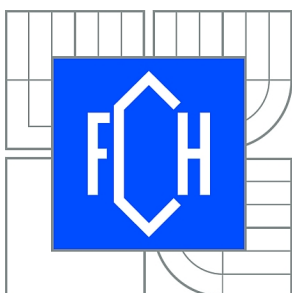




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM CHEMICKÝCH PROCESŮ V ATMOSFÉŘE TITANU INICIOVANÝCH VÝBOJEM V ELEKTRODOVÉ KONFIGURACI KLOUZAVÉHO OBLOUKOVÉHO VÝBOJE

STUDY OF CHEMICAL PROCESSES IN TITAN ATMOSPHERE INITIATED BY DISCHARGE IN
ELECTRODE CONFIGURATION LIKE GLIDING ARC DISCHARGE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

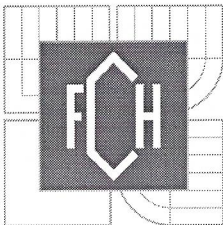
Ing. LUCIE TÖRÖKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2015



Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0109/2014** Akademický rok: **2014/15**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Ing. Lucie Töröková**
Studijní program: Fyzikální chemie (P1404)
Studijní obor: Fyzikální chemie (1404V001)
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Studium chemických procesů v atmosféře Titanu iniciovaných výbojem v elektrodové konfiguraci klouzavého obloukového výboje

Zadání dizertační práce:

Dizertační práce se zaměřuje na plazmochemické procesy a syntézu organických sloučenin iniciovanými elektrickým výbojem v plynné směsi odpovídající atmosféře Saturnova měsíce Titanu. Hlavním cílem práce je identifikace syntetizovaných plynných organických, amino a kyano sloučenin pomocí různých analytických metod jako jsou GC-MS, OES, PTR-QMS a FTIR. Výsledky této práce přinesou nový laboratorní pohled na velmi komplexní nerovnovážnou chemii, která potenciálně může vést ke vzniku prekurzorů života.

1. Prostudujte nejnovější výsledky laboratorních experiment v oblasti dizertační práce stejně jako data získaná z meziplanetární sondy Cassini-Huygens.
2. Detailně se seznamte se všemi následně používanými analytickými technikami a zvažte jejich přínos pro svoji práci.
3. Pomocí optické emisní spektrometrie charakterizujte plazma elektrického výboje, stanovte teploty plazmatu za vybraných podmínek (složení plynné směsi, dodávaný výkon).
4. Stanovte syntetizované sloučeniny pomocí in situ kvadrupólové hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem proton a in situ infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací.
5. Realizujte kvalitativní i kvantitativní analýzy produktů výboje pomocí plynové chromatografie s detekcí hmotnostní spektrometrií s využitím ex situ odběru vzorků pomocí vymrazovačky s kapalným dusíkem.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.9.2015

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Lucie Töröková
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1. 7. 2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

ABSTRAKT

Cílem disertační práce je studium plazmochemických procesů a syntéza organických sloučenin vznikajících v elektrickém výboji v plynné směsi odpovídající složení atmosféry Saturnova největšího měsíce Titanu. Tato studie je zaměřena na simulaci atmosféry Titanu za atmosférického tlaku a běžné laboratorní teploty. Atmosféra Titanu je svým chemickým složením velmi podobná atmosféře Země v době jejího vzniku. Látky obsažené v atmosféře jsou převážně dusík a metan s malým obsahem organických látek jako jsou etan, diacetylen, propyn, acetylen, propan a dusíkatých látek jako např. kyanoacetylen, kyanovodík a kyanogen. Dosud byla publikována celá řada prací zabývajících se jak teoretickým-modelovým výzkumem, tak i laboratorními experimenty, v poslední době je snaha o jejich propojení. Hlavním cílem disertační práce je identifikace syntetizovaných plynných organických, amino, imino a kyano sloučenin pomocí různých analytických metod jako jsou hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací a plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem. K získání vybraných parametrů plazmatu pak bylo využito optické emisní spektrometrie.

Ke studiu generace plynných produktů a radikálů bylo využito výboje generovaného ve směsích N_2-CH_4 (podíl metanu byl 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 %) za atmosférického tlaku v průtočném režimu při celkových průtocích 50 až 200 sccm a výbojovém proudu v rozmezí 15 až 40 mA. Část měření se rovněž zaměřila na studium vlivu příměsí vodíku a oxidu uhličitého.

První část výsledků měření předložených v této práci byla získána z optické emisní spektroskopie za vybraných podmínek (složení plynné směsi, dodávaný výkon). V naměřených spektrech byly identifikovány první negativní a druhý pozitivní systém dusíku, fialový systém radikálu CN a Swanův systém C_2 . Kromě nich byly rovněž detekovány čáry vodíku H_α , H_β a ve spektru druhého řádu i čára atomárního uhlíku. Tato spektra pak byla využita pro výpočet rotačních a vibračních teplot plazmatu. Kontinuální doutnavý výboj za atmosférického tlaku byl relativně teplý s rotační teplotou okolo 3200 K, a proto je značná část energie v termální podobě. Plazma bylo blízko, ale ne zcela, v lokální termodynamické rovnováze, protože ke kinetice za těchto podmínek významně přispívají metastabilní molekuly dusíku v základním elektronovém stavu. Výsledky optické emisní spektroskopie společně s měřením elektrických parametrů výboje umožnily stanovit elektronovou hustotu plazmatu v úrovni řádově 10^{13} cm^{-3} .

In situ analýzy plynných produktů pomocí FTIR ukázaly ve všech experimentech přítomnost různých nitrilů a uhlovodíků. Jako hlavní produkty generované výbojem byly identifikovány HCN, C_2H_2 , NH_3 , přičemž jejich koncentrace odpovídaly relaci $HCN > NH_3 > C_2H_2$. Tato relace byla potvrzena v závislosti na různých experimentálních parametrech. Další část práce byla zaměřena na studium vlivu příměsí CO_2 na reaktivitu výše zmíněných plynných směsí. Kromě hlavních produktů, zmíněných výše, byly navíc detekovány CO_2 a CO a také některé složitější kyslíkaté organické sloučeniny. Ty ale nebylo možné přesněji určit kvůli velké komplexnosti změřených spekter a překryvu jednotlivých absorpčních pásmů. V případě příměsí vodíku do reakční směsi se nepodařilo identifikovat žádné nové látky ani funkční skupiny. Obě příměsi, jak vodík tak oxid uhličitý, však mají významný pozitivní vliv na účinnost produkce hlavních generovaných látek, a to za všech experimentálních podmínek.

K detailnější analýze plynných produktů výboje bylo využito *in situ* hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací (PTR-MS). V tomto případě bylo detekováno velké

množství molekulárních struktur obsahujících nitrilové ($-\text{CN}$), amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ a $-\text{N}<$), a/nebo imino skupiny ($-\text{C}=\text{N}-$). Ve všech experimentech byly jako nejvýznamnější identifikovány molekuly HCN , CH_3CN a $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Minoritními látkami pak byly hydrazin, metanimin, metyldiazin, etylamin, 2-buten, cyclohexadien, pyrazineacetylen, etylen, propyn a propen. Za nejvyšších koncentrací metanu pak byla detekována i stopová množství benzenu a toluenu. V podstatě všechny tyto látky byly již dříve pozorovány v našich předchozích laboratorních experimentech a jsou ve shodě výsledky dostupnými v literatuře. Výtěžek a rychlost generace nitrilů, jakožto hlavních generovaných produktů je v poměru $\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} > \text{C}_3\text{H}_7\text{CN} > \text{C}_4\text{H}_6\text{N} > \text{C}_6\text{H}_9\text{N} > \text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Plynné produkty generované výbojem byly rovněž analyzovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS). V tomto případě byla ke vzorkování využita technika kryo pasti s kapalným dusíkem. Stejně jako v předešlém případě, i s použitím této *ex situ* techniky byly identifikovány nejruznější uhlovodíky a nitrily. Hlavními uhlovodíky, které se podařilo spolehlivě detekovat, byly etan, acetylen, eten, propen a 2-buten. Výtěžky uhlovodíků odpovídají poměru $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_4\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$. V případě nejvýznamnějších nitrilů je pořadí výtěžků následující: $\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Mimo tyto sloučeniny byla detekována celá řada dalších uhlovodíků i nitrilů. Zastoupení všech látek bylo studováno v závislosti na výbojovém proudu i složení reakčních směsí.

Výsledky prezentovaných měření jsou v dobrém souladu s dosud známým složením atmosféry Titanu, protože v podstatě tytéž látky byly nedávno potvrzeny meziplanetární sondou Cassini s modulem Huygens. Tato skutečnost jasně demonstruje použitelnost laboratorních experimentů s klouzavým obloukový výbojem.

Ačkoli se podařilo získat velké množství cenných údajů, je stále značný prostor pro další výzkum. Všechny dosavadní experimenty probíhaly za běžné laboratorní teploty, zatímco na povrchu Titanu je teplota přibližně -180°C . Tento rozdíl je ovšem zásadní zejména pro rekombinační procesy a proto lze při snížení teploty očekávat výraznější syntézu zejména větších molekul. Tyto molekuly, společně s již dříve detekovanými, mohou být prekurzory života. Proto výzkum významně přispěje k poznání vzniku života na Zemi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Atmosféra měsíce Titanu, atmosférický doutnavý výboj, plazmo-chemické reakce, optická emisní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací a plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of plasma processes and the synthesis of organic compounds due to electric discharge generated in gas mixture corresponding to the composition of the atmosphere of Saturn's largest moon Titan. This study focuses on the mimic of Titan's atmosphere at atmospheric pressure and ambient laboratory temperature. The chemical composition of Titan's atmosphere is very similar to atmosphere of prehistoric Earth. The composition of atmosphere is mostly nitrogen and methane with a low content of organic substances such as ethane, diacetylene, propyne, ethyne, propane, and nitrogen cyanoacetylene, hydrogen cyanide and cyanogen. Many articles have been published with theoretical model-research, and laboratory experiments are the pursuit of their interconnection. The Earth originated data can be nowadays easy confronted with recently obtained data from Cassini-Huygens space mission to the Titan.

The main aim of thesis is the identification of synthesized gaseous organic, amino, imino and cyano compounds by use to various analytical methods such as the proton transfer mass spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography coupled with mass spectrometry. The optical emission spectroscopy and electric measurements were applied to the determination of selected electric discharge parameters.

The gaseous products and radicals formed in an atmospheric discharge fed by different mixtures of N_2 - CH_4 (0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 % of CH_4) operated in a flowing regime at the total gas mixture flows from 50 to 200 sccm at different discharge currents from 15 up to 40 mA were determined. A part of experiments was carried out with admixtures of CO_2 and hydrogen.

This first part of results has been obtained using optical emission spectroscopy in dependence on the gas mixture composition and supplied power. The bands of the nitrogen second positive and the first negative systems, CN violet system and Swan system of C_2 were recorded. Besides them, atomic lines H_α , H_β , and C (in the second order) were also observed. These spectra allowed calculation of rotational and vibrational temperatures. The continuous glow discharge was "hot" with T_g reaching 3200 K, since a great part of the electron energy is converted into gas heating. The plasma was close to the local thermodynamic equilibrium but not fully due to the great role of nitrogen vibrationally excited ground state metastables in its kinetics. Results of OES measurements together with the electrical parameters allowed us to calculate the electron density of about 10^{13} cm^{-3} .

FTIR *in situ* analysis of the gaseous products showed presence of various nitrile compounds and hydrocarbons in all experiments. The HCN, C_2H_2 , NH_3 were the main products generated in our system. The yields of these compounds are such that $HCN > NH_3 > C_2H_2$. The dependences of their concentrations on various experimental parameters were measured. The other part of this work was devoted to estimate the influence of CO_2 traces addition on the reactivity in the gaseous mixtures mentioned above. Besides the main products mentioned above, CO_2 and CO were detected and also some more complicated oxygen molecules has been confirmed but not estimated because of FTIR spectra complexity. In the case of hydrogen traces addition into the reaction gas mixture, no other compounds were determined. Impurities of CO_2 as well as hydrogen have a great positive influence on the production efficiency of the major generated compounds at all conditions.

The more detailed gaseous products analyses were carried out using the *in situ* proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). A huge number of different molecular

structures containing nitrile groups ($-\text{CN}$), amino groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, and $-\text{N}<$), and/or imino groups ($-\text{C}=\text{N}-$) were successfully detected. The most abundant products were HCN, CH_3CN and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ in all experiments. Hydrazine, methanimine, methyldiazene, ethylamine, 2-butene, cyclohexadiene, pyrazineacetylene, ethylene, propyne and propene were identified as minor compounds. The benzene and toluene traces were detected at the highest methane concentrations, too. Observation of nearly all these species is in agreement with our previous experiments as well as other publications. The yield and generation rate of nitriles as the main generated compounds are of the following relationship:

$\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} > \text{C}_3\text{H}_7\text{CN} > \text{C}_4\text{H}_6\text{N} > \text{C}_6\text{H}_9\text{N} > \text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Gaseous products from the discharge exhaust were analyzed by Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS). The liquid nitrogen trap sampling technique was used in this case. Also by this *ex situ* technique, various hydrocarbon and nitrile compounds were determined in all experiments. The main hydrocarbons detected in our experimental setup were ethane, acetylene, ethene, propene, and 2-butene. The yields of these compounds were such as follows: $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_4\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$. The yields of the most abundant nitrile compounds were such as follows: $\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Besides them, many other hydrocarbons and nitriles were detected. Presence of all compounds was studied in dependence on discharge current and nitrogen-methane gas mixture composition.

The results of our experiment are consistent with the Titan's atmospheric composition because the same compounds were detected during the Cassini-Huygens space mission. This fact clearly demonstrates that laboratory experiments, at least these which allow nitrogen dissociation, can be complementary used for prediction of both the presence and possible concentrations of compounds which have not been detected, yet.

Despite a huge number of experimental data there is still large open space for the further research. All experiments up to now were carried out at the ambient laboratory temperature but at Titan surface the temperature is around $-180\text{ }^\circ\text{C}$. This fact will be reflected mainly in recombination processes and thus higher synthesis of bigger molecules can be expected. These molecules, including the earlier determined, can be the life precursors. Thus this research will be very important for the life origins knowledge.

Whole this work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic within the project no. 104/09/H080, by the Support Development Programs of Ministry of Education, Youth and Sport of Czech Republic, and also the ESF COST (Action CM0805) and EUROPLANET (project TNA2).

KEYWORDS

Titan's atmosphere, atmospheric glow discharge, plasma-chemical reactions, optical emission spectroscopy, proton transfer reaction mass spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography

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 doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala především vedoucímu své disertační práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. a Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za cenné rady a čas věnovaný odborným konzultacím při zpracování této disertační práce. Dále bych ráda poděkovala prof. Nigelu J. Masonovi a prof. RNDr. Štefanu Matejčíkovi, DrSc. za možnost zahraničních pobytů a naměření významné části své práce na jejich pracovištích. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala své rodině za pochopení a podporu v průběhu mého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	12
2	TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1	Atmosféra měsíce Titanu	14
2.1.1	Sonda Cassini s přistávacím modulem Huygens	14
2.1.2	Charakteristika měsíce Titanu	16
2.2	Experimentální práce zabývající se simulací atmosféry Titanu	18
2.2.1	Simulace atmosféry Titanu elektrickými výboji ve směsi N ₂ -CH ₄	18
2.2.2	Přehled chemických reakcí ve směsi N ₂ -CH ₄	19
2.2.3	Studium iont-molekulárních reakcí	25
2.3	Klouzavý obloukový výboj	28
2.3.1	Oblast elektrického průrazu	29
2.3.2	Oblast rovnovážného plazmatu	29
2.3.3	Oblast nerovnovážného plazmatu	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Uspořádání experimentální aparatury - první sada experimentů	32
3.2	Uspořádání experimentální aparatury - druhá sada experimentů	33
3.3	Optická emisní spektrometrie	36
3.3.1	Základy optické emisní spektroskopie plazmatu	36
3.3.2	Zpracování dat	37
3.3.3	Stanovení rotační teploty	38
3.3.4	Stanovení vibrační teploty	38
3.4	Hmotnostní spektrometr s protonovou ionizací	39
3.4.1	Instrumentace hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací	40
3.4.2	Zpracování dat	43
3.5	Infračervená spektrometrie s použitím Fourierovy transformace	45
3.5.1	Základy o FTIR technice	45
3.5.2	Kvantitativní analýza vybraných organických sloučenin	47
3.6	Plynová chromatografie	48
3.6.1	Základy plynové chromatografie	48
3.6.2	Instrumentace plynové chromatografie	49
3.6.3	Hmotnostní spektrometr spojený s plynovým chromatografem	50
3.6.4	Základy chromatografického procesu	50
3.7	Odhad experimentálních nejistot	52
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
4.1	Výsledky a diskuze z OES analýzy	53

4.2	Výsledky a diskuze výsledků PTR-MS analýzy	64
4.3	Výsledky a diskuze z FTIR analýzy	70
4.3.1	Charakterizace infračerveného spektra	70
4.3.2	Kvantitativní analýza vybraných plynných produktů	75
4.3.3	Vliv příměsi H ₂ na složení produktů výboje	77
4.3.4	Vliv příměsi CO ₂ na složení produktů výboje	80
4.4	Výsledky a diskuze z analýzy GC-MS	83
4.4.1	Vliv množství generovaných plynných produktů na složení plynné směsi	83
4.4.2	Relativní kvantitativní analýza vybraných uhlovodíků	86
4.4.3	Relativní kvantitativní analýza vybraných dusíkatých látek	89
4.4.4	Vliv příměsi H ₂ na složení produktů výboje	90
5	ZÁVĚR	93
6	LITERATURA	96
7	PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT	103
8	PŘÍLOHA: kopie článků ve vědeckých časopisech	107

1 ÚVOD

Atmosféra Titanu, největšího měsíce planety Saturn a druhého největšího měsíce Sluneční soustavy, je zkoumána již řadu let. První zájem o studium sahá již do roku 1655, kdy holandský astronom Christian Huygens pozoroval planetu Saturn a její největší měsíc Titan pomocí 12 stop dlouhého teleskopu. Do získání poznatků z pozorování Titanu výrazně zasáhl až o tři sta let později v polovině dvacátého století Gerard Peter Kuiper. Titan pozoroval pomocí 82 palcového teleskopu na McDonaldově observatoři v Texasu ve Spojených státech amerických. Kuiper dospěl k názoru, že atmosféra Titanu je velice podobná atmosféře Saturnu, a je výrazně obohacena metanem. Další významný pokrok ve výzkumu Titanu mělo vypuštění dvojice sond Voyager, které proletěly okolo tohoto měsíce hned několikrát: Voyager 1 proletěl kolem Titanu 12. listopadu 1980 ve vzdálenosti 6 490 km, za ním následoval přelet Voyageru 2, který Titan minul 26. srpna 1981 ve vzdálenosti 665 960 km. Dosud největší a nejucelenější posun v poznání měsíce Titanu přinesla až sonda Cassini-Huygens. Ta byla v roce 1997 vyslána k Titanu ve spolupráci National Aeronautics and Space Administration (NASA)/ Jet Propulsion Laboratory (JPL) a Space Science Institute (SSI). Sonda na palubě nesla přistávací modul Huygens, na jehož konstrukci spolupracovalo několik vědeckých skupin z celého světa. Tento modul počátkem roku 2005 sestoupil skrz atmosféru přímo na povrch Titanu a mohl tak vykonat celou řadu důležitých měření pomocí nejrůznějších přístrojů, kterými byl vybaven. Z vybavení lze uvést např. plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem, spektrometry a další přístroje pro měření fyzikálních vlastností atmosféry Titanu. Na základě výsledků získaných sondami Voyager a především pak sondou Cassini s modulem Huygens vzrostl ještě více zájem o studium atmosféry Titanu a pokusy o její simulaci v laboratoři.

Atmosféra měsíce Titanu je velmi hustá, průměrná hustota je $1,88 \text{ g/cm}^3$ což je 1,88-krát více než na Zemi. Její složení je podobné složení atmosféry na Zemi v době jejího vzniku. Tvoří ji převážně dusík (90-98 %), metan (2-8 %) a argon (2-4 %) [1, 2]. Jsou v ní obsaženy i organické látky od jednoduchých uhlovodíků, přes cyklické a dusíkaté sloučeniny. Tato směs látek, jak je známo, tvoří základní stavební kámen života. Barva atmosféry Titanu se z kosmu jeví jako oranžová. Tento fakt je zřejmě způsoben dalšími složitými látkami zastoupenými v jeho atmosféře. Ukazuje se, že tyto látky jsou ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků, jejichž přesné chemické složení a struktura jsou dosud převážně neznámé. Tyto látky byly nazvány tholiny podle starořeckého slova „tholós“, které znamená sépiový inkoust.

Vznik a výskyt tholinů souvisí zřejmě s působení elektromagnetického záření na plynou směs $\text{N}_2\text{-CH}_4$, ze které se vytvoří žluto-oranžový nebo černo-hnědý prach, či emulze. Je tedy možné, že na Titanu se v současné době vyskytují podobné sloučeniny, které se vyskytovaly na mladé Zemi před čtyřmi miliardami roků. Titan se tak stává ideální laboratoří, ve které bychom mohli získat odpovědi na celou řadu otázek, souvisejících se vznikem života nejen na naší Zemi.

Simulace atmosféry se začaly provádět nejen experimentálně v laboratořích, ale také pomocí modelových výpočtů. K navození obdobných podmínek jako na Titanu se využívají elektrické výboje, které simulují blesky objevující se v nižších vrstvách jeho atmosféry. Ve výbojích mohou probíhat obdobné chemické reakce, jako jsou iniciovány blesky. V zásadě můžeme rozdělit laboratorní experimenty do dvou hlavních skupin: experimenty za nižšího tlaku než je na Titanu (obvykle do 10^4 Pa) a experimenty za tlaku, který je na Titanu

($1-1,5 \times 10^5$ Pa). Modelové výboje mohou být v různých konfiguracích – doutnavé, mikrovlnné, radiofrekvenční nebo také klouzavý obloukový výboj [3-7].

Díky informacím získaným z vesmírných sond se simulace atmosféry Titanu a procesů v ní probíhajících stala žhavým tématem mnoha výzkumných skupin a během posledních deseti let byly publikovány stovky prací. Tak např. ve studiích Navarro-Gonzalez *et al.* a Ramirez [4-6] byl pro simulaci procesů v atmosféře Titanu použit dielektrický bariérový a korónový výboj za atmosférického tlaku ve směsi dusíku s metanem v různém poměru s příměsí argonu. Byla zde provedena analýza plynných produktů výboje pomocí hmotnostní a infračervené spektrometrie, jako dominantní produkt byl identifikován acetylen, dále pak několik uhlovodíkových a dusíkatých sloučenin. Doutnavý výboj za sníženého tlaku použil pro simulaci Raulin *et al.* [8], kde testoval směs 2 % metanu a 0,01 % CO v dusíku. Práce se soustředila na detekci amoniaku a etylenu, jakož i dalších produktů přítomných na Titanu. Konkrétně byly identifikovány C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_8 , C_4H_2 , C_6H_6 , HCN, HC_3N , CH_3CN a C_2N_2 . V další práci Plankensteiner *et al.* [7] použil pro simulaci dějů buzených blesky na Titanu jiskrový výboj, který generoval mezi hrotem vysokonapěťové elektrody a povrchem rovinné uzemněné elektrody. Tento experiment byl prováděn při snížené teplotě 240 K, která se blíží reálným podmínkám na Titanu.

Výsledky z experimentálních studií spolu s daty z vesmírných sond byly využity pro tvorbu teoretických modelů chemických reakcí dusíku s metanem a různých dalších příměsí. Ve studiích [3, 9-12] byly navrženy kinetické modely těchto procesů. Nezanedbatelnou součástí těchto simulací je studium heterogenních reakcí na stěnách a površích reaktoru, které někdy významně ovlivnily vlastnosti výboje a finální produkty generované výboji.

Mnohé vědecké studie zabývající se tímto tématem přinesly řadu poznatků o vzniku tholinů s různými optickými a chemickými vlastnostmi [13, 14]. Různé typy tholinů a jejich vlastnosti nastolily řadu dalších otázek souvisejících s experimentální metodologií [15], metodami použitými k určení jejich optických konstant [16] a potenciálním vlivem stěnových efektů laboratorních vzorků zkoumaných z pevných nánosů. Tyto otázky jsou stále diskutovány v mnoha publikacích [11, 14].

Předkládaná práce je zaměřená na simulaci atmosféry Titanu za atmosférického tlaku (10^5 Pa) v elektrickém výboji v konfiguraci Glide-Arc. Pro experimenty byl sestaven nerezový vysoko vakuový reaktor umožňující práci v bezkyslíkaté atmosféře. Reaktor je sestaven tak, že lze měnit elektrodový systém uvnitř reaktoru, a lze používat různé analytické metody. V experimentech byla použita plynná směs dusíku a metanu v různých poměrech a jako další příměs vodíku nebo oxidu uhličitého. Pro analýzu produktů chemických reakcí byly využity: *in situ* Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform InfraRed spectroscopy - FTIR), optická emisní spektrometrie (Optical Emission Spectroscopy - OES), *ex situ* plynová chromatografie v kombinaci s hmotnostním spektrometrem jako detektorem (Gas Chromatography-Mass Spectrometry - GC-MS) a také *in situ* hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry – PTR-MS). Cílem práce byla identifikace hlavních látek tvořících se během plazmochemického děje v reaktoru, a jejich porovnání s výsledky získanými ze sondy Cassini-Huygens i z dalších laboratorních experimentů. Výsledkem práce je interpretace naměřených dat, porovnání výsledků a navržení mechanismů možných chemických procesů vedoucích ke vzniku těchto látek v atmosféře Titanu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Atmosféra měsíce Titanu

Jak již bylo řečeno, měsíc Titan je bezesporu jedním z výjimečných těles blízkého vesmírného prostoru. Je druhý největším měsícem Sluneční soustavy a vůbec největší měsíc své mateřské planety Saturn, za prvním největším měsícem planety Jupiter, kterým je Ganymed.

2.1.1 Sonda Cassini s přistávacím modulem Huygens

První sondy, které se přiblížily k měsíci Titanu, byly americké sondy Voyager. Rozšířily tak dosavadní vědomosti, získané jen teleskopickým pozorováním z povrchu Země. Sondy byly vypuštěny na pouť Sluneční soustavou na podzim roku 1977. Voyager 1 proletěl kolem Titanu 12. listopadu 1980 ve vzdálenosti 6 490 km. Následoval průlet Voyageru 2, který Titan minul 26. srpna 1981 ve vzdálenosti 665 960 km. Voyagery nesly na palubě řadu přístrojů, které měly analyzovat jak složení atmosféry, tak prozkoumat povrch měsíce. Mezi základní přístroje patřil infračervený interferometr a spektrometr (The Infra-Red Imaging Spectrometer = IRIS), ultrafialový spektrometr (The ultraviolet spectrometer = UVS) a komplex přístrojů pro rádiová měření (Radio Science Subsystem = RSS). Vědci předpokládali, že vrstva mraků na Titanu nebude zcela souvislá, takže bude možno pozorovat alespoň nějaké detaily na jeho povrchu. Bohužel, vše co bylo vidět, byl neprostupný oblak, který nejevil téměř žádnou strukturu a vznášel se ve výšce 250 km nad povrchem. Jedinými detaily byly zřetelné oblačné závoje ve výškách kolem 350 km. Oranžová barva atmosféry viditelná z kosmu může být způsobena nějakými jinými složitými látkami zastoupenými v malých množstvích, nejspíše tholiny [17].

Další významný zlom v poznacích o atmosféře Titanu přinesly až informace získané z měření sondy Cassini s modulem Huygens. Ta byla vyslána do vesmíru ve spolupráci NASA/JPL/SSI roku 1997. Sonda putovala vesmírem řadu let, až několik měsíců v roce 2004 zůstala na oběžné dráze okolo planety Saturn. Klíčový okamžik mise nastal počátkem roku 2004, kdy sonda Cassini vyslala přistávací modul Huygens na samostatnou misi směrem k Titanu. Jak se přibližoval postupně k měsíci, procházel skrz jeho atmosféru a začala samotná analýza atmosféry pomocí řady důležitých měřících zařízení, kterými byla sonda vybavena [18]. Cílem mise bylo získat podrobnější informace o atmosféře Titanu: Určit přesnější složení organických látek a to ve vertikální tak i horizontální distribuci. Dále bylo cílem zaměřit se na nové molekuly a chemii jejich vzniku, složení aerosolů na povrchu měsíce a zda horní vrstvy atmosféry hrají nějakou roli v jejich tvorbě.

Přístrojové vybavení sondy Cassini (obr. 1):

- CAPS (Cassini plazma spectrometr): Určený ke studiu nabitých částic v Saturnově magnetosféře. I když to nebyl prvotní cíl, přístroj byl schopen detekce těžkých záporně nabitých iontů v ionosféře Titanu [19, 20].

- INMS (Ion a Neutral Mass Spectrometer): In-situ měření ionosféry Titanu, detekce různých plynných sloučenin (včetně možných prekurzorů aerosolů) a charakterizace chemických procesů ve vyšší atmosféře měsíce [21, 22].

- CIRS (Composite InfraRed Spectrometr): Charakteristické měření emisních IR spekter, která lze využít k analýze plynných sloučenin v nízké atmosféře Titanu do 400 km. Přístroj

umožňuje také detekci některých aerosolů s aktivními funkčními skupinami v IR oblasti [1, 23-25].

- VIMS (Visible and Infrared Mapping Spectrometr): IR spektrometr umožňující charakterizovat chemické složení povrchu a atmosféry i možný popis aerosolových částic [26, 27].

- UVIS (Ultraviolet Imaging Spectrograf): Jediný přístroj na sondě Cassini, který může vzorkovat atmosféru ve výškách 250 až 1200 km nad povrchem, poskytuje informace o složení jednotlivých vrstev atmosféry pomocí in-situ MS analýzy [28].

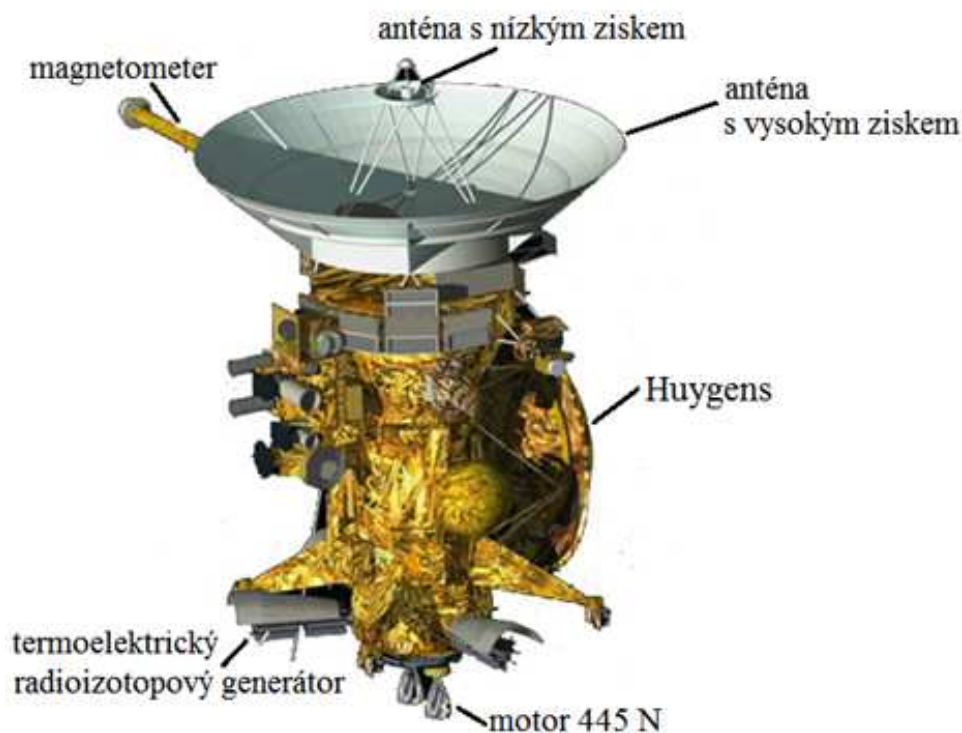
Přístrojové vybavení přistávacího modulu Huygens (obr. 1):

- ACP-GCMS (Aerosol Collector a Pyrolyser - plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem): Přístroj určený k pyrolýze a následné analýze buď samotným hmotnostním spektrometrem, nebo propojeným s plynovou chromatografií. Výsledky z tohoto měření jsou s ohledem na předkládanou práci velmi důležité, neboť podobný přístroj byl použit i v experimentální části této práce. Přestože, měl přístroj během měření několik problémů, podařilo se identifikovat některé hlavní sloučeniny, jako např. HCN a NH₃ [29, 30].

- DISR (Descent Imager Spectral Radiometr): Spektroskopické měření povrchu Titanu v oblasti viditelného i infračerveného spektra, poskytuje informace o nízké vrstvě atmosféry a morfologii aerosolů [31, 32].

- HASI (Huygens Atmosphere Structure Instrument): Přístroj pro měření fyzikálních vlastností atmosféry (tlak, teplota, elektrická vodivost,...) [33].

Díky výsledkům získaným analýzou dat z těchto přístrojů se Titan stal ideální laboratoří, ve které by bylo možné získat odpovědi na celou řadu otázek, souvisejících se vznikem života nejen na naší Zemi.



Obr. 1. Sonda Cassini s přistávacím modulem Huygens (umístěno vpravo v zadní části)[34].

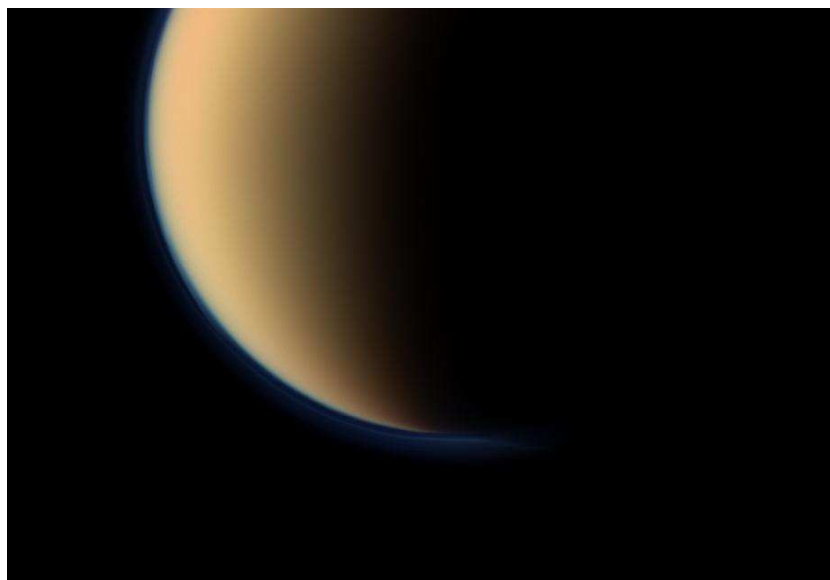
2.1.2 Charakteristika měsíce Titanu

Atmosféru Titanu tvoří převážně molekulární dusík (90-98 %) a metan (2-8 %) [2]. Jsou v ní obsaženy i organické látky (etan, butadiin, propin, ethin, propan) [28, 35], dusíkaté sloučeniny (kyanoacetylen, kyanovodík a dikyan) [30] a stopové množství kyslíku a vody. Tlak atmosféry na povrchu je 150 kPa a teplota okolo $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Srovnání charakteristických vlastností Země a Titanu je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1. Srovnání charakteristických vlastností Země a Titanu [36, 37].

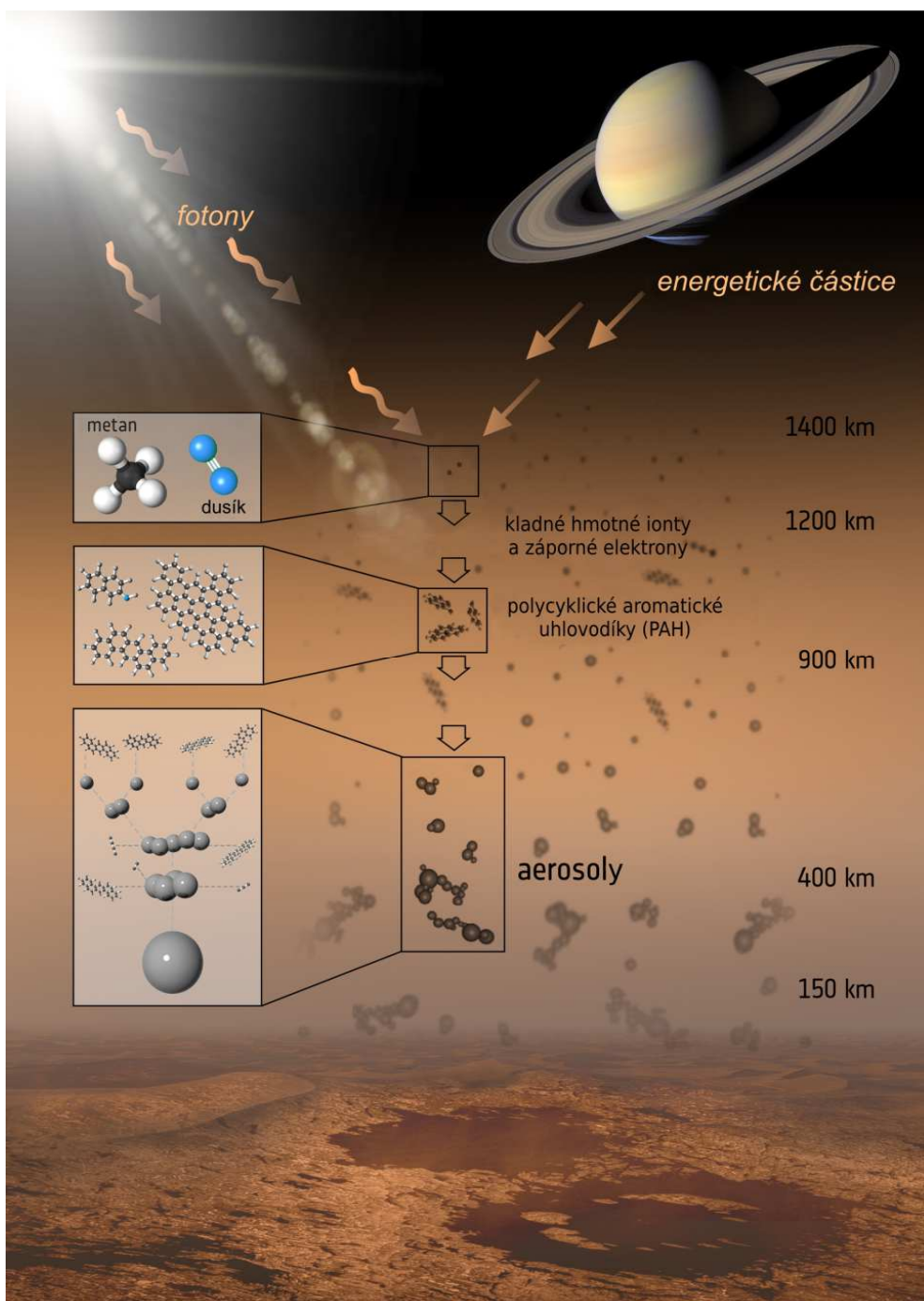
	Země	Titan
Hmotnost	$5,9 \cdot 10^{24}$ kg	$1,3 \cdot 10^{23}$ kg
Poloměr	6378 km	2575 km
Vzdálenost od Slunce	1 a.u.	9,5 a.u.
Střední teplota na povrchu	288 K	100 K
Tlak na povrchu	10^5 Pa	$1,5 \cdot 10^5$ Pa
Složení atmosféry při povrchu	N ₂ 78,1 %, O ₂ 20,9 %	N ₂ 98 %, CH ₄ 1,8 %

Atmosféra Titanu je zbarvena oranžovohnědou barvou, jak je vidět na obr. 2. Toto zabarvení způsobuje nepropustná aerosolová „mlha, oblak“ – jakýsi smog, který je v atmosféře obsažen ve velkém množství a rozléhá se po celém povrchu měsíce. Na samotný povrch měsíce proto nelze ve viditelném spektru dohlédnout.



Obr. 2. Snímek Titanu pořízený sondou Cassini na konci roku 2011. Modrá mlha je dobře patrná zejména v oblasti jižního pólu (dole) [38].

Tento oblak na povrchu Titanu tvoří převážně uhlovodíky, které dobře absorbují ultrafialové záření, a poté absorbovanou energii vyzařují v horních vrstvách atmosféry v infračervené oblasti. Jejich vznik není přesně známý, odhadované složení směsi organických látek je dusík s metanem v různém poměru. Složení této směsi přiblížila až data z měření sondy Cassini. Měřením bylo detekováno několik sloučenin patřících do skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) dále označovaných jako tholiny. Výsledky měření v horních vrstvách atmosféry prokázaly, že právě tholiny hrají primární roli ve vytváření vizuálně nepropustné aerosolové vrstvy, jak je uvedeno na obr. 3.



Obr. 3. Vznik polycyklických aromatických uhlovodíků v atmosféře Titanu [39].

Tholiny patří do skupiny heterocyklických polymerních uhlovodíků. Chemické složení a struktura těchto sloučenin zůstává nejasná stejně jako poměrové zastoupení C, N, H atomů v jejich struktuře. Vznikem tholinů se zabývá např. práce Cook [39]. V ionosféře dochází za pomoci UV záření ze Slunce a energetických částic ze Saturnovy magnetosféry ke štěpení molekul dusíku a metanu na ionty a radikály. Vzniklé reaktivní radikály spustí sérii chemických reakcí, při nichž se vážou organické molekuly a ionty do větších a větších uhlovodíků. Mnoho z nich bylo právě detekováno v atmosféře Titanu. Některé uhlovodíky obsahovaly také atomy dusíku. Podařilo se vytvořit modely, které nám objasňují, jak z jednoduchých molekul vznikají mnohem větší částice. Ty pak klesají hlouběji do atmosféry, shlukují se do větších celků a z těch se vytvářejí aerosoly, které jsou součástí „smogu“ ve spodních vrstvách atmosféry Titanu a tvoří tedy výše zmíněné tholiny. Částice aerosolu do sebe narážejí, koagulují a nakonec se z nich stane „déšť“ různých uhlovodíků, který na Titanu plní jezera a tvoří kanály [40]. Stejný proces probíhá na Zemi s koloběhem vody.

Titan nemá žádné magnetické pole a na své oběžné dráze se někdy dostane mimo Saturnovu magnetosféru, takže je jeho atmosféra vystavena přímým účinkům slunečního větru. V něm se některé molekuly horní vrstvy atmosféry ionizují a jsou odnášeny pryč. Byly objeveny záporné ionty, s hmotností 10 000-krát větší než je hmotnost vodíku. Předpokládá se, že ty padají níže a vytvářejí oranžový závoj zahalující povrch Titanu. Jejich složení je zatím neznámé, ale předpokládá se, že se jedná o typ tholinu, který může být základem tvorby složitějších molekul, například polycyklických aromatických uhlovodíků [5]. Výsledky získané sondou Cassini s modulem Huygens se stále zpracovávají a přinesou ještě mnoho dalších poznatků o Titanu, i proto byla mise sondy prodloužena až do roku 2017.

2.2 Experimentální práce zabývající se simulací atmosféry Titanu

2.2.1 Simulace atmosféry Titanu elektrickými výboji ve směsi N_2-CH_4

Na studium chemických reakcí dusíku s metanem je zaměřeno mnoho prací publikovaných převážně v průběhu posledních deseti let. Simulace atmosféry se začaly provádět nejen experimentálně v laboratořích, ale také pomocí modelových výpočtů. K navození obdobných podmínek jako na Titanu se využívá elektrických výbojů, které simulují blesky objevující se v nižších vrstvách jeho atmosféry. V laboratorních experimentech mohou být použity různé typy výbojů, jako jsou doutnavý, radiofrekvenční, mikrovlnný výboj, korónový a dielektrický bariérový výboj [3-7]. Analytickými metodami jsou pak studovány jak chemické procesy ve výbojích, tak i konverze neutrálního plynu na složitější látky. V plynné směsi N_2-CH_4 , která je nejčastěji v experimentech využita, hrají hlavní roli zejména následující typy chemických reakcí:

- reakce indukované elektronem
- reakce ion-molekula
- reakce s neutrálem, radikálem a metastabilní molekulou

Při elektrickém výboji probíhajícím ve směsi N_2-CH_4 dochází k disociaci molekul za vzniku radikálů metanu (CH_3 , CH_2 , CH), a atomů C, H, N. Tyto látky jsou pak prekurzory pro tvorbu dalších látek v řetězci chemických reakcí. V následující kapitole je podán souhrn možných chemických reakcí probíhajících v experimentech se směsí N_2-CH_4 .

2.2.2 Přehled chemických reakcí ve směsi N₂-CH₄

Legrand *et al.* [41] ve svých studiích použil dohasínající dusíkové plazma doutnavého výboje ve směsi N₂-CH₄ v poměru 98:2. Spolu s Diamy *et al.* [42] dospěl Ledgrand *et al.* [43] k několika možným kinetickým mechanismům. Uvádí zde jak klasickou disociaci metanu, tak i disociaci způsobenou atomem dusíku. Dále zde uvádějí reakce druhého a třetího řádu vedoucí ke vzniku uhlovodíků a jednoduchých dusíkatých látek. Celkem je v tab. 2 uvedeno 61 chemických reakcí probíhajících mezi 24 typy aktivních látek, které byly detailně analyzovány ve výboji.

Hlavní pozornost věnovali stupni rozkladu metanu a vzniku stabilních produktů společně s mnoha důležitými reakcemi pro tvoření dalších individuálních sloučenin. V této práci, která se zabývá kinetickým modelem, byly použity následující aktivní látky: elektrony, uhlovodíky (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), radikály (CH₃, CH₂, CH, C, C₂H₅, C₂H₃, C₂H), neutrály a excitované základní plyny H₂, H, N₂, N, N₂^{*}, N^{*}, stejně jako stabilní a nestabilní dusíkaté látky jako jsou HCN, CN, H₂CN. Pro tyto látky byly nalezeny a sestaveny reakce typu elektron-neutrál a mezi-neutrálové reakce, vedoucí ke vzniku nejružnějších látek detekovaných v atmosféře Titanu [43-45].

Tab. 2. Reakce ve směsi N₂-CH₄ [43, 46].

Disociace elektronovým nárazem

CH ₄ +e → CH ₃ +H+e	0,5 × k ₀₄ [46]
CH ₄ +e → CH ₂ +2H+e	0,3 × k ₀₄ [46]
CH ₄ +e → CH+3H+e	0,1 × k ₀₄ [46]
CH ₄ +e → C+4H+e	0,1 × k ₀₄ [46]
CH ₃ +e → CH ₂ +H+e	k ₀₃ [46]
CH ₂ +e → CH+H+e	k ₀₂ [46]
CH+e → C+H+e	k ₀₁ [46]

Disociační konstanty k₀₁, k₀₂, k₀₃ a k₀₄ uvedené v tab. 2 se vztahují k disociaci metanu nárazem elektronu a jsou závislé na elektronové teplotě T_e. Rychlostní konstanty všech uvedených reakcí závisí na teplotě plynu T_g [43].

Disociace molekulou a atomem dusíku v excitovaném stavu

CH ₄ +N ₂ [*] → CH ₃ +H+N ₂	1,5 × 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹
CH ₃ +N ₂ [*] → CH ₂ +H+N ₂	4,5 × 10 ⁻¹¹ cm ³ s ⁻¹
CH ₂ +N ₂ [*] → CH+H+N ₂	3,8 × 10 ⁻¹³ cm ³ s ⁻¹
CH+N ₂ [*] → C+H+N ₂	1,5 × 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹
C ₂ H ₆ +N [*] → C ₂ H ₅ +H+N ₂	3,6 × 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹
CH ₄ +N [*] → CH ₃ +NH	1,5 × 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹

Reakce druhého řádu pro uhlovodíky a radikály

CH ₄ +CH ₃ → C ₂ H ₅ +H ₂	1,7 × 10 ⁻¹¹ × exp(-11,500/T _g) cm ³ s ⁻¹
CH ₄ +CH ₂ → CH ₃ +CH ₃	7,1 × 10 ⁻¹² × exp(-5020/T _g) cm ³ s ⁻¹
CH ₄ +CH → C ₂ H ₄ +H	5,0 × 10 ⁻¹¹ × exp(200/T _g) cm ³ s ⁻¹
CH ₄ +C ₂ H ₃ → C ₂ H ₄ +CH ₃	2,4 × 10 ⁻²⁴ × T _g ^{4,0} × exp(-2754/T _g) cm ³ s ⁻¹

$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,0 \times 10^{-12} \times \exp(-250/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2,2 \times 10^{-20} \times T_g^{3,0} \times \exp(-4045/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4,0 \times 10^{-10} \times T_g^{-0,4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$7,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$1,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$4,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$6,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	$1,8 \times 10^{-10} \times \exp(-400/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$2,0 \times 10^{-11} \times \exp(-400/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$6,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}$	$3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	$2,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$1,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$8,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$8,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$3,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$2,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$2,5 \times 10^{-31} \times T_g^{6,0} \times \exp(-3043/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$6,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2,4 \times 10^{-15} \times T_g^{1,5} \times \exp(-3630/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$1,0 \times 10^{-10} \times \exp(-14000/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Reakce uhlovodíků s dusíkem

$\text{CH}_3 + \text{N} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{N} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH} + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{H}$	$2,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{CN} + \text{N} \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	$6,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CN} + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{N}_2$	$3,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$7,0 \times 10^{-13} \times (T_g/298)^{2,3} \times \exp(16/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Reakce třetího řádu

$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$6,0 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,8} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	$1,05 \times 10^{-7} \times T_g^{-7,27} \times \exp(-3632/T_g) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$1,5 \times 10^{-29} \times T_g^{-1,3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	$8,3 \times 10^{-34} \times \exp(500/T_g) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

Heterogenní rekombinace:

$\text{H} + \text{stěna} \rightarrow 0,5 \times \text{H}_2$	$9,2 \times 10^2 \times \exp(-4930/T_g) \times T_g^{0,5} \text{ s}^{-1}$
$\text{N} + \text{stěna} \rightarrow 0,5 \times \text{N}_2$	$2,5 \times \exp(-1680/T_g) \times T_g^{0,5} \text{ s}^{-1}$

Existují však i další chemické reakce rozkladu metanu, které zde nejsou uvedeny. Mohou záviset na specifických experimentálních podmínkách a mohou probíhat například těmito mechanismy:

- nárazem elektronu
- reakce s excitovanou molekulou dusíku
- reakce s excitovaným atomem dusíku

V plazmatu mají značný vliv reakce iniciované excitací molekulou dusíku. Disociace metanu při srážkách s excitovanými stavy jak atomárního tak i molekulárního dusíku je přibližně 10^5 -krát větší než přímá disociace indukovaná elektrony [41]. Dominantními látkami, které těmito reakcemi vznikají, jsou C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 a HCN . Jejich poměr je závislý na excitačních podmínkách dohasínajícího dusíkového výboje. Hodnoty použité v dalších výpočtech ve studii Legrand *et al.* [43] byly přibližně 22 % C_2H_2 , 18 % C_2H_6 , 14 % C_2H_4 , 4 % C_3H_8 , méně než 0,5 % C_4H_{10} a okolo 40 % HCN a další sloučeniny obsahující dusík.

Ve studiích Pintassilgo *et al.* a Loureiro *et al.* [12, 47, 48] byl sestaven kinetický model směsi dusíku s metanem. Pro výpočty byl použit elektrický doutnavý dusíkový výboj a dohasínající výboj za sníženého tlaku. Tyto kinetické modely zahrnují převážnou část reakcí probíhajících v plynné směsi N_2 - CH_4 , ne jenom reakce vztahované k rozkladu CH_4 , ale zabývají se také komplexním průběhem kinetických reakcí.

Podklady o kinetice reakcí a srážkových datech v dusíkovém výboji a dohasínajícím výboji jsou použity z dřívějších prací v [49-52]. V tabulkách 3-6 jsou uvedeny reakce pro CH_4 i směs N_2 - CH_4 , kterými se tyto práce zabývají.

Tab. 3 uvádí chemické reakce rozkladu a vzniku nejvýznamnějších částic zahrnutých v tomto kinetickém modelu, jako jsou CH_3 , CH_2 , H_2 , H , HCN , H_2CN , $\text{CN}(X^2 \Sigma^+)$, NH , C a $\text{CN}(B^2 \Sigma^+)$. V této tabulce je uvedeno 35 reakcí vedoucích ke vzniku různých druhů uhlovodíků tvořených z disociace metanu zejména pak C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_2 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_7 a C_3H_8 . V tab. 3 můžeme také vidět tři možnosti vzniku CN radikálu ve stavu $\text{CN}(B)$, který je jedním z prekurzorů vzniku HCN . Jedna tří tělesová reakce $\text{C} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(B) + \text{N}_2$ a dvě dvou tělesové reakce: $\text{N}_2(X, \nu > 12) + \text{CN}(X) \rightarrow \text{N}_2(X, \nu - 12) + \text{CN}(B)$ a $\text{N}_2(A) + \text{CN}(X) \rightarrow \text{N}_2(X, \nu = 0) + \text{CN}(B)$. Hodnoty některých rychlostních konstant jsou opět závislé na teplotě plynu T_g [12].

Tab. 3. Kinetika chemických reakcí částic CH₃, CH₂, H₂, H, N, N₂, HCN, H₂CN, CN(X), NH, C a CN(B), kde (M) = N₂ nebo jiná neutrální těžká částice [12, 48, 53].

$N + CH_3 \rightarrow HCN + H_2$	$k = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + CH_3 \rightarrow H_2CN + H$	$k = 6,2 \times 10^{-11} + 2,2 \times 10^{-9} \exp(-1250/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + CH_2 \rightarrow HCN + H$	$k = 5 \times 10^{-11} \exp(-250/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + CH_2 \rightarrow CN(X) + H_2$	$k = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + CH_2 \rightarrow CN(X) + H + H$	$k = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + H_2CN \rightarrow HCN + NH$	$k = 6,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + NH \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + H$	$k = 8,6 \times 10^{-12} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + CH_4 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + CH_3 + H$	$k = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + CH_4 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + CH_2 + H_2$	$k = 1,35 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + CH_3 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + CH_2 + H$	$k = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + H_2 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + H + H$	$k = 2,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + HCN \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + CN(X) + H$	$k = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a') + H_2 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + H + H$	$k = 2,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$	$k = 2,14 \times 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + CN(X) \rightarrow CH_3 + HCN$	$k = 1 \times 10^{-11} \exp(-857/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + CH_2 \rightarrow CH_3 + H$	$k = 3,34 \times 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + CN(X) \rightarrow HCN + H$	$k = 4,98 \times 10^{-19} \times T_g^{2,45} \exp(-1118/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$	$k = 2,2 \times 10^{-20} \times T_g^3 \exp(-4045/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + CH_3 + N_2 \rightarrow CH_4 + N_2$	$k = 6 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,8} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	$k = 1,5 \times 10^{-29} \times T_g^{-1,3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$H + HCN + (M) \rightarrow H_2CN + (M)$	$k_0 = 6,4 \times 10^{-25} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 9,2 \times 10^{-12} \exp(-1200/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + H_2CN \rightarrow HCN + H_2$	$k = 2,9 \times 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + NH \rightarrow N + H_2$	$k = 1,7 \times 10^{-12} \times T_g^{0,68} \exp(-950/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$NH + NH + (M) \rightarrow H_2 + N_2(X, \nu = 0) + (M)$	$k = 1 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$HCN + (M) \rightarrow CN(X) + H + (M)$	$k = 5,93 \times 10^2 \times T_g^{-2,6} \exp(-62845/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N + CN(X) \rightarrow C + N_2(X, \nu = 0)$	$k = 6,64 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2 + CN(X) \rightarrow N_2 + C + N$	$k = 4,15 \times 10^{-10} \exp(-70538,5/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(a') + CH_4 \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + C + H_2 + H_2$	$k = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C + N_2(X, \nu = 0) \rightarrow CN(X) + N$	$k = 1,04 \times 10^{-10} \exp(-23000/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C + N + N_2 \rightarrow CN(B) + N_2$	$k = 9,4 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
$N_2(X, \nu > 12) + CN(X) \rightarrow N_2(X, \nu - 12) + CN(B)$	$k = 1,66 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + CN(X) \rightarrow N_2(X, \nu = 0) + CN(B)$	$k = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CN(B) \rightarrow CN(X) + h\nu$	$\nu = 1,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$N_2 + CN(B) \rightarrow N_2 + CN(X)$	$k = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + CN(B) \rightarrow CH_4 + CN(X)$	$k = 1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tab. 4 uvádí možné chemické reakce vedoucí ke vzniku různých vyšších uhlovodíků, jako jsou C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_2 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_7 a C_3H_8 . V této tabulce je uvedeno celkem 33 chemických reakcí, které souvisejí s metanovými radikály. Převážná část reagujících částic je přímo závislá na disociaci metanu a na hodnotě rychlostní konstanty, která u některých uvedených reakcí opět známá i v závislosti na teplotě neutrálního plynu T_g [48].

Tab. 4. Kinetika chemických reakcí pro vyšší uhlovodíky C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_2 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_7 a C_3H_8 , kde (M) = N_2 nebo jiná neutrální těžká částice [53, 54].

$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$k = 9,98 \times T_g \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4$	$k = 1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_2 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	$k = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	$k = 1,3 \times 10^{-9} \exp(-13275/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$k = 4 \times 10^{-10} \times T_g^{-0,4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_5 + H_2$	$k = 1,7 \times 10^{-11} \exp(-11500/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	$k = 6,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	$k = 3,3 \times 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	$k = 2,5 \times 10^{-31} \times T_g^6 \exp(-3730/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$	$k = 3,2 \times T_g^{0,5} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$k = 1,7 \times T_g^{0,5} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_4 + (M) \rightarrow C_2H_5 + (M)$	$k_0 = 2,15 \times 10^{-29} \exp(-349/T_g) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 4,39 \times 10^{-11} \exp(-1087/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + CH_3$	$k = 7,95 \times 10^{-11} \exp(-127/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$	$k = 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$	$k = 2,4 \times 10^{-15} \times T_g^{1,5} \exp(-3730/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	$k = 5,0 \times T_g^{2,63} \exp(-4298/T_g) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	$k = 9 \times T_g^{0,5} \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_2H_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_6$	$k = 1,86 \times T_g^{0,5} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$k = 1,2 \times 10^{-11} \exp(-540/T_g) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CN(X) + C_2H_6 \rightarrow HCN + C_2H_5$	$k = 1,8 \times 10^{-11} \times T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2$	$k = 5,95 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_3H_2 \rightarrow C_3H_3$	$k = 7,21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_3H_3 \rightarrow C_3H_4$	$k = 7,21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_3H_4 \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	$k = 7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + C_3H_4 \rightarrow N_2(X, v=0) + CH_2 + C_2H_2$	$k = 2,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$	$k = 4,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8$	$k = 4,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (T_g = 304 \text{ K})$
$CN(X) + C_3H_8 \rightarrow HCN + C_3H_7$	$k = 6,76 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (T_g = 400 \text{ K})$
$H_2 + C_3H_7 \rightarrow H + C_3H_8$	$k = 7,45 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} (T_g = 400 \text{ K})$
$C_2H_3 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_2 + C_3H_8$	$k = 2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

$C_2H_3 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	$k = 2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	$k = 2,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_3H_6 + (M) \rightarrow C_3H_7 + (M)$	$k_0 = 1,5 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 3,7 \times \exp(-1040/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tab. 5 uvádí celkem 24 chemických reakcí pro různé uhlovodíky, nitrily a další molekuly, které byly zahrnuty ve výše zmíněném modelu (C_2 , C_2H , C_2N_2 , HC_2N_2 , HC_3N , C_3N , H_2C_3N , C_4H , C_4H_2 a C_4H_3) [12, 48, 53]. V tomto modelu je kladen zvláštní důraz na sledování N a C atomů a jejich možných interakcí, vzhledem k jejich největšímu zastoupení v atmosféře měsíce Titanu.

Tab. 5. Kinetika chemických reakcí uhlovodíků, nitrilů a dalších těžkých částic C_2 , C_2H , C_2N_2 , HC_2N_2 , HC_3N , C_3N , H_2C_3N , C_4H , C_4H_2 a C_4H_3 , kde $(M) = N_2$ [12, 48, 53].

$C + C + (M) \rightarrow C_2 + (M)$	$k_0 = 4,97 \times T_g^{-1,6} \times 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 2,16 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_2 \rightarrow C_2H_2$	$k = 1,77 \times \exp(-1470/T_g) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_2 \rightarrow C_2H + H$	$k = 1,77 \times \exp(-1469/T_g) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + C_2 \rightarrow C_2H + CH_3$	$k = 5,5 \times \exp(-297/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + H$	$k = 2,5 \times \exp(-1560/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_3H_8 + C_2H \rightarrow C_3H_7 + C_2H_2$	$k = 2,12 \times T_g^{0,5} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CN(X) + HCN \rightarrow C_2N_2 + H$	$k = 1,5 \times T_g^{0,5} \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_2(A) + C_2N_2 \rightarrow N_2(X, v=0) + CN(X) + CN(X)$	$k = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_2N_2 + (M) \rightarrow HC_2N_2 + (M)$	$k_\infty = 6,4 \times T_g^{-2} \times \exp(-1200/T_g) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 1,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + HC_2N_2 \rightarrow HCN + HCN$	$k = 1,7 \times \exp(-110/T_g) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CN(X) + C_2H_2 \rightarrow HC_3N + H$	$k = 3,49 \times \exp(571/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$HCN + C_2H \rightarrow HC_3N + H$	$k = 5,26 \times \exp(-770/T_g) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$HC_3N + (M) \rightarrow C_3N + H + (M)$	$k = 1,0 \times (T_g/300) \times \exp(-48600/T_g) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_3N \rightarrow HC_3N + H$	$k = 1,2 \times \exp(-998/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + C_3N \rightarrow HC_3N + CH_3$	$k = 1,2 \times \exp(-491/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_3H_8 + C_3N \rightarrow HC_3N + C_3H_7$	$k = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + HC_3N + (M) \rightarrow H_2C_3N + (M)$	$k_\infty = 6,4 \times T_g^{-2} \times \exp(-1200/T_g) \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
	$k_\infty = 9,2 \times \exp(-1200/T_g) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + H_2C_3N \rightarrow C_2H_2 + HCN$	$k = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_2H_2 + C_2H \rightarrow C_4H_2 + H$	$k = 3,02 \times \exp(-235/T_g) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_2 + C_4H_2 \rightarrow C_4H + CH_3$	$k = 2,16 \times \exp(-2165/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2 + C_4H \rightarrow C_4H_2 + H$	$k = 1,9 \times \exp(-1443/T_g) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$CH_4 + C_4H \rightarrow C_4H_2 + CH_3$	$k = 1,0 \times \exp(-250/T_g) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_4H_2 \rightarrow C_4H_3$	$k = 1,39 \times \exp(-1184/T_g) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H + C_4H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$k = 3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Do reakcí uvedených v tomto modelu lze zahrnout i ty, kterých se účastní stěny reaktoru. Na stěnách reaktoru může také za nízkých teplot docházet ke vzniku $(\text{CN})_x$. Za jejich účasti na kinetice průběhu chemických reakcí může docházet ke ztrátám na stěnách u H, CH_3 a CH_2 , rozkladu HCN a H_2CN , a také může probíhat zhášecí reakce elektronových stavů dusíku N_2 (A , B , a' , a), a to i za pomoci CH_4 , H_2 a H. Některé další chemické reakce vztahující se ke ztrátám na stěnách reaktoru jsou uvedeny v tab. 6. Použité hodnoty atomárních koncentrací a emisí byly v těchto chemických reakcích použity také ze studie Jaoul *et al.* [55].

Tab. 6. Ztráty H, CH_3 a CH_2 na stěnách, depozice HCN a H_2CN , zhášení stavů N_2 (A , B , a' , a) ve srážkách s CH_4 , H_2 a H. η udává relativní podíl disociovaného vodíku oproti celkovému zastoupení vodíku [12, 47, 48].

Ztráty na stěnách a depozice

$\text{H} + \text{stěna} \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	$\gamma_{\text{H}} = 5 \times 10^{-3}$, ve výboji
$\gamma_{\text{H}} = 1 \times 10^{-4}$, po výboji	$\gamma_{\text{H}} = 1 \times 10^{-4}$, po výboji
$\text{CH}_3 + \text{stěna} \rightarrow \text{CH}_4 - \eta\text{H} - 0,5(1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_3} = 0,003$
$\text{CH}_2 + \text{stěna} \rightarrow \text{CH}_4 - 2\eta\text{H} - (1 - \eta)\text{H}_2$	$\gamma_{\text{CH}_2} = 0,026$
$\text{HCN (dep.)} \rightarrow \text{CH}_4 + 0,5\text{N}_2 (X, \nu = 0) - 3\eta\text{H} - 1,5(1 - \eta)\text{H}_2$	
$\text{H}_2\text{CN (dep.)} \rightarrow \text{CH}_4 + 0,5 \text{N}_2 (X, \nu = 0) - 2\eta\text{H} - (1 - \eta)\text{H}_2$	

Zhášení metastabilních excitovaných stavů dusíku

$\text{CH}_4 + \text{N}_2 (A) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 3,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{N}_2 (B) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2 (A)$	$k = 0,95 \times 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{N}_2 (B) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 0,05 \times 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{N}_2 (a') \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 3,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{CH}_4 + \text{N}_2 (a) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 5,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2 + \text{N}_2 (B) \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2 (A)$	$k = 2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H} + \text{N}_2 (A) \rightarrow \text{H} + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 2,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H} + \text{N}_2 (a') \rightarrow \text{H} + \text{N}_2 (X, \nu = 0)$	$k = 2,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

V těchto studiích se opět potvrdilo, že CH_4 se primárně rozkládá na CH_3 a CH_2 ve srážkách s $\text{N}_2(A)$. Stabilní molekula HCN se v tomto modelu tvoří přes meziprodukt. Z reakce molekul HCN a CH_2 vzniká $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ a nakonec jsou produkovány C atomy srážkami $\text{CN}(X)$ s N atomy. Předpokládané koncentrace jsou porovnány s experimentálním stanovením N a C atomů a stavů $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ a $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$, které byly získány spektroskopickými měřeními.

2.2.3 Studium iont-molekulárních reakcí

Výsledky prezentované v předchozí kapitole zahrnují zejména reakce mezi neutrály, radikály a metastabily. Dalším v pořadí je komplex plazmochemických reakcí probíhajících ve směsi $\text{N}_2\text{-CH}_4$, který analyzuje reakce mezi iontem a molekulou. Výsledky studia iont-molekulárních reakcí N^+ , N_2^+ a HCN^+ s metanem (CH_4), acetylenem (C_2H_2), a etylenem (C_2H_4) publikoval Anicich *et al.* [56]. Studie byly provedeny za použití Flowing Afterglow-Selected Ion Flow Tube (FA-SIFT). Reakce studované v této práci jsou důležité pro porozumění chemii iontů v atmosféře Titanu. N^+ a N_2^+ jsou primární ionty, které se tvoří fotoionizací a elektronovým nárazem. Tyto ionty se podílí na chemii v ionosféře Titanu. Je

důležité vědět, jak tyto ionty principiálně reagují s neutrálními látkami v nižších vrstvách atmosféry Titanu jako například CH₄, C₂H₂ a C₂H₄. V předchozích studiích bylo nalezeno několik rozdílných produktů vznikajících reakcí směsi N₂-CH₄. Jedním z nich byl iont HCN⁺. Provedené laboratorní experimenty potvrdily důležitou roli tohoto iontu [56]. Přehled chemických reakcí iontů s molekulami je uveden v tab. 7 a tab. 8.

Tab. 7. Souhrn iont-molekulárních reakcí [56].

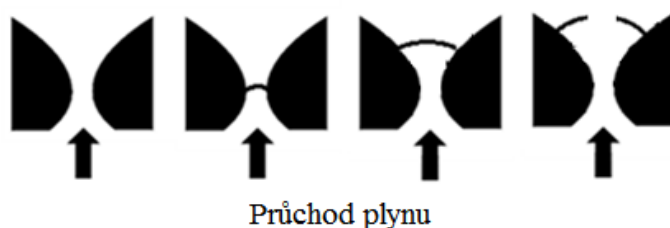
Iontový reaktant	Neutrální reaktant	Iontový produkt	Neutrální produkt	Pravděp. kanálu reakce (%)	Reakční koeficient (cm ³ s ⁻¹)
N ⁺	CH ₄	CH ₃ ⁺	NH	0,38	1,10 × 10 ⁻⁹
		CH ₄ ⁺	N	0,03	
		HCN ⁺	H ₂ + H	0,15	
		HCNH ⁺	H ₂	0,44	
N ⁺	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	N	0,65	1,30 × 10 ⁻⁹
		HCNH ⁺	CH ₂	0,07	
		CNC ⁺	H ₂	0,06	
		CHNC ⁺	H	0,22	
N ⁺	C ₂ H ⁺	C ₂ H ₄	NH ₂	0,13	1,10 × 10 ⁻⁹
		C ₂ H ₃ ⁺	NH	0,44	
		C ₂ H ₄ ⁺	N	0,30	
		CHNC ⁺	H ₂ + H	0,04	
		CH ₂ NC ⁺	H ₂	0,10	
N ₂ ⁺	CH ₄	CH ₂ ⁺	NH ₂	0,12	1,00 × 10 ⁻⁹
		CH ₂ ⁺	NH	0,88	
N ₂ ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H ₂	N ₂	1,00	5,50 × 10 ⁻¹⁰
N ₂ ⁺	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂ ⁺	N ₂ + H ₂	0,36	7,10 × 10 ⁻¹⁰
		C ₂ +H ₃ ⁺	N ₂ + H	0,64	
HCN ⁺	CH ₄	HCNH ⁺	CH ₃	0,90	8,80 × 10 ⁻¹⁰
		CH ₃ ⁺	HCN + H	0,02	
HCN ⁺	CH ₄	CH ₄ ⁺	HCN	0,04	
		HCCNH ⁺	H ₂ + H	0,01	
		CH ₃ CNH ⁺	H	0,03	
HCN ⁺	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	HCN	0,19	1,20 × 10 ⁻⁹
		C ₂ H ₃ ⁺	CN	0,01	
		C ₃ N ⁺	H ₂ + H	0,06	
		HC ₃ N ⁺	H	0,09	
		HC ₃ NH ⁺	H ₂	0,66	
HCN	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂ ⁺	HCN	0,73	1,30 × 10 ⁻⁹
		C ₂ H ₅ ⁺	CN	0,13	
		HC ₃ NH ⁺	H ₂ + H	0,01	
		H ₄ C ₃ N ⁺	H	0,13	

Tab. 8. Přehled mechanismů sekundárních reakcí iont-molekula [56].

Iontový reaktant	Neutrální reaktant	Iontový produkt	Neutrální produkt	Poměr větvení	Reakční koeficient (cm^3s^{-1})
CH_2^+	CH_4	C_2H_4^+	H_2	0,70	$1,20 \times 10^{-9}$
		C_2H_5^+	H	0,30	
CH_3^+	CH_4	C_2H_5^+	H_2	1,00	$1,10 \times 10^{-9}$
CH_4^+	CH_4	CH_5^+	CH_3	1,00	$1,14 \times 10^{-9}$
C_2H_2^+	C_2H_2	C_4H_2^+	H_2	0,43	$1,20 \times 10^{-9}$
		C_4H_3^+	H	0,49	
C_2H_2^+	C_2H_4	C_2H_4^+	C_2H_2	0,30	$1,38 \times 10^{-9}$
		C_3H_3^+	CH_3	0,48	
		C_4H_5^+	H	0,23	
C_2H_3^+	C_2H_4	C_2H_5^+	C_2H_2	1,00	$8,90 \times 10^{-10}$
C_2H_4^+	C_2H_4	C_3H_5^+	CH_3	0,91	$7,90 \times 10^{-10}$
		C_4H_7^+	H	0,09	
C_2H_5^+	C_2H_4	C_3H_5^+	CH_4	0,50	$5,80 \times 10^{-10}$
		C_4H_9^+		0,50	
H_2O^+	CH_4	H_3O^+	CH_3	1,00	$1,12 \times 10^{-9}$
H_2O^+	C_2H_2	C_2H_2^+	H_2O	1,00	$1,90 \times 10^{-9}$
H_2O^+	C_2H_4	C_2H_4^+	H_2	1,00	$1,50 \times 10^{-9}$
HCNH^+	CH_4				Nereaguje
HCNH^+	C_2H_2				
HCNH^+	C_2H_4				
CNC^+	C_2H_2				
CHNC^+	C_2H_2				
CHNC^+	C_2H_4				
CH_2NC^+	C_2H_4				

2.3 Klouzavý obloukový výboj

Klouzavý obloukový výboj (Gliding Arc Discharge-GAD) při atmosférickém tlaku je jednoduchým a finančně nenáročným způsobem generace netermálního plazmatu. Proto tento typ výboje nabízí celou řadu možností průmyslového využití, zejména pro svou vysokou energetickou účinnost, specifickou produktivitu a vysokou selektivitu reakcí [57, 58]. Ionizační procesy indukované elektrickým polem dávají vysokou teplotu elektronů (≥ 12000 K) a díky tomu i vysokou koncentraci excitovaných iontů. Během vývoje plazmového vlákna dochází k vzrůstu teploty plynu až k 3000 K [57, 59, 60]. Pro tuto relativně nízkou hodnotu teploty neutrálního plynu je GlidArc považován za Cold-discharge, nebo-li chladný výboj. Pro výše zmíněné vlastnosti jsme v experimentální části zvolili právě tento typ výboje.



Obr. 4. Vznik a vývoj klouzavého obloukového výboje [61].

Konstrukce elektrod u těchto systémů je tvořena párem, případně několika páry elektrod ve tvaru oblouku divergujících po proudu pracovního plynu (viz obr. 4). Po přiložení pracovního napětí (až 5000 V) dochází v místě nejmenší vzdálenosti mezi elektrodami k průrazu a plazmový (proudový) kanál je unášen ve směru proudícího plynu, popřípadě i samovolně termálně po hranách elektrod. Výboj klouže po elektrodách, až dojde k přetržení plazmového vlákna. Tím se přeruší elektrický obvod a následně se zvýší napětí na elektrodách. Poté se výboj opětovně zapálí v nejužším místě a cyklus se opakuje. Rychlost proudícího plynu pro efektivní výboj je v oblasti $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a více. Klouzavý obloukový výboj prochází dynamickým vývojem, nejprve oblastí rovnovážného a pak nerovnovážného plazmatu. V tomto případě mluvíme o přechodném GlidArcu. Až 80 % celkové energie je v plazmatu v nerovnovážném stavu, proto lze GlidArc považovat za nerovnovážný výboj za atmosférického tlaku [62]. Klouzavý výboj může být z hlediska svého vývoje rozdělen do tří částí, jak je ukázáno na obr. 5.



Obr. 5. Fáze klouzavého obloukového výboje: A – oblast elektrického průrazu, B – oblast rovnovážného plazmatu, C – oblast nerovnovážného plazmatu.

2.3.1 Oblast elektrického průrazu

Oblast elektrického průrazu (oblast A na obr. 5) je fáze zapálení výboje s rychlým poklesem napětí na elektrodách, zatímco roste proud výbojem s následným zvýšením teploty plynu. Vysokonapěťový generátor poskytuje silné elektrické pole nutné pro zapálení výboje mezi elektrodami v místě jejich nejmenší vzdálenosti. Pro vzdálenost elektrod 1 mm činí v suchém vzduchu za atmosférického tlaku průrazné napětí přibližně 2,5 kV. Tento údaj platí pro rovinné elektrody, v případě hrotů je toto napětí podstatně nižší, neboť v jejich okolí dochází k růstu intenzity elektrického pole [63]. Charakteristický čas vzniku oblouku τ_i lze definovat pomocí následující rovnice pro koncentraci elektronů [64, 65]:

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e n_o = \frac{n_e}{\tau_i}, \quad (1)$$

kde k_i je ionizační konstanta, n_e koncentrace elektronu a n_o značí koncentraci plynu. Při velikosti elektrického proudu 1 A je hodnota charakteristického času τ_i přibližně 1 μ s.

2.3.2 Oblast rovnovážného plazmatu

Oblast rovnovážného plazmatu (oblast B na obr. 5) je oblast vysoké teploty elektronů i neutrálního plynu. Po ustálení plazmového kanálu následuje rovnovážná fáze. Teplota neutrálního plynu činí až 10 000 K a je srovnatelná s elektronovou teplotou [60]. Tato teplota je ovšem závislá na množství energie a protékajícím proudu. Doba trvání rovnovážné fáze je funkcí velikosti proudu podle vztahu [60, 64, 66]:

$$J(T) = \left(\frac{V_o}{R} \right) (1 - e^{-t/\tau_L}), \quad (2)$$

kde $J(T)$ je elektrický proud, V_o napětí a τ_L je doba trvání rovnovážné fáze (cca 1 ms). Vodivost plazmatu v nerovnovážné fázi jako funkci teploty můžeme pro vyšší teploty popsat rovnicí:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp\left(\frac{-E_\infty}{2kT}\right), \quad (3)$$

kde σ_o je pro danou teplotu výboje konstanta a E_∞ je efektivní ionizační potenciál [66]. Výsledným vztahem pro rozptýlený (specifický) výkon na jednotku délky plazmového vlákna pak lze zapsat jako [66]:

$$W = 16\pi\lambda(T_o) \left(\frac{kT_o}{E_\infty} \right) T_o, \quad (4)$$

kde T_o je teplota v ose výboje a λ je tepelná vodivost. Zanedbáme-li hodnotu vlastní indukce, lze pro obvod zahrnující plazmatický kanál napsat:

$$V_o = RJ + Wl, \quad (5)$$

kde V_o , R a J jsou napětí zdroje, odpor a proud a l je délka plazmového vlákna. Proud plazmatickým obloukem definujeme pomocí Ohmova zákona jako závislost na měnící se délce oblouku:

$$J = \frac{\left(V_o \pm (V_o^2 - 4WlR)^{1/2} \right)}{2R}. \quad (6)$$

2.3.3 Oblast nerovnovážného plazmatu

Oblast nerovnovážného plazmatu (oblast C na obr. 5) je oblast termodynamické nerovnováhy. Elektronová teplota je řádově vyšší než teplota neutrálního plynu. Následuje zhášení a nová průrazová fáze, tedy výboj se znovu objevuje v oblasti A. Nerovnovážná oblast výboje začíná v momentě, kdy délka oblouku dosáhne kritické délky l_{crit} [64]

$$l_{crit} = \frac{V_0^2}{4WR}, \quad (7)$$

kde W je rozptýlená energie na jednotku délky oblouku a R je průměr oblouku. Tato hodnota je podle studie Fridman *et al.* [66] přibližně 1/3 maximální délky oblouku

$$l_{max}/l_{crit} \approx \frac{1}{3}, \quad (8)$$

Dalšími kritickými hodnotami, které je třeba definovat, jsou zejména kritická velikost proudu

$$J_{crit} = \frac{V}{2R}, \quad (9)$$

což je polovina hodnoty iniciačního proudu, dále také kritické hodnoty napětí, elektrického pole a výkonu

$$V_{crit} = \frac{V_0}{2}, \quad (10)$$

$$E_{crit} = \frac{W}{J_{crit}}, \quad (11)$$

$$W_{crit} = \frac{V_0^2}{4R}. \quad (12)$$

Pokud délka plazmového oblouku překročí kritickou hodnotu, tepelné ztráty se zvyšují. Pokud nedodáme do systému dostatek energie, není možno udržet termodynamickou rovnováhu. Pro tento fenomén se používá termín FENETRe [64]. V důsledku nestability systému, zapříčiněnému pomalým nárůstem energie, dojde k růstu teploty elektronů [64, 66]

$$T_e = T_0 (1 + E^2 E_i^2), \quad (13)$$

kde E_i odpovídá přechodu od termální k elektronové ionizaci částic. Výsledkem všech těchto procesů odehrávajících se v plazmatu je zvýšení hustoty elektronů a nárůst vodivosti, který pak charakterizuje přechodnou oblast klouzavého výboje [66]

$$E = \frac{2WR}{\left(V_0 + (V_0^2 - 4WlR)^{1/2}\right)}. \quad (14)$$

V důsledku všech těchto jevů pak dochází k prudkému ochlazení plazmatu až na teplotu v rozmezí 1000-3000 K, přičemž teplota elektronů stále dosahuje hodnot okolo 15000-20000 K a vibrační teplota se pohybuje v intervalu 3000-5000 K [62]. Plazma je tedy nerovnovážné.

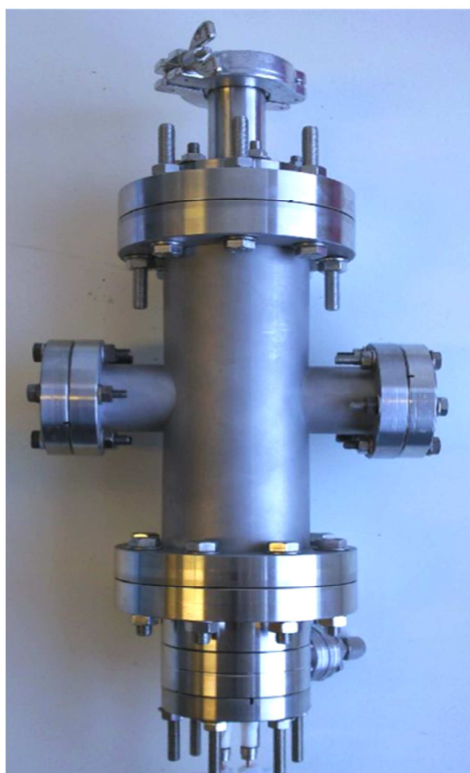
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro simulaci atmosféry měsíce Titanu byl zkonstruován speciální nerezový vysoko vakuový reaktor znázorněný na obr. 6, který umožňuje práci v bezkyslíkové atmosféře. Reaktor je multifunkční, lze ho použít pro více typů elektrických výbojů, jako například dielektrický bariérový výboj, korónový výboj nebo klouzavý obloukový výboj, záleží pouze na tvaru a rozmístění elektrod v reaktoru.

Všechna měření byla provedena v elektrodovém uspořádání pro klouzavý obloukový výboj (GAD) s využitím několika analytických technik. Experimenty v reaktoru byly provedeny ve stejné elektrodové konfiguraci na dvou různých pracovištích, aby bylo možné použít odlišné analytické a diagnostické techniky, kterými pracoviště disponují.

První sada experimentů probíhala na domácí Fakultě chemické VUT v Brně, zde byla provedena optická emisní spektrometrie (Optical Emission Spectroscopy - OES) využitá k diagnostice plazmatu a *in situ* hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry - PTR-MS), jako analytická metoda použitá pro identifikaci složení plyných látek produktů výboje.

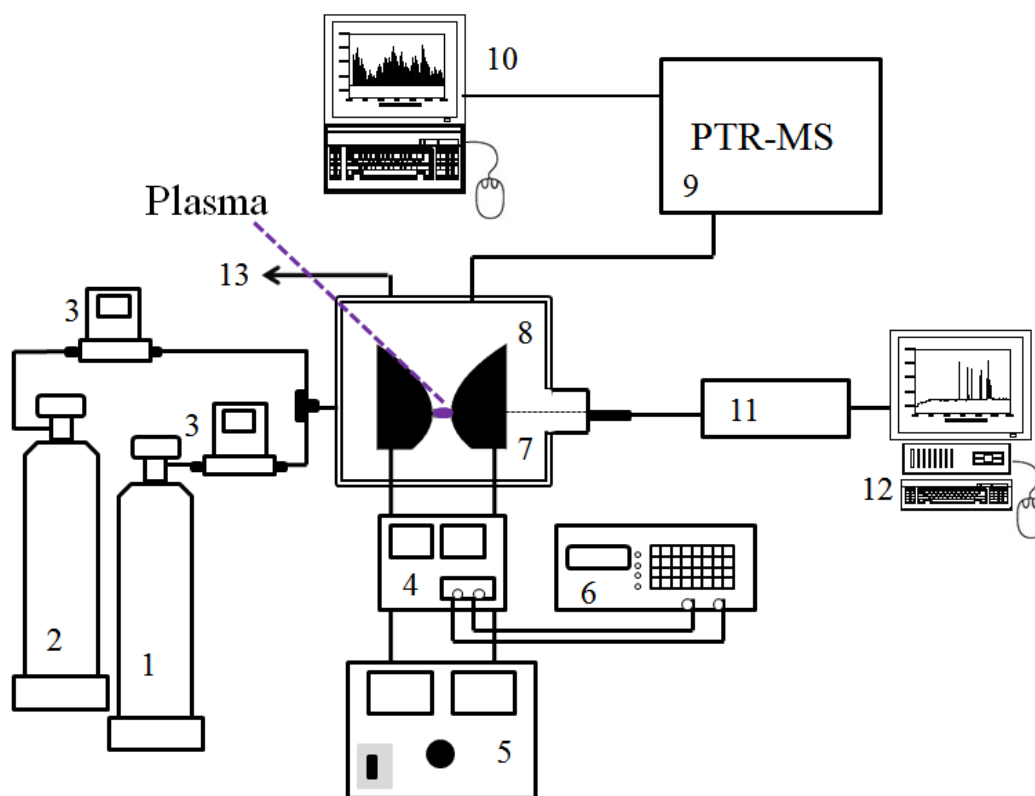
Druhá sada experimentů probíhala na Department of Physical Sciences, The Open University v Milton Keynes v Anglii během několika stáží v rámci programu COST - Actions CMST 0601 a CMST 0805, a EURO Planet TNA2 a také v rámci Institucionálních rozvojových programů MŠMT ČR. Na tomto pracovišti byla využita pro identifikaci plyných produktů výboje *in-situ* infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (Fourier Transform InfraRed - FTIR spectrometry) a *ex situ* plynová chromatografie propojená s detekcí hmotnostním spektrometrem (Gas Chromatography-Mass spectrometry - GC-MS).



Obr. 6. Speciální nerezový vysoko vakuový reaktor použitý pro vlastní experimenty.

3.1 Uspořádání experimentální aparatury - první sada experimentů

Schéma aparatury použité v experimentech na Fakultě chemické je znázorněno na obr. 7. Jako analytické techniky zde byly použity optický emisní spektrometr k charakterizaci vlastností plazmatu a hmotnostní spektrometr s protonovou ionizací na detekci plyných produktů výboje.



Obr. 7. Schéma aparatury I: 1 – zásobní láhev dusíku, 2 – zásobní láhev metanu, 3 – MKS regulátory hmotnostních průtoků, 4 – VN stejnosměrný zdroj napětí, 5 – regulátor střídavého napětí, 6 – digitální osciloskop, 7 – elektrodový systém GlidArc, 8 – vlastní reaktor, 9 – PTR hmotnostní spektrometr, 10 – počítač, 11 – optický emisní spektrometr, 12 – počítač, 13 – výfuk.

Všechny experimenty probíhaly za laboratorní teploty a v bezkyslíkové atmosféře, proto bylo třeba před zahájením každého měření celý nerezový reaktor vyčerpát pomocí rotační olejové vývěvy přibližně 10-20 minut. Před čerpáním byl reaktor dobře utěsněn a po vyčerpání byl ještě proveden test těsnosti, kdy se déle než hodinu po odstavení vývěvy monitoroval tlak v reaktoru pomocí tlakoměru. Jestliže tlak v reaktoru během této doby nevzrostl, reaktor byl považován za utěsněný a mohlo se přistoupit k jeho zaplnění experimentální plynou směsí.

Pro simulaci atmosféry Titanu byla použita směs dusíku s metanem s různou koncentrací metanu. V tab. 9 je uvedeno přesné složení plyné směsi použité při měření. Jak je patrné z obr. 7, plyny proudí do reaktoru dvěma větvemi. První větví proudí čistý dusík (čistota 99,999 %) a druhou větví metan (čistota 99,995%). Množství vstupujícího metanu a dusíku bylo měněno pomocí regulátorů hmotnostního průtoku (MKS mass flow controller), kterými bylo přesně kontrolováno složení plyné směsi.

Nejprve byl reaktor plynou směsí přetlakován až na tlak 300 kPa. Poté byl pomalu otevřen výfukový ventil, aby směs plynů začala proudit reaktorem při přibližně atmosférickém tlaku bez kontaminace kyslíkem z okolí. Celkový průtok směsí byl měněn v rozmezí 50, 100, 150 a 200 sccm. Po otevření výfukového ventilu se čekalo na ustanovení rovnováhy v systému, aby byla směs v reaktoru homogenní. Pro každý z průtoků plynů to bylo jiné; při celkovém průtoku 200 sccm se čekalo na rovnováhu 20 minut, pro 150 sccm 30 minut, pro 100 sccm 40 minut a pro 50 sccm 50 minut. Tento časový sled byl shodný pro všechny použité experimentální techniky.

Následně po ustanovení rovnováhy v systému byl zapálen v reaktoru elektrický výboj. Jak už bylo napsáno výše, ve všech experimentech byla použita elektrodová konfigurace GlidArc. Tedy dvě nerezové elektrody připomínající tvar nože, stojící proti sobě v minimální vzdálenosti 1 mm. Pro zapálení výboje bylo na elektrody přivedeno zápalné napětí 5500 V. V momentě, kdy byl výboj zapálen, došlo k poklesu napětí na hodnoty v rozmezí 350-400 V, které bylo přímo úměrné nastavovanému proudu v rozmezí 15-45 mA. Elektrické parametry výboje byly během měření zaznamenávány pomocí osciloskopu Tektronix TDS 1012 s použitím vysoko napěťové sondy 1:1000, proud byl měřen pomocí úbytku napětí na odporu 10,1 Ω . Ve středu reaktoru bylo umístěno okno z KBr skla, kterým byl přímo diagnostikován výboj pomocí optického spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 s CCD detektorem.

Odběr vzorků pro analýzu přístrojem PTR-QMS probíhal na výstupu z reaktoru. K výstupní hadici, kterou odcházely plynné produkty výboje, byl připojen ventil, který reguloval vstup produktů do hmotnostního spektrometru. Vstup produktů do PTR-QMS přístroje byl pomocí kapiláry, která byla připevněna na ventil. Kapilára byla umístěna ve vyhřívané trubici na teplotu přibližně 60°C, aby se zabránilo kondenzaci plyných produktů výboje na stěnách kapiláry a jejímu možnému ucpání. Přístroj si sám odebíral plynné vzorky na analýzu průtokem 50 sccm. Jednotlivá hmotnostní spektra byla skenována okamžitě, rychlost skenu jednoho spektra byla přibližně 10 s. V tab. 10 je uvedena specifikace všech použitých experimentálních zařízení.

Tab. 9. Složení studovaných plyných směsí.

Směs	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0,5	99,5
2	1,0	99,0
3	1,5	98,5
4	2,0	98,0
5	3,0	97,0
6	4,0	96,0
7	5,0	95,0

3.2 Uspořádání experimentální aparatury - druhá sada experimentů

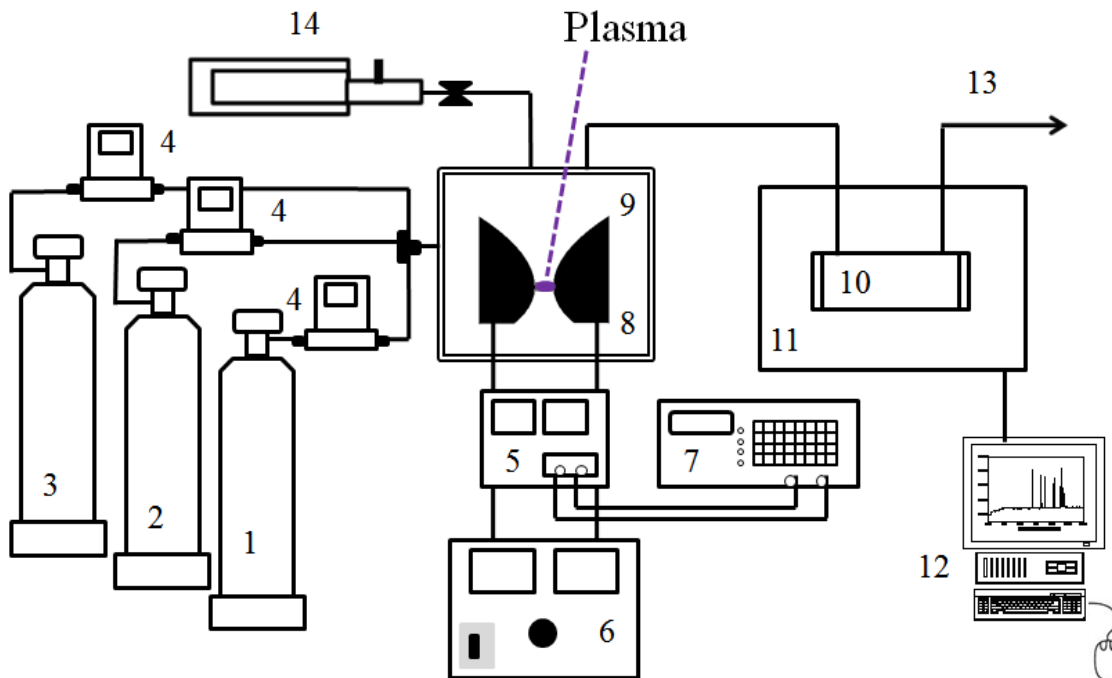
Tělo reaktoru je speciálně upraveno na převoz, nebyl tedy problém s převozem z Fakulty chemické VUT na The Open University v Milton Keynes (Velká Británie), aby byla zachována shoda všech experimentálních podmínek. V tab. 11 je uvedena specifikace všech použitých experimentálních zařízení.

Pro experimenty prováděné v druhé sadě měření byla aparatura mírně modifikována a její schéma je na obr. 8. Rozdíl v zapojení je patrný ve vstupu plynů do reaktoru. Byla přidána další větev vstupního plynu, příměs vodíku nebo oxidu uhličitého. Stejně jako v první sadě experimentů první větví proudil čistý dusík (čistota 99,999 %), druhou větví metan (čistota 99,995%) a třetí větví vodík (čistota 99,99%) nebo oxid uhličitý (čistota 99,995%). V tab. 11 je uvedeno přesné složení plyné směsi použité při měření. Množství vstupujících plynů bylo měněno pomocí regulátorů hmotnostního průtoku (MKS mass flow controller), kterými bylo přesně kontrolováno složení plyné směsi.

Další rozdíl ve schématu na obr. 8 lze vidět v použití diagnostických technik. V těchto experimentech byly k analýze plyných produktů použity *in situ* infračervený spektrometr a *ex situ* plynový chromatograf. Ostatní nastavení experimentálních podmínek byla ve shodě s první sadou experimentů.

Pro měření absorpčních spekter pomocí FTIR spektrometru byla na výstupu z reaktoru připojena kyveta s mnohonásobným průchodem paprsku, která byla utěsněna dvěma ventily, na vstupu i výstupu, aby bylo možné ji vyčerpát. Kyveta byla umístěna přímo ve spektrometru a procházel jí infračervený paprsek, který dopadal přímo na interní detektor. Spektra byla měřena každých 5 minut.

V další části experimentu byla na reaktor připojena na výstupu nerezová kryo past chlazená kapalným dusíkem pro zachycení všech plyných produktů výboje z reaktoru. Následně byla kryo past zahřáta na pokojovou teplotu a zachycené plyny byly odebrány přes vyměnitelné chromatografické septum plynotěsnou stříkačkou (Hamilton 1 ml). Plyný vzorek byl ze stříkačky vsříknut do injektoru plynového chromatografu a pak byla spuštěna analýza přístrojem GC-MS.



Obr. 8. Schéma aparatury II: 1 – zásobní láhev dusíku, 2 – zásobní láhev metanu, 3 – zásobní láhev vodíku nebo oxidu uhličitého, 4 – MKS regulátory hmotnostního průtoku, 5 – VN stejnosměrný zdroj napětí, 6 – regulátor střídavého napětí, 7 – digitální osciloskop, 8 – elektrodový systém GlidArc, 9 – vlastní reaktor, 10 – IR kyveta, 11 – FTIR spektrometr, 12 – počítač, 13 – výfuk, 14 – kryo past pro odběr vzorku na analýzu GC-MS.

Tab. 10. Specifikace použitých experimentálních zařízení.

Druh zařízení	Specifikace
Zdroj napětí	vyrobena v laboratoři FCH VUT
Regulátor hmotnostního průtoku (obr. 6 a obr. 7)	MKS mass flow controller, rozsah 200 sccm kalibrace N ₂
Regulátor hmotnostního průtoku (obr. 6 a obr. 7)	MKS mass flow controller, rozsah 20 sccm kalibrace N ₂
Regulátor hmotnostního průtoku (7)	MKS mass flow controller, rozsah 10 sccm kalibrace N ₂
Manometr	WIKA
Rotační olejová vývěva	VR005-20, VERKON
Spektrometr	Jobin Yvon TRIAX 550
Detektor	Hamamatsu, CCD detektor chlazený LN ₂ 1024x256 pixel
Ionizátor protonů	Ionicon, proton-transfer-reaction
Hmotnostní spektrometr	Pfeiffer Vacuum, Ionicon, PTR-QMS 300
Analyzátor	Ionicon kvadrupól
Průtočná IR kyveta	Kromatek, long - path gas cells (UK)
Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací	Nicolet Nexus FTIR spektrometr
Plynový chromatograf	Agilent Technologies 6890
Hmotnostní spektrometr	Agilent Technologies kvadrupólový spektrometr 5973

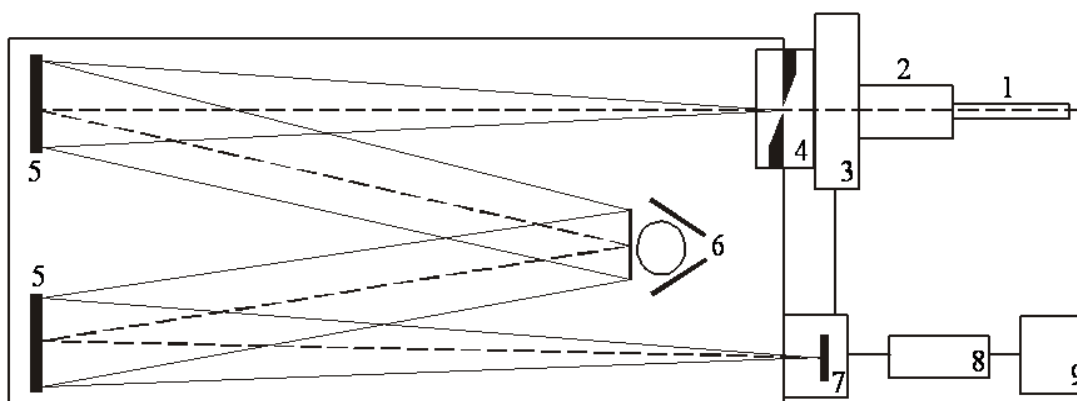
Tab. 11. Složení studovaných plynných směsí.

Směs	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)
1	0	0	1-5	99-95
2	1	0	1	98
3	1	0	2	97
4	1	0	3	96
5	1	0	4	95
6	1	0	5	94
7	0	0,5	1-5	99,5-94,5
8	0	1	1-5	98-94
9	0	2	1-5	97-93
10	0	3	1-5	96-92
11	0	4	1-5	95-91
12	0	5	1-5	94-90

3.3 Optická emisní spektrometrie

3.3.1 Základy optické emisní spektroskopie plazmatu

Pro experimentální měření byl používán spektrometr Jobin Yvon Triax 550, jehož schéma je na obr. 9. Světlo je do spektrometru přiváděno křemenným optickým kabelem, který je zpevněn kovovou spirálou. Zobrazení výstupu z optického kabelu na vstupní štěrbinu spektrometru je zprostředkováno pomocí adaptéru. Aby nedošlo k zobrazování spekter vyšších řádů, jsou za adaptérem ještě umístěny optické filtry. Vstupní štěrbinou lze nastavit výslednou rozlišovací schopnost přístroje [67]. Intenzita světla vstupujícího do přístroje se dá regulovat pomocí vertikální masky umístěné před štěrbinou a částečně i šířkou štěrbinu. K rozkladu světla se vždy používá jedna ze tří mřížek, které jsou umístěny na kruhovém držáku ve spektrometru. Držákem lze pomocí ovládacího softwaru otáčet a vyměňovat tak jednotlivé mřížky. Jelikož má každá mřížka jiný počet vrypů na mm, je možné snímat různé části spektra s různým rozlišením. Pro měření byla použita mřížka s hustotou 1200 čar/mm. Detektorem ve spektrometru je CCD prvek s rozlišením 1024×256 bodů, který je chlazený kapalným dusíkem pro omezení elektronického šumu [67, 68]. Detektor umožňuje snímat celý úsek spektra současně, softwarově se pak z jednotlivých částí sestavuje výsledné spektrum v požadovaném (měřeném) rozsahu vlnových délek. Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550 jsou uvedeny v tab. 12. Hodnoty nastavení spektrometru pro měření plazmatu v této práci jsou uvedeny v tab. 13.



Obr. 9. Optický emisní spektrometr [69]: 1 – optický kabel, 2 – adaptér, 3 – optické filtry, 4 – vstupní štěrbinu se závěrkou, 5 – sférická zrcadla, 6 – kruhový držák s mřížkami, 7 – CCD detektor, 8 – kontroler, 9 – počítač.

Tab. 12. Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550.

Ohnisková vzdálenost	0,55 m
Světelnost	f/6,4
Vstupní štěrbinu	0 – 2 mm
Velikost mřížky	76 mm×76 mm
Hustota čar mřížky	300 vrypů/mm, 1 200 vrypů/mm, 3 600 vrypů/mm
Rovina snímku	30 mm široký × 12 mm vysoký

Spektrální disperze (při 540 nm, 1200 čar/mm)	1,55 nm/mm
Maximální spektrální rozlišení (1200 čar/mm)	0,025 nm
Teplota CCD detektoru	145 – 150 K

Tab. 13. Hodnoty nastavení spektrometru pro měření prezentovaná v této práci.

Šířka štěrbin	0,03 mm
Hustota čar mřížky	1 200 vrypů/mm
Integrační doba	10 s
Počet akumulací	1
Spektrální rozsah	280 nm–700 nm

3.3.2 Zpracování dat

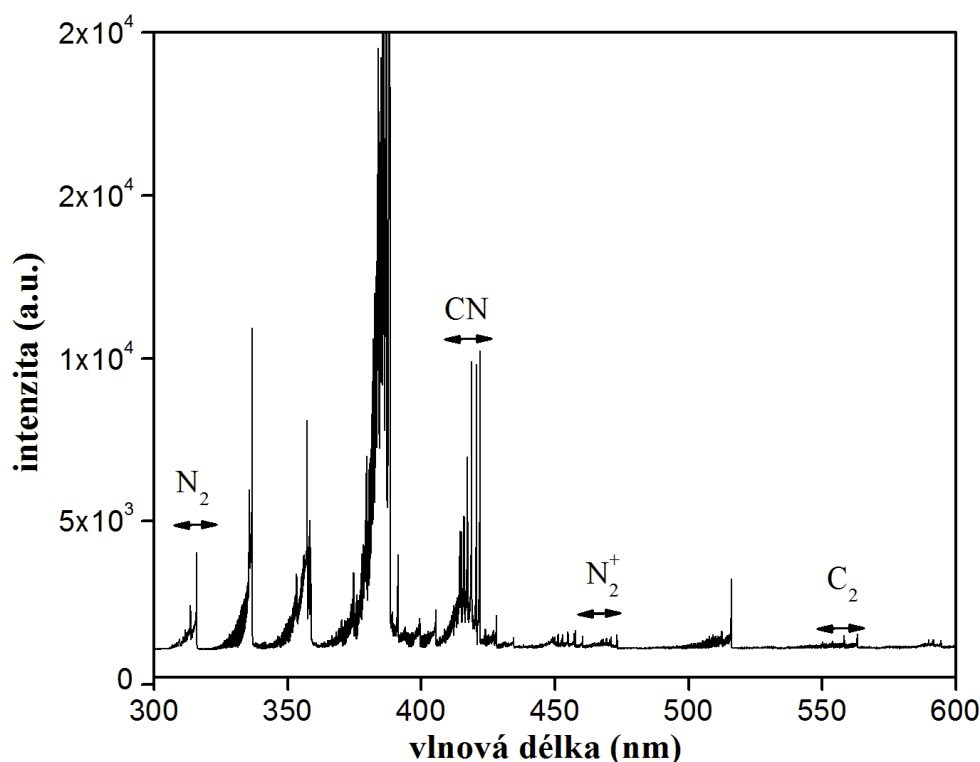
Měření intenzit různých spektrálních pásů poskytuje informace pro následné výpočty rotační a vibrační teploty plazmatu (T_r , T_v), elektronové teploty (T_{ve}) a relativní koncentrace sloučenin. Typické emisní spektrum je znázorněno na obr. 10. Všechna spektra byla zaznamenána v rozsahu 280 až 700 nm. Dominantními pásy ve spektrech byly N_2 a CN, zejména druhý pozitivní systém dusíku N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), první negativní systém dusíku N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$), fialový ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) a červený ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) systém radikálu CN a Swanův systém C_2 . V tab. 14 a tab. 15 jsou uvedeny seznamy spektrálních pásů použitých pro výpočet rotační a vibrační teploty.

Tab. 14. Seznam spektrálních pásů použitých pro výpočet rotačních teplot.

Spektrální systém	Použité přechody	Molekulární konstanta
Druhý pozitivní systém dusíku	0–0	[70]
Fialový systém CN	0–0	[71]

Tab. 15. Seznam spektrálních pásů použitých pro výpočet vibračních teplot.

Spektrální systém	Použité přechody	Molekulární konstanta
První negativní systém dusíku	0–2; 1–3; 2–4; 3–5	[70]
Druhý pozitivní systém dusíku	1–0; 2–1; 3–2	[70]
Fialový systém CN	0–1; 1–2; 2–3; 3–4; 4–5	[72]
Swanův systém C_2	0–1; 1–2; 2–3; 3–4	[73]



Obr. 10. Část emisního spektra naměřeného pro proud 40 mA a 2 % CH₄ v N₂ plynné směsi pro průtok 50 sccm. Vyznačeny jsou pásy použité pro výpočet vibračních teplot.

3.3.3 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekul. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů odpovídá rotační teplota teplotě neutrálního plynu, a proto patří k základním charakteristikám plazmatu [68, 74].

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat Boltzmannovým rozdělením

$$N(J) \approx e^{-\frac{F_J \cdot hc}{kT_R}}, \quad (15)$$

kde J představuje daný rotační stav a v prvním přiblížení platí:

$$F_J = B \cdot J \cdot (J+1). \quad (16)$$

Rotační teplotu T_R pak lze určit ze směrnice lineární závislosti vztahu:

$$\ln \sum \frac{I_{n,v',J'}^{n,v'',J''}}{2J'+1} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + konst \quad (17)$$

3.3.4 Stanovení vibrační teploty

Vibrační teplota charakterizuje vibrační rozdělení stavů molekuly. V neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech i vibrační teplota charakterizuje teplotou neutrálního plynu. Hodnotu vibrační teploty ovlivňuje stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a tlak neutrálního plynu, ale také chemické reakce probíhající v plazmatu. V případě neizotermického plazmatu je třeba provádět poměrně rozsáhlé výpočty, aby bylo možné naměřené hodnoty vibrační

teploty správně interpretovat. Nejprve se stanoví relativní vibrační populace jednotlivých vibračních hladin podle [68, 74]:

$$N_{v,rel} = \frac{I_{\dot{v}\ddot{v}}}{v^4 A(\dot{v}\ddot{v})}, \quad (18)$$

kde $I_{\dot{v}\ddot{v}}$ je intenzita vibračního pásu, \dot{v} a \ddot{v} jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(\dot{v}\ddot{v})$ je pravděpodobnost přechodu a v je vlnová délka pásu (zpravidla se užívá vlnová délka hrany pásu). Pak se tyto hodnoty vynesou v závislosti na vibračním kvantovém čísle \dot{v} horního stavu a posoudí se, zda je či není vibrační rozdělení boltzmannovské. Pokud je závislost lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, neboť hodnota vibrační energie E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla:

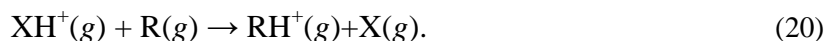
$$\ln \frac{I_{\dot{v}\ddot{v}}}{v^4 A(\dot{v}\ddot{v})} = -\frac{E_v}{kT} + konst. \quad (19)$$

V opačném případě, není-li rozdělení boltzmannovské, nemá reálný smysl vibrační teplotu počítat.

3.4 Hmotnostní spektrometr s protonovou ionizací

Hmotnostní spektrometrie s reaktivní ionizací (PTR-MQS) byla poprvé představena v polovině 90. let minulého století a od té doby nastal obrovský nárůst v používání této techniky. Během posledních let se díky své specifitě hmotnostní spektrometrie stala nepostradatelnou metodou pro kvalitativní i kvantitativní stanovení těkavých organických látek (VOC). Metoda umožňuje měření organických látek ve vzorku v reálném čase s vysokou citlivostí a rychlou časovou odezvou [75]. V důsledku toho, že kombinuje reakční kinetiku s hmotnostní spektrometrií, je možné identifikovat a kvantifikovat jednotlivé organické plyny v poměrně krátkém časovém intervalu s citlivostí od 20 ppm až po 800 ppq. Takto široké rozpětí koncentrací umožňuje této technice aplikaci v nejrůznějších oblastech, jako jsou studium atmosfér planet, analýza složení aerosolů, analýza dechu a chuti, diagnostika složení potravin a studium biochemických procesů v rostlinách a malých zvířatech [76].

PTR-MS pracuje na principu chemické ionizace s přenosem náboje na plynný vzorek uvnitř driftové trubice. Zdrojem náboje je obvykle iont H_3O^+ , ale mohou to také být NO^+ a O_2^+ , popřípadě směs těchto plynů. Záleží na tom, jaké látky chceme stanovit. Pro znázornění průběhu nám poslouží následující rovnice, obecně znázorňující přenos protonu z iontu XH^+ na stanovovaný plynný R [75]:



Převážně používaný iont H_3O^+ reaguje pouze s jednou organickou látkou označenou R, následuje přenos protonu z ionizované molekuly vody a vzniká RH^+ [77]. Je-li RH^+ předpokládaný jediný produkt, jsou dále podmínky zvoleny tak, že $[H_3O^+] \gg [RH^+]$. Jednoduchá kinetická analýza pak ukazuje:

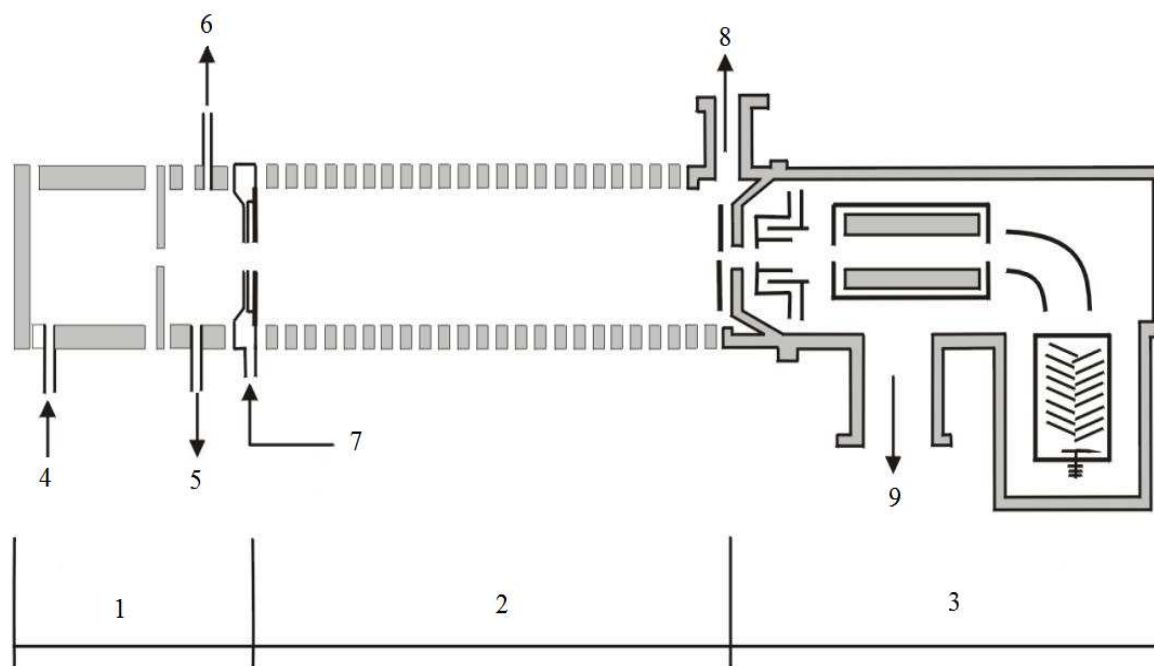
$$\frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} = kt[R], \quad (21)$$

kde k je rychlostní konstanta přenosu protonu a t je doba reakce. Pokud známe k a t , měříme iontový signál, který je úměrný koncentraci iontů signálu $\text{RH}^+ / \text{H}_3\text{O}^+$ hmotnostního spektrometru. Takto stanovíme absolutní koncentraci původní molekuly R [75].

3.4.1 Instrumentace hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací

Experimentální realizaci hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací poprvé představil Hansel *et al.* [78]. Uspořádání standardního PTR-MS přístroje je znázorněno na obr. 11. Přístroj umožňuje měření v reálném čase koncentrace těkavých organických sloučenin (VOC) až do množství menších než 5 pptv (závisí na okolním prostředí). Přístroj se skládá ze tří hlavních částí [79]:

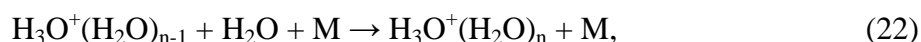
- 1) **Iontový zdroj:** Produkuje H_3O^+ ionty čistoty více než 99 % z vodní páry pomocí doutnavého výboje s dutou katodou.
- 2) **Driftová trubice:** Vzorky plynu obsahující těkavé organické sloučeniny (analyzované vzorky) vstupují do driftové trubice, kde dochází většinou bez disociativního štěpení k přenosu protonu z H_3O^+ iontu, vstříkovaného do driftové trubice přes Venturiho trysku.
- 3) **Systém analýzy:** Nejrozšířenější je kvadrupólový hmotnostní filtr pro separaci iontů propojený s detektorem typu násobiče sekundárních elektronů (Chaneltron). Druhou možností, jak separovat ionty, je využití průletového systému Time of Flight (TOF).



Obr. 11. Schéma hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací [75]: 1 – iontový zdroj, 2 – driftová trubice, 3 – detekční systém, 4 – vstup H_2O páry, 5 – výstup H_2O páry, 6 – vývěva, 7 – vstup plynného vzorku, 8, 9 – vývěvy.

Ad. 1) Zdroj iontů

Nejčastěji používaným dárce protonu v PTR-MS přístroji je H_3O^+ . V ideálním případě vznikne čistý H_3O^+ v prostoru iontového zdroje, a proto je třeba vzít v úvahu pouze jednu reakci tohoto iontu s organickým plynem v analyzovaném vzorku. Bohužel přítomnost nezreagované vodní páry v prostoru iontového zdroje vede nevyhnutelně k tvorbě klastrových iontů typu $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ procesem [77]



kde M je třetí těleso. Rovněž vodní pára v analyzovaném vzorku může také přispívat ke tvorbě $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ klastrů. V PTR-MS technice je snaha minimalizovat jejich podíl pomocí srážkami indukované disociace. I přes to se klastry $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ stále objevují v hmotnostních spektrech z PTR-MS. Je důležité si toto uvědomit a nezapomenout na dopad, který vznik vodních klastrů může mít i na chemii iontů [80].

Jako alternativní zdroj protonů je považován především iont NH_4^+ [81, 82]. Donor protonu NH_4^+ je méně exotermický než H_3O^+ , protože afinita protonu NH_3 je o $163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vyšší než protonová afinita vody [83]. Nabízí výhody při analýze molekul, které vykazují vyšší protonovou afinitu než NH_3 , ty uvolňují menší množství energie při použití NH_4^+ oproti H_3O^+ a tím se snižuje pravděpodobnost jakékoliv fragmentace iontů. To znamená, že se výrazně zjednoduší interpretace hmotnostních spekter.

Ve zvláštních případech je možné, že dva různé analyty se stejnou molekulovou hmotností mohou mít velmi různé protonové afinity. Pak pouze jeden z plynů bude přijímat proton z NH_4^+ . V důsledku toho jsou prováděny analýzy využívající H_3O^+ a následně NH_4^+ , což umožňuje absolutní kvantifikace obou analyzovaných látek. Testovala se i aplikace NH_4^+ v PTR-MS a bylo zjištěno, že vznik produktů typu $\text{R}\cdot\text{NH}_4^+$ je dominantně tvořen buď přímým sdružením ion-molekulovou reakcí, nebo ligandem [79].

Také byl testován iont CH_5^+ běžně používaný ve standardní iontové chemii. Bohužel, při použití tohoto iontu byly zaznamenány jen malé výtěžky, tedy malá účinnost generace tohoto iontu, což mělo za následek mnohem nižší iontový signál ve spektru. Proto se v praxi primárně užívá H_3O^+ .

Ad. 2) Driftová trubice

Tato část spektrometru je umístěna mezi zdrojem iontů a těsně přiléhá k analyzátoru, dochází zde k urychlení analyzovaných sloučenin od zdroje k analyzátoru. V driftové trubici se primární ionty srážejí s analyzovaným vzorkem, dochází k přenosu protonu na vzorek a dělení na základě jejich mobility. Tu ovlivňuje velikost i tvar stanovované sloučeniny a určuje dobu pobytu sloučeniny v driftové trubici. Čím je molekula větší, tím se prodlužuje její pobyt. Díky designu lineární driftové trubice je dosaženo vysokého rozlišení [75].

Ad. 3) Systémy analýzy

V dnešní době stále používaný kvadrupólový analyzátor je pomalu vytlačován jinými typy zařízení, jako jsou iontová past, nebo analyzátor dob letu.

a. Kvadrupólový analyzátor (Quadrupole analyzer)

I v dnešní době patří stále k nejčastěji používaným analyzátorům kvadrupólový separátor. Tvoří ho kruhové tyče 20-30 cm dlouhé, mezi kterými vzniká elektrické pole přiložením RF napětí. Ionty analyzovaného vzorku vstupují mezi tyče a vlivem elektrického pole začnou oscilovat. Při určité hodnotě stejnosměrného napětí dosáhnou ionty při poměru hmotnost/náboj = m/z stabilních oscilací, zatímco ionty jiných hodnot poměru m/z oscilují s rostoucí amplitudou a jsou zachyceny na tyčích. Stanovované složky vzorku se separují na

základě poměru m/z , zatímco látky s vyšší hodnotou jsou zadržovány mezi tyčemi, látky s nízkou hodnotou, proletí rychle na detektor.

b. Iontová past (ion trap)

Jeden z možných typů analyzátorů je iontová past. Iontová past má dvě výhody oproti kvadrupólovému analyzátoru: první výhodou je způsob její funkčnosti a druhou výhodou je, možnost provádět tandemovou hmotnostní spektrometrii (MS/MS) [84]. Iontová past se skládá ze dvou koncových elektrod, mezi které je vložena prstencová elektroda, do které vstupují ionty z driftové trubice. Analyzované ionty plynu se vstříkují do iontové pasti, kde jsou stabilizovány na dostatečnou dobu, aby se připojilo elektrické pole na prstencovou elektrodu v iontové pasti. Hmotnostní spektrum pak tvoří nahromaděné ionty, které se uvolňují z pasti, počínaje ionty s nejvyšší hmotností. Následně jsou ionty detekovány externím detektorem.

c. Analyzátor doby letu (Time Of Flight = TOF)

Další alternativou systému hmotnostní separace je analyzátor doby letu. Jeho nejjednodušší forma funguje tak, že vychyluje svazek iontů do letové trubice elektrickým polem, a pak je oddělí podle jejich času přiletu k detektoru. Vzhledem k tomu, že těžší ionty cestují pomaleji než ty lehčí, detektor dříve zachytí ionty s nižší molekulovou hmotností. TOF-MS je vícekanálový přístroj, který shromažďuje celé hmotnostní spektrum najednou, a tím je podobný technice iontové pasti.

Spojení hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací a různých typů analyzátorů, jako PTR-IT-MS, PTR-TOF-MS umožňuje analýzu různých směsí vzorků v reálném čase [85].

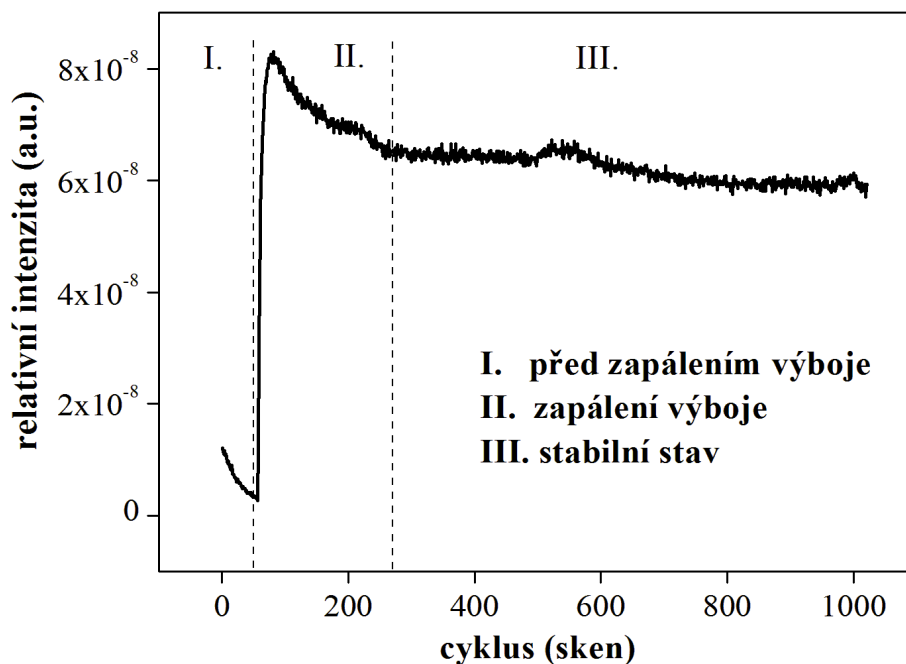
Základní charakteristiky použitého hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací jsou uvedeny v tab. 16.

Tab. 16. Specifikace přístroje PTR-QMS 300.

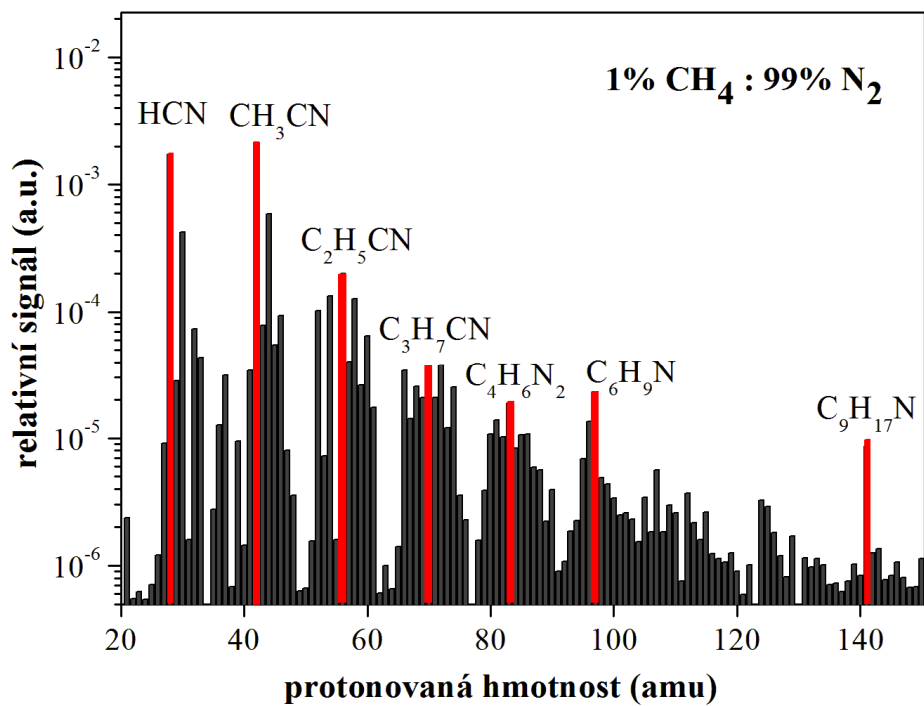
Ionicon PTR-QMS 300	
Typ ionizace	H_3O^+ ionty
Tlak zásobní láhve vody	0,1 MPa
Rozsah měřených hmotností	21–300 amu
Proud iontového zdroje	4 A
Analyzátor	kvadrupólový
Detekční limit	300 pptv
Rozsah	300 pptv–10 ppmv
Rychlost skenu spektra	1 spektrum za 10 s

3.4.2 Zpracování dat

Prvním experimentálním měřením bylo nutné zjistit stabilitu plynných produktů vznikajících ve výboji. Výsledek časového měření je znázorněn na obr. 12 pro acetonitril, jakožto látku s největší koncentrací ve výboji. Můžeme zde vidět časový vývoj v množství acetonitrilu zaznamenaného během časové řady bezprostředně navazujících 1000 skenů, pro měření trvající přibližně dvě hodiny. První část před zapálením výboje reprezentuje stabilizaci před měřením a trvá do 70 skenu. Následuje druhá část zapálení výboje, trvá přibližně 200 skenů. Dochází při ní k rychlému nárůstu relativní intenzity acetonitrilu v průběhu 20 skenů, pak následuje pokles intenzity na hodnotu $6,5 \cdot 10^{-8}$ arb. unit. Relativní intenzita acetonitrilu je v poslední stabilní části výboje téměř konstantní. Na obr. 12 můžeme pozorovat okolo skenu 600 malou odchylku, která by mohla být výsledkem nasycení systému produkty výboje. Podle experimentů měření stability produktů byla všechna PTR-QMS spektra analyzována v rozmezí 240 až 700 skenů. Reprezentativní PTR-QMS spektrum plynných produktů výboje zázorňuje obr. 13, pro experimentální podmínky směs dusíku a metanu v poměru 99:1, průtoku plynné směsi 200 sccm, proud výbojem 40 mA za laboratorní teploty a atmosférického tlaku.



Obr. 12. Doba odezvy na detektoru systému PTR-QMS, výsledky pro acetonitril.



Obr. 13. PTR-QMS spektrum plynných produktů výboje ve směsi 1% CH₄ v N₂ plynné směsi při průtoku 200 sccm a proudu 40 mA.

3.5 Infračervená spektrometrie s použitím Fourierovy transformace

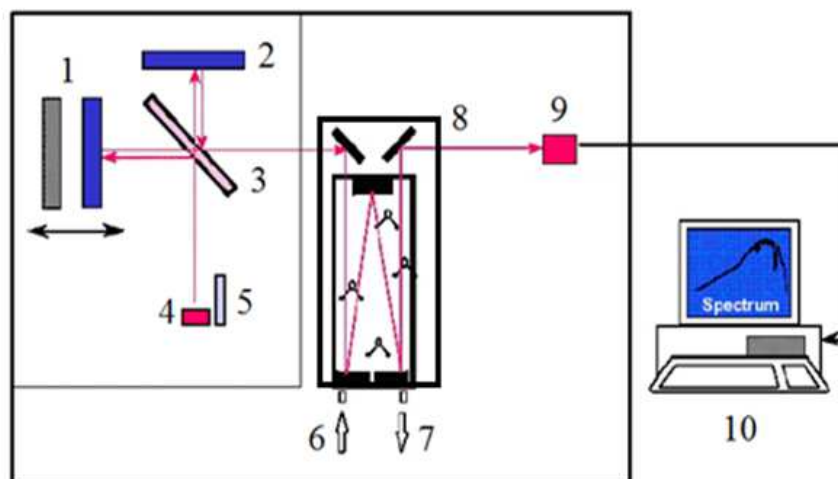
3.5.1 Základy o FTIR technice

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená k identifikaci organických a někdy i anorganických sloučenin s kovalentní vazbou mezi atomy s permanentním dipólovým momentem absorbující infračervené záření. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78-1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800-10 cm^{-1} . Celá IČ oblast spektra se dělí na blízkou (13000-4 000 cm^{-1}), střední (4000-200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200-10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast [86, 87].

Princip techniky je absorpce monochromatického infračerveného záření při průchodu analyzovanou látkou, které vyvolá přechody v kvantovaných vibračních stavech molekuly a částečně i mezi kvantovými rotačními stavy molekuly. Pro vyhodnocení absorpce infračerveného záření se snímá vždy celé spektrum.

Disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochrátorem mají svá omezení. Nedostatkem je především pomalost získávání spektra, malá citlivost, nízký poměr signálu k šumu, nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů a obtížnost měření silně absorbujících vzorků. Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací - Fourierovou transformací - na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je např. Michelsonův interferometr. Na obr. 14 je znázorněn princip tohoto interferometru [88].

Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají, nebo odčítají; dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl δ obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram. Pro monochromatický zdroj záření je amplituda signálu na detektoru kosinovou funkcí polohy zrcadla [86, 88, 89].



Obr. 14. Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací [90]: Interferometr: 1 – pohyblivé zrcadlo, 2 – pevné zrcadlo, 3 – rozklad svazku paprsků, 4 – IČ zdroj, 5 – laser, 6 – vstup plynu do kyvety, 7 – výstup plynu z kyvety, 8 – IČ kyveta, 9 – detektor, 10 – počítač.

Při konstantní rychlosti pohyblivého zrcadla u , je frekvence f_ν signálu na detektoru úměrná vlnočtu záření $\tilde{\nu}$:

$$f_\nu = 2.u\tilde{\nu} . \quad (23)$$

Pro polychromatický kontinuální zdroj záření je signál detektoru součtem všech interferencí každé frekvence, jež se integruje se všemi ostatními frekvencemi. Výsledkem je tzv. multiplexní interferogram. Interferencí vzniklý paprsek prochází vzorkem v kyvetovém prostoru a ty frekvence, které nebyly absorbovány, jsou přivedeny na detektor. Zpracování signálu, provedení transformace a řízení přístroje je prováděno počítačem. Získaný interferogram obsahuje veškeré spektrální informace, které se z něho musí získat právě Fourierovou transformací. Mezi intenzitou na interferogramu jako funkcí optického dráhového rozdílu $I(\delta)$ a intenzitou jako funkcí vlnočtu infračerveného záření $I(\tilde{\nu})$ platí matematický vztah, vyjádřený kosinovou Fourierovou transformací:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \propto I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} . \quad (24)$$

Inverzní transformace, provedená počítačem

$$I(\tilde{\nu}) \propto I(\delta) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\delta , \quad (25)$$

poskytuje ze získaného interferogramu infračervené spektrum (39).

V praxi se spektrální data registrují v konečných malých vzorkovacích intervalech. To lze např. provést stupňovitým pohybem zrcadla v přesně stejných krocích (optický dráhový přírůstek $\Delta\delta$):

$$I(\tilde{\nu}) \propto \Delta\delta \sum_{-n}^{+n} I(i\Delta\delta) \cos(2\pi i\Delta\delta\tilde{\nu}) . \quad (26)$$

Interferogram musí být pro součet vzorkován v dostatečně malých dráhových intervalech.

Je-li spektrální rozsah 1 až $\tilde{\nu}_{\max}$, musí být podle teorie informace

$$\Delta\delta = (2\tilde{\nu}_{\max})^{-1} . \quad (27)$$

Ve FTIR spektrometrii lze také provést rychlý záznam s konstantní rychlostí u (optický dráhový rozdíl $\delta = 2ut$; maximální optický dráhový rozdíl je D) podle rovnice:

$$I(\tilde{\nu}) \propto \int_{-D/2u}^{+D/2u} I(t) \cos(4\pi\tilde{\nu}ut) dt . \quad (28)$$

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, jako je vysoká světelnost, velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, velká rychlost záznamu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. Pro zlepšení poměru signálu k šumu se v FTIR spektrometrech spektra akumulují vícenásobným záznamem. Takto získané kvalitní záznamy (v digitální formě) lze dále zpracovávat, vyhodnocovat a interpretovat s použitím výpočetní techniky [91].

Základní specifikace infračerveného spektrometru použitého v experimentu jsou uvedeny v tab. 17.

Tab. 17. Specifikace FTIR přístroje pro in-situ analýzu plynných produktů s mnohonásobným průchodem přes IČ kyvetu.

Nicolet Nexus 6700 FTIR spektrometr	
Počet skenů	5
Rozlišení	2 cm ⁻¹
Měření veličin	Absorbance
Detektor	DTGS KBr
Zdroj IČ záření	EverGlo
Rozsah měření	4000–400 cm ⁻¹
Světlost	39
Délka absorpční cesty v IČ kyvetě	320 cm
Software	Omnice

3.5.2 Kvantitativní analýza vybraných organických sloučenin

Z naměřených absorbancí vybraných sloučenin byly vypočteny koncentrace podle Lambert-Beerova zákona:

$$A = n \cdot l \cdot \sigma \quad (29)$$

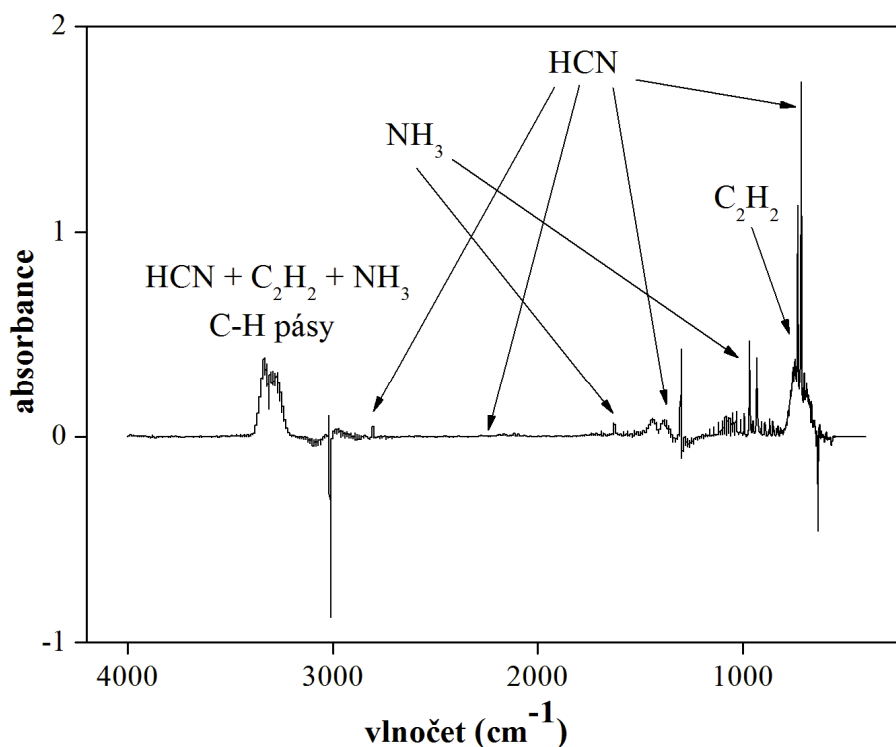
kde A je naměřená experimentální absorbance, n (cm⁻³) je koncentrace detekované sloučeniny, l (cm) je délka absorpční cesty v IR kyvetě a σ (cm²) je účinný absorpční průřez. Účinné průřezy jednotlivých látek byly vypočteny pomocí hodnot uvedených v již dříve zmíněných databázích [72, 73] dle vzorce:

$$\sigma = \frac{A}{l \cdot n} \quad (30)$$

kde A je naměřená absorbance, n (cm⁻³) je koncentrace detekované sloučeniny, l (cm) je délka absorpční dráhy v IR kyvetě a σ (cm²) je účinný absorpční průřez. Zvolená hodnota vlnočtu, k níž přísluší hodnota absorbance, která byla použita při výpočtu účinného průřezu, byla dále použita pro výpočet jednotlivých koncentrací ostatních látek. S ohledem na množství absorpčních píků shodných pro většinu sloučenin, byly vybrány dvě sloučeniny pro kvantitativní analýzu, a to kyanovodík (1435 cm⁻¹) a amoniak (966 cm⁻¹).

Pro kvalitativní a částečně i pro kvantitativní analýzu byly využity databáze HITRAN (high-resolution transmission molecular absorption) a NIST (National Institute of Standards and Technology) [92, 93]. Tyto databáze jsou vhodné jak pro stanovení jednotlivých sloučenin, tak i jejich strečingových a ohybových pásů.

Na obr. 15 je znázorněno FTIR spektrum plynných produktů výboje, pro experimentální podmínky směs dusíku a metanu v poměru 98:2 při průtoku plynné směsi 200 sccm, proudou výbojem 40 mA za laboratorní teploty a atmosférického tlaku.



Obr. 15. FTIR spektrum organických produktů výboje pro plynou směs dusíku a metanu v poměru 98:2 za atmosférického tlaku, průtoku plynu 200 sccm a proudy výboje 15 mA.

3.6 Plynová chromatografie

3.6.1 Základy plynové chromatografie

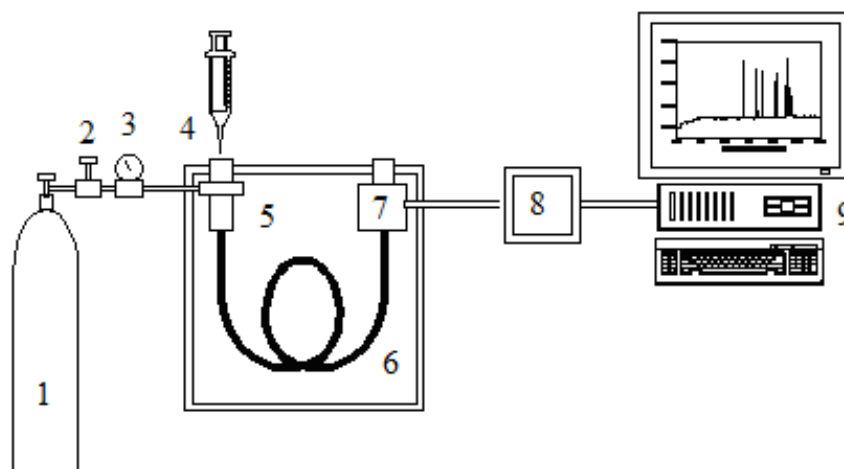
Mezi chromatografické metody zahrnujeme všechny techniky založené na fyzikálně-chemických principech, při nichž dochází k postupnému vytváření rovnovážných stavů dělených látek mezi dvěma i více fázemi. Jedna z fází, které říkáme stacionární, je umístěná v tenké vrstvě na stěně kolony. Druhá fáze, která unáší separované látky kolonou, se nazývá fáze mobilní. Při styku stacionární a mobilní fáze s analyzovaným vzorkem dochází k vzájemným interakcím, které jsou základním předpokladem pro jejich úspěšnou separaci. Stacionární fáze může být pevná látka - jedná se o systém GSC (Gas-Solid Chromatography) nebo kapalná stacionární fáze zakotvená na nosiči; v tomto případě se jedná o tzv. GLC (Gas-Liquid Chromatography). V prvním případě dochází k separaci většinou na principu adsorpce nebo síťového efektu, ve druhém případě se jedná o rozdělování směsi mezi obě fáze [94]. Stacionární fáze v obou případech působí selektivními účinky na jednotlivé separované látky a na základě vzájemných interakcí dochází k rozdělení (retenci, zadržování) jednotlivých složek v koloně a tudíž i k jejich rozdílné eluci (vymývání).

Plynová chromatografie je významná analytická separační metoda, která se využívá k separaci, identifikaci a stanovení směsí plynů a především těkavých organických látek s bodem varu menším než 300 °C [95]. Plynová chromatografie je ve svých možnostech částečně omezena těkavostí a tepelnou stabilitou dělených látek, na druhé straně ji lze kombinovat s řadou vysoce citlivých univerzální i selektivních detektorů umožňující analýzu stopových množství látek. Můžeme tedy s plynovou chromatografií dělit látky s nízkou a střední molekulovou hmotností.

3.6.2 Instrumentace plynové chromatografie

Jednoduché schéma plynového chromatografu je znázorněno na obr. 16. Přístroj je vybaven zásobní láhví nosného plynu, zpravidla se používá helium. Množství jeho vstupu do chromatografické kolony se reguluje ventilem průtoku. Při nástřiku analyzovaného vzorku je-li kapalný, dojde zpravidla k jeho zplynění, a rozdělení na dvě části. Hlavní část se nosným plynem vymyje do ovzduší a zbytek vzorku se přivede do kapilární kolony, která je umístěna v termostatu. Účelem této úpravy je redukce objemu dávkovaného vzorku na úroveň limitu kapacity kolony pro stopové analýzy. Teplota kolony během měření může být konstantní nebo může být nastaven teplotní program, to závisí na druhu analyzované látky.

Důležitý význam v plynové adsorpční chromatografii má výběr kolony. Náplňové kolony jsou trubice naplněné sorbenty nebo nosiči pokrytými kapalnou fází. Převážně jsou vyrobeny z oceli nebo skla o průměru 2 až 3 mm a délky 1 až 3 m. Mají vyšší kapacitu než kapilární kolony. Příklady náplň adsorbentů pro adsorpční chromatografii jsou silikagel, grafitizované saze a alumina (oxid hlinitý). Jako molekulová síta se používají obvykle hlinitokřemičitany. Nosiče kapalné fáze pro rozdělovací chromatografii bývají na bázi křemeliny (oxid křemičitý). Používají se tak, aby se při separaci neuplatňovaly jejich adsorpční schopnosti. Dalším typem kolon jsou kapilární kolony. Nosičem stacionární fáze jsou jejich vnitřní stěny. Vyrábí se většinou z taveného křemene. Vnitřní průměr kolon je v rozmezí 0,1–0,6 mm, tloušťka filmu stacionární fáze je 0,25–5 μm , délka 15–60 m, kapacita 50–15 μg a účinnost 1000–3000 teoretických pater na 1 m. Pro většinu aplikací postačuje délka kolony 30 m.



Obr. 16. Plynový chromatograf [95]: 1– zásobník nosného plynu (He), 2– regulátor tlaku, 3– regulátor průtoku, 4– dávkovací zařízení (nástřik vzorku), 5– termostát, 6– chromatografická kolona, 7– detektor, 8– zesilovač signálu vycházejícího z detektoru, 9– záznamová jednotka (počítač).

Významnou úlohu v plynové chromatografii hrají i detektory. Jsou univerzální a používají se k detekci širokého spektra sloučenin se specifickými vlastnostmi, např. tepelně-vodivostní detektor, plamenový ionizační detektor, nebo speciální propojení plynové chromatografie s hmotností spektrometrií [95]. Detektor může být umístěn v termostatu, kde zachycuje signál odpovídající látce vycházející z chromatografické kolony. K detekci složek vycházejících z chromatografické kolony se v podstatě využívá všech fyzikálně chemických vlastností, které směs nosného plynu a analyzované složky má například hustota, tepelná vodivost, teplota či svítivost plamene, ionizace plamene, nebo radioaktivní záření.

3.6.3 Hmotnostní spektrometr spojený s plynovým chromatografem

Zvláštním typem spojení plynové chromatografie je propojení s hmotnostním spektrometrem, který v tomto spojení slouží jako detektor. Tato kombinace dvou analytických metod spojuje vysoké separační schopnosti plynové chromatografie s identifikačními možnostmi hmotnostní spektrometrie [91]. Při tomto spojení se využívají především náplňové kolony, které jsou omezeny snížením množství mobilní fáze vstupující do iontového zdroje hmotnostní spektrometru. Do prostoru mezi chromatografickou kolonou a iontovým zdrojem je zařazen separátor pracující na principu odstranění přebytku hélia jako nosného plynu. Průtok mobilní fáze kapilární kolonou je nižší a vakuový systém jej odčerpá při svém výkonu tak, že kapilární kolona je zavedena do evakuovaného prostoru MS těsně před iontový zdroj. Použití hélia jako nosného plynu je daleko výhodnější při spojení GC s iontovou pastí. V ostatních případech, zejména u ionizace elektrony, je přednostně ionizováno helium a srážky jeho iontů s analyty mají vyšší účinný průřez pro interakci analytů s primárními elektrony, což vede k vyšším ionizačním výtěžkům [94].

Z analýzy neznámých vzorků lze touto metodou získat dva druhy záznamů, a to chromatogram, který nás informuje o počtu složek přítomných ve vzorku, a hmotnostní spektra jednotlivých píků, z kterých určujeme kvalitu složek. Lze také prokázat současnou eluci více látek v jednom píku. Hlavní výhodou GC-MS je její využití jak ke kvantitativní, tak i ke kvalitativní analýze neznámého vzorku.

Základní charakteristiky plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem použitého v této práci jsou uvedeny v tab. 18.

Tab. 18. Specifikace GC-MS přístroje pro ex-situ analýzu plynných produktů výboje.

Plynový chromatograf Agilent Technologies 6890 a kvadrupólový spektrometr 5973	
Kolona	J & W GS-Q PLOT 30 m × 0,32 mm
Nosný plyn	Helium, průtok 2 sccm
Vstřík vzorku	1 ml plynotěsná stříkačka, split 5:1, teplota 220°C
Teplotní program	35°C při 2 min, lineární nárůst 10°C za minutu do 220°C, izotermálně drží 5 minut
Ionizace	Elektronová ionizace 70 eV
Analyzátor	Kvadrupólový, režim skanu hmotností v rozsahu 12-120 amu
Detektor	Iontový násobič

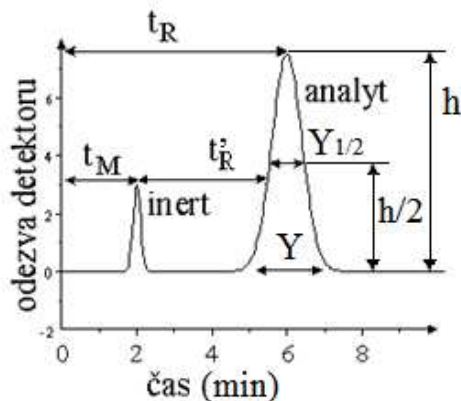
3.6.4 Základy chromatografického procesu

Po zplynění vzorku dochází v chromatografické koloně k separaci složek, které jsou unášeny mobilní fází do detektoru. Po výstupu první látky z kolony detektor zaznamená její přítomnost a je zaznamenán eluční pík. Takovýto záznam pak nazýváme chromatogram [86, 91, 95]. V ideálním případě je chromatografický pík symetrický a má Gaussovský tvar (viz obr. 17). V této souvislosti je nutno definovat některé základní pojmy dle obr. 17.

Retenční čas komponenty vzorku t_R je časový interval od nástřiku vzorku do okamžiku detekce odpovídající průchodu maximální koncentrace látky detektorem. Mrtvý čas kolony

t_M - časový interval od nástřiku vzorku do okamžiku detekce maxima první složky, jež není stacionární fází zadržována. Šířka chromatografického píku Y se odečítá na úrovni základní linie, v polovině výšky píku nebo v inflexním bodu, udává se v časových jednotkách.

Výška píku h je vzdálenost mezi maximem píku a jeho nulovou linií. Plocha píku A je plocha vymezená tečnami vzestupné a sestupné linie píku a základní linií, určuje se výhradně metodou numerické integrace. Plocha píku odpovídá množství dané látky.



Obr. 17. Chromatogram při eluční metodě [95].

Redukovaný retenční čas t'_R charakterizuje dobu, po kterou se analyt zdrží interakcemi se stacionární fází:

$$t'_R = t_R - t_M. \quad (31)$$

Retenční (kapacitní) faktor k definujeme vztahem:

$$k = t'_R / t_M. \quad (32)$$

Rozlišení (R_S) umožňuje číselně vyjádřit úroveň separace, látky považujeme za zcela oddělené, pokud $R_S \geq 1,5$. V případě symetrických píků stačí rozlišení $R_S = 1,0$. Rozlišení je definováno vztahem

$$R_S = 2 \cdot (t_{R,2} - t_{R,1}) / (Y_2 + Y_1), \quad (33)$$

kde Y je plocha píku. Rozlišení v chromatografii ($R_{I,2}$) - určuje míru rozlišení na základě údajů odečtených z chromatogramu ($t_{R,2}$; $t_{R,1}$; Y_2 ; Y_1). Vztah mezi rozlišením a selektivitou, kapacitou a účinností je dán rovnicí

$$R_{1,2} = F_{sel} \cdot F_{kap} \cdot F_{úč} / 4, \quad (34)$$

kde F_{sel} je faktor selektivity, F_{kap} faktor kapacity a $F_{úč}$ faktor účinnosti. Separační faktor (α) umožňuje číselně vyjádřit selektivitu zvoleného systému mobilní a stacionární fáze vůči separovaným látkám

$$\alpha = t'_{R,2} / t'_{R,1}. \quad (35)$$

Retenční objem (V_R) - představuje objem mobilní fáze proteklý od nástřiku po maximum dané eluční křivky, V'_R je redukovaný retenční objem:

$$V_R = V'_R + V_M. \quad (36)$$

Účinnost chromatografické kolony klesá s rostoucí rychlostí rozmývání zón separovaných analytů. Kinetiku procesů rozmývání zón popisují teorie chromatografického patra a van Deemterova dynamická teorie. Vychází z hypotetického předpokladu, že kolona může být rozdělena na sled elementárních jednotek, takzvaných pater. V rámci jednoho patra se uskuteční kompletní elementární separační krok:

$$n = t_{R,i}^2 / \sigma_i^2, \quad (37)$$

$$n = 16t_{R,i}^2 / Y^2 = 5,54.t_{R,i}^2 / Y_{1/2}^2, \quad (38)$$

kde n je počet teoretických pater kolony, $t_{R,i}$ retenční čas látky i , σ_i je pološířka příslušného chromatografického píku v inflexním bodě.

Dynamická van Deemterova teorie - umožňuje popsat, které procesy přispívají k rozmytí zón separovaných látek. V původní interpretaci je rozšiřování zóny dáno třemi nezávislými aditivními procesy a to vířivou difúzí v mobilní fázi, molekulární difúzí v mobilní fázi, odporem proti převodu hmoty v mobilní a ve stacionární fázi.

3.7 Odhad experimentálních nejistot

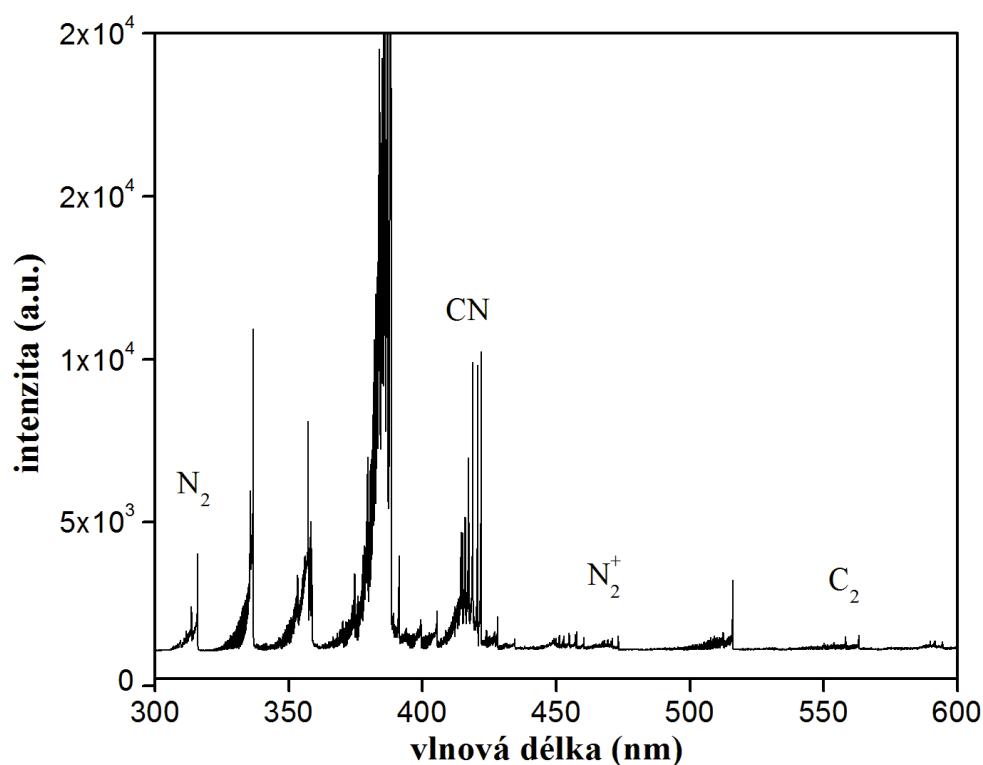
Stanovení nejistot veličin vypočtených z naměřených hodnot je poměrně složité, protože je nutné zahrnout i vlivy související se stabilitou vlastního výboje, průtoky plynů, nastavení proudu výboje a přítomnost rušivých šumů během měření. Podle našich experimentálních zkušeností a zkušeností s využitím jednotlivých analytických technik lze experimentální nejistotu pouze odhadnout. Pro OES využitou pro stanovení rotační a vibrační teploty se celková nejistota nachází v rozmezí 15 – 20 %. Pro *in situ* techniky PTR-QMS a FTIR lze odhadnout celkovou nejistotu v rozmezí 10 – 15 %, díky tomu, že analýza probíhala přímo během experimentu a nebylo zapotřebí vzorek nějakým způsobem transportovat nebo dále upravovat. Oproti těmto metodám u plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií je realistický odhad experimentální nejistoty v rozmezí 25 – 30 %, protože byl vzorek sorbován do kryo pasti, nastříknut plynotěsnou stříkačkou do plynového chromatografu na analýzu a mohlo dojít během transportu k větším ztrátám vzorku a lze tedy očekávat vyšší hodnotu experimentální nejistoty.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky a diskuze z OES analýzy

Optická emisní spektrometrie patří mezi běžně využívané techniky pro diagnostiku různých plazmochemických výbojů. Základem této techniky je sledování intenzity světla emitovaného při určité vlnové délce z excitovaného stavu částice. Intenzita emitovaného světla je přímo úměrná hustotě částic v daném excitovaném stavu [96].

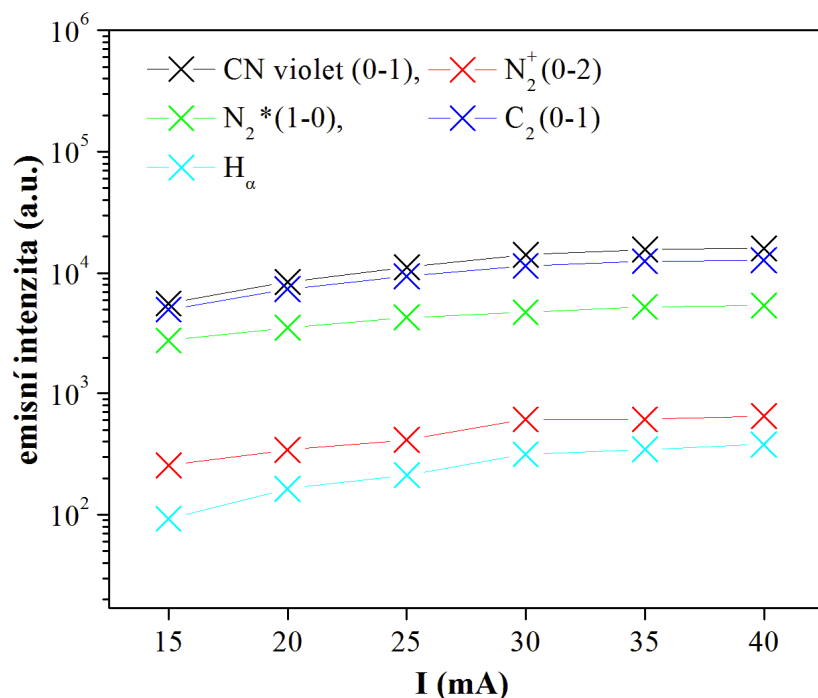
Výsledky prezentované v této části práce byly publikovány v článku Horváth *et al.* [97]. Měření intenzit různých spektrálních systémů poskytuje informace pro následné výpočty rotační a vibrační teploty plazmatu (T_r , T_v), elektronové teploty (T_e) a relativní koncentrace sloučenin. Typické emisní spektrum je znázorněno na obr. 18. Všechna spektra byla zaznamenána v rozsahu 280 až 700 nm. Podle očekávání ve spektrech dominovaly druhý pozitivní systém dusíku N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), první negativní systém (molekulárního iontu) dusíku N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$), fialový systém CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) a dále Swanův systém molekuly C_2 . Kromě molekulárních pásů byly identifikovány i intenzivní čáry atomárního vodíku H_α (656 nm) a H_β (486 nm) a slabé čáry atomárního uhlíku (247 nm, identifikováno ve spektru druhého řádu) a dusíkového iontu N^+ (399,5 nm).



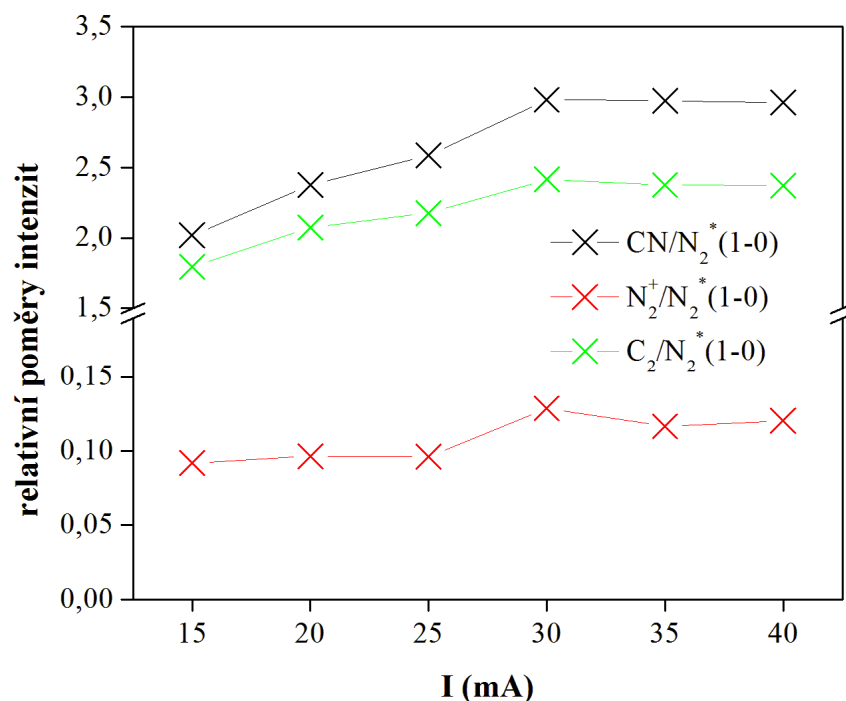
Obr. 18. Část emisního spektra naměřeného pro experimentální nastavení proud 40 mA a plynná směs 2 % CH_4 v N_2 při průtoku 50 sccm. Označeny jsou vibrační sekvence pásů použitých k výpočtu vibračních teplot.

Závislost emisní intenzity vybraných spektrálních čar a pásů na složení plynné směsi ze 1,5 % CH_4 a N_2 na proudu dodávaném do výboje znázorňuje obr. 18. Relativní poměry intenzit přechodu 0-1 spektrálního systému CN, přechodu 0-2 molekulárního iontu dusíku a přechodu 0-1 molekuly C_2 vůči přechodu 0-1 druhého pozitivního systému dusíku

v závislosti na dodávaném napětí do výboje a složení plynné směsi N_2 s příměsí 1,5 % CH_4 jsou znázorněny na obr. 20. Měnící se poměr intenzit $I(N_2^+) / I(N_2^*(1-0))$ je přímo úměrný proudu výboje ukazuje nárůst stupně ionizace. To lze vysvětlit tím, že N_2^+ spektrální systém je více citlivý na vysokou energii elektronů než N_2^* v důsledku vyššího excitačního prahu. To vede k výsledku, že stupeň ionizace plazmatu se zvyšuje s rostoucím proudem.



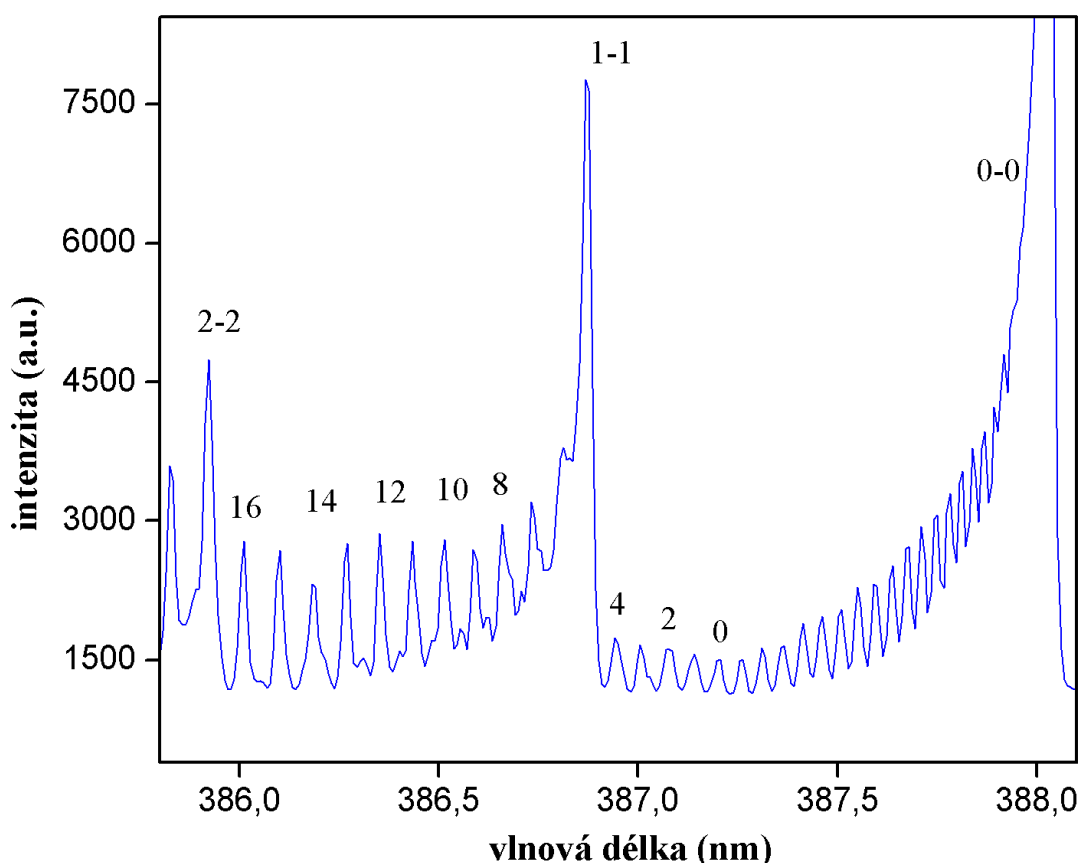
Obr. 19. Závislost emisní intenzity na proudu výboje v plynné směsi 1,5 % CH_4 v N_2 .



Obr. 20. Závislost relativních poměrů intenzit vybraných emisních přechodů 1-0 pásu na proudu výboje v plynné směsi 1,5 % CH_4 v N_2 .

Vysoká intenzita Swanova spektrálního systému C_2 je výsledkem vysokého stupně rozkladu CH_4 , což dokládá i neměřitelná intenzita pásů odpovídajících fragmentům CH_x a jejich iontů CH_x^+ . Závislost poměru intenzit $I(CN) / I(N_2^*)$ na proudu dodávaného do výboje vykazuje zvýšený obsah radikálů CN ve srovnání s N_2^* , což je ve shodě s rostoucí koncentrací HCN měřeného jinými analytickými technikami, např. FTIR a GC-MS [97, 98].

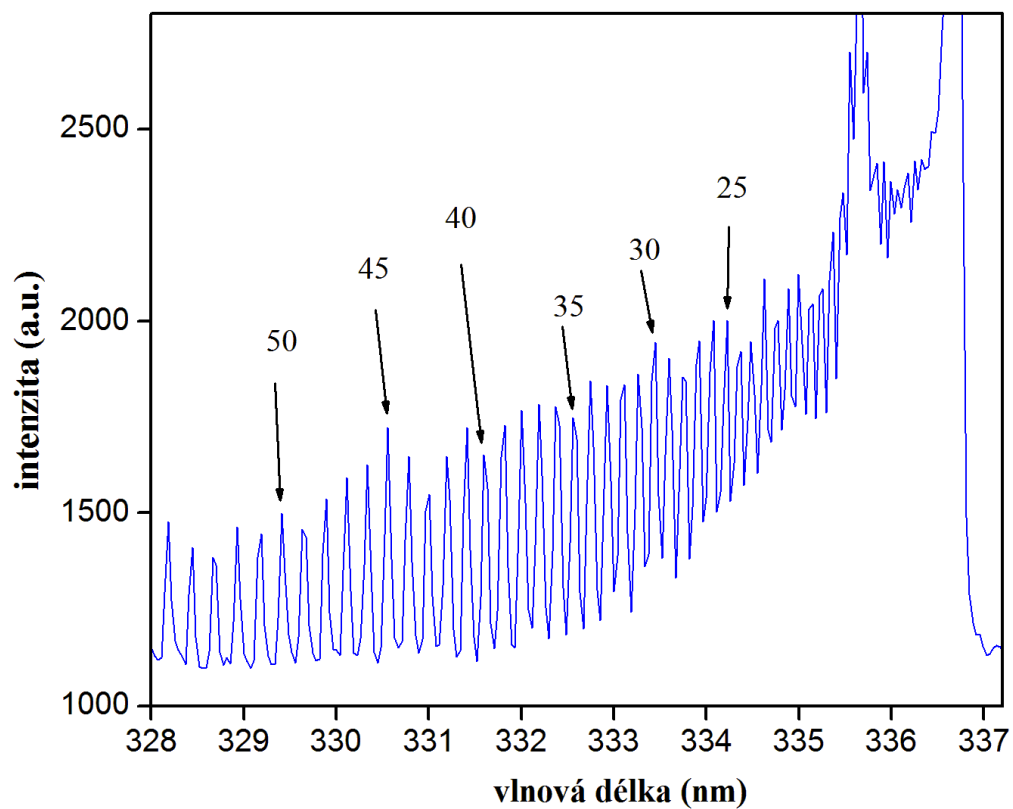
Pro výpočty rotační teploty byly vybrány pásy N_2 a CN znázorněné na obr. 18, vzhledem k tomu, že zde není žádný významný překryv s jinými pásy. Pro výpočet rotační teploty z fialového spektrálního systému CN byl použit pás 0-0 znázorněný na obr. 21. Pro výpočet hodnot rotačních teplot byly použity molekulární konstanty uvedené v studii Prasad *et al.* [71]. Pro přiřazení rotačních čar byl použit software LifBase [99].



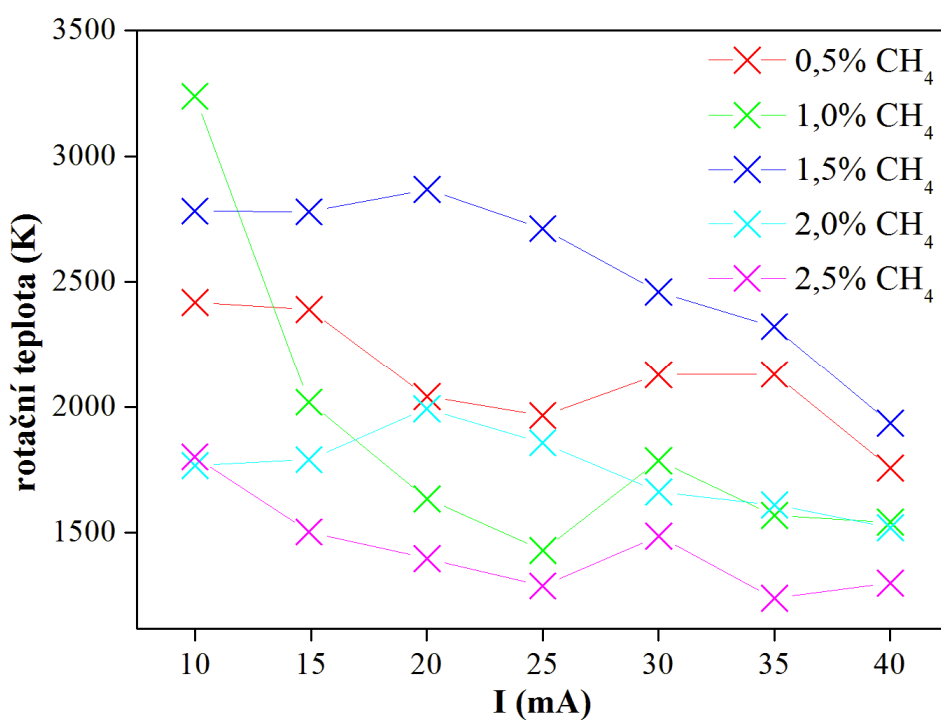
