou v přebytku vznikajícího vodíku a kyslíku při rozkladu plynů v atmosféře. V porovnání s dusíkatou atmosférou nedocházelo k tvorbě tak velkého množství složitějších molekul. To mohlo být způsobeno vlivem metanu, který je lepší donor vodíku než vodní pára.

V poslední části jsou porovnány výsledky obou metod dohromady. Byla sledována změna intenzity vybraných spekter z OES, které znázorňovaly charakteristické skupiny, a změna

koncentrace látek, které tyto skupiny obsahovaly. Změny intenzity získané pomocí OES na změnu průtoku vodní páry odpovídaly změně koncentrace sledovaných látek.

Výsledky této práce experimentálně prokázaly vznik sloučenin, které mohly být součástí živých organismů. Vznik těchto sloučenin významně podporoval vyšší průtok vody. Důkazem tohoto tvrzení je skutečnost, že došlo k vytvoření biogenních sloučenin, které jsou důležité pro život, jako jsou například pyridin nebo anilin, které byly identifikovány a nejspíše se tvořily během experimentu. Bylo by zajímavé i nadále experimentálně zkoumat vliv vody na elektrickým výbojem iniciované procesy. Stálo by za prostudování větší množství průtoků vody a dalších příměsí. Také by bylo dobré zkusit jiný typ výboje, protože každý výboj má různé podmínky a tím iniciuje jiné reakce.

## 6 SEZNAM LITERATURY

- [1] HIGGS, P.G. *Origin of Life, RNA World and. Encyclopedia of Evolutionary Biology.* Elsevier, 2016, s. 175-180. DOI: 10.1016/B978-0-12-800049-6.00164-5. ISBN 9780128004265.
- [2] DI GIULIO, M. *Biological evidence against the panspermia theory.* Journal of Theoretical Biology. 2010, 266(4), 569-572. DOI: 10.1016/j.jtbi.2010.07.017. ISSN 00225193.
- [3] PÉREZ-VILLA, A., PIETRUCCI, F., MARCO SAITTA, A. *Prebiotic chemistry and origins of life research with atomistic computer simulations.* Physics of Life Reviews. 2018. DOI: 10.1016/j.plrev.2018.09.004. ISSN 15710645.
- [4] PARKER, E.T., CLEAVES J.H., BURTON A.S., et al. *Conducting Miller-Urey Experiments. Journal of Visualized Experiments.* 2014, 83. DOI: 10.3791/51039. ISSN 1940-087X.
- [5] CLEAVES, H. NEISH, J. C., CALLAHAN, M.P., et al. *Amino acids generated from hydrated Titan tholins: Comparison with Miller–Urey electric discharge products.* Icarus. 2014, 237, 182-189. DOI: 10.1016/j.icarus.2014.04.042. ISSN 00191035
- [6] SING, D. K. et al. *Hubble Space Telescope transmission spectroscopy of the exoplanet HD 189733b: high-altitude atmospheric haze in the optical and near-ultraviolet with STIS.* Monthly Notices of the Royal Astronomical Society [online]. 2011, 416(2): 1443-1455 [cit. 2023-01-27]. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2011.19142.x. Dostupné z: <http://mnras.oxfordjournals.org/content/416/2/1443.full>.
- [7] BURROWS, A., RAUSCHER, E., SPIEGEL D.S., et al. *Photometric and spectral signatures of three-dimensional models of transiting giant exoplanets.* The Astrophysical Journal [online]. 2010, 719(1): 341-350 [cit. 2023-01-27]. DOI: 10.1088/0004-637x/719/1/341. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/719/1/341/meta>.
- [8] DEMING, D., WILKINS, A., BURROWS, A., et al. *Infrared transmission spectroscopy of the exoplanets hd 209458b and xo-1b using the wide field camera-3 on the 64 hubble space telescope.* The Astrophysical Journal. 2013, vol. 774, n. 2, p. 17. ISSN 0004-637X.
- [9] SEAGER, S. *Exoplanet Atmospheres Physical Processes.* Princeton: Princeton University Press, 2010. 264 p. ISBN 9781400835300.
- [10] SRBA, J. Astro.cz. *Exoplanety: První spektrum exoplanety ve viditelném světle.* [online]. 2015 [cit. 2023-02-23]. Dostupné z: <http://www.astro.cz/clanky/exoplanety/prvni-spektrum-exoplanety-ve-viditelnem-svetle.html>.

- [11] BRENNAN, P. *PlanetQuest*. NASA: 20 years of exoplanets. [online]. 2015 [cit. 2023-02-03]. Dostupné z: <http://planetquest.jpl.nasa.gov/>.
- [12] Planety. *Planety* [online]. [cit. 2023-01-27]. Dostupné z: <http://www.planety.8u.cz/pages/deleni.htm>
- [13] MCFADDEN, L.A.A., WEISSMAN, P.R., JOHNSON, T. V. *Encyclopedia of the solar system*. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2007. ISBN 978-0-12-088589-3.
- [14] SADIL, JOSEF. *Planeta Mars*. Praha: Orbis, 1956. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:acaa36d0-73a2-11e4-9e20-005056827e52>
- [15] ZEBKER, A.H., STILES, B., HENSLEY, S. et al. *Size and Shape of Saturn's Moon Titan*. Science. 2009, vol. 324, n. 5929, p. 921-923. ISSN 0036-8075
- [16] COUSTENIS, A., TAYLOR, W.F. *Titan – Exploring an Earthlike World*. Singapore: World scientific publishing Co., 2008. 391 p. ISBN 10 981-270-501-5.
- [17] Mars – Solar System Exploration: NASA science, 1998. Solar System Exploration: NASA science [online]. Washington: NASA Agency Privacy Act Officer, 17. 4. 2018 [cit. 2023-02-10]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/mars/in-depth/>
- [18] TAMURA, MOTOHIDE; SEEDS TEAM. *Subaru strategic exploration of exoplanets and disks with HiCIAO/AO188 (SEEDS)*. In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 2009. p. 11-16.
- [19] Mars – Educational facts and history of the planet Mars, 2018. The Nine Planets Solar System Tour [online]. Nine Planets [cit. 2023-02-10]. Dostupné z: <https://nineplanets.org/mars.html>
- [20] Mars Facts – Interesting Facts about Planet Mars, © Copyright 2019. Space Facts - Interesting Facts about Space [online]. Space Facts [cit. 2023-02-10]. Dostupné z: <https://space-facts.com/mars/>
- [21] STACH, VOJTĚCH. *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*. Praha: SPN, 1989. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:6acd4060-db6b-11e8-a5a4-005056827e52>
- [22] *Diagnostika plazmatu výboje ve vodných roztocích a jeho aplikace* [online], 2011. Brno [cit. 2023-02-10]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=37067](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37067). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [23] IMANAKA H, KHARE B N, ELSIA J E, BAKES E L O, MCKAY C P, Cruikshank D P, Sugita S, Matsui T and Zare R N 2004 *Icarus* 168 344.
- [24] Gonzalez R N, Ramirez S I, de la Rosa J G, Coll P and Raulin F 2001, *Adv. Space Res* 27 271

- [25] AUBRECHT, V.; GROSS, B.: Fyzika a diagnostika plazmatu. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 31 s.
- [26] WENHEIMER, MICHAEL R. *Fundamentals of plasma chemistry and technology*, by Herman V. Boenig, 1988, 417 pages, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA., USA, \$85.00 U.S. The Canadian Journal of Chemical Engineering [online]. 1990, 68(1), 174-174 [cit. 2023-02-11]. ISSN 00084034. Dostupné z: doi:10.1002/cjce.5450680123
- [27] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy*. Univerzita Komenského, 1. vyd. Bratislava, 2006. 189 s. ISBN 802231983X
- [28] KRČMA F., SLAVÍČEK P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, 2005, roč. 13., č. 2, Malá Morávka 2005.
- [29] ELLIS, A. M., MAYHEW, CH. A. *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2014. 366 p. ISBN 978-1-118-68412-2.
- [30] BOOTS, A. W., VAN BERKEL, J. J., DALLINGA, J. W., et al. *The versatile use of exhaled volatile organic compounds in human health and disease*. Journal of Breath Research. 2012, vol. 6, n. 2, p. 1-21. ISSN 1752-7155.
- [31] ZHAO, T.L., XU, Y., SONG, Y.H. et al. *Determination of vibrational and rotational temperatures in a gliding arc discharge by using overlapped molecular emission spectra*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2013, vol. 46, n. 34, 12 p. ISSN: 1361-6463
- [32] HEARD, E.D. *Analytical techniques for atmospheric measurement*. Blackwell publishing Ltd: 9600 Garsington Road, Oxford, UK. 2006, 505 p. ISBN 1-4051-2357-5.
- [33] TÖRÖKOVÁ, L. *Studium chemických procesů v atmosféře Titanu iniciovaných výbojem v elektrodové konfiguraci klouzavého obloukového výboje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [34] LAUX, C. O., SPENCE, T. G., KRUGER, C. H., et al. *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*. Plasma sources science and technology. 2003, vol. 12, p. 125-138. ISSN 1361-6595.
- [35] GUERRA, V., P. A. SÁ a J. LOUREIRO. *Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges*. The European Physical Journal Applied Physics. 2004, 28(2), 125-152. ISSN 1286-0042. DOI: 10.1051/epjap:2004188.

- [36] JANDA, M., MACHALA, Z., *Electrical discharges. Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*. First edition. 2017. ISBN 978-1-118-46858-6.
- [37] WANG, Z., ed. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, 5 Volume Set*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2016. DOI: 10.1002/9781118468586. ISBN 9781118470459.
- [38] CHUDJÁK S. *Studium chemických procesy v atmosférách exoplanet* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

## 7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

NASA	Národní úřad pro letectví a vesmír (National Aeronautics and Space Administration)
TOF	analyzátor doby letu (Time of flight)
$e$	náboj elektronu
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$h_D$	charakteristická délka elektrostatického odstínění (tzv. Debyova délka)
$k_B$	Boltzmanova konstanta [ $J \cdot K^{-1}$ ]
$l$	lineární rozměry plazmatu
$m/z$	poměr hmotnosti a náboje
$N_D$	celkový počet nabitých částic v Debyově kouli (tzv. plazmatický parametr)
$n_e$	koncentrace elektronů
$T_e$	teplota elektronů [K]
$U_z$	zápalné napětí
scm	standartní centimetr krychlový za minutu (Standard cubic centimeters per minute)
IČ	infračervená spektroskopie
UV	ultrafialové záření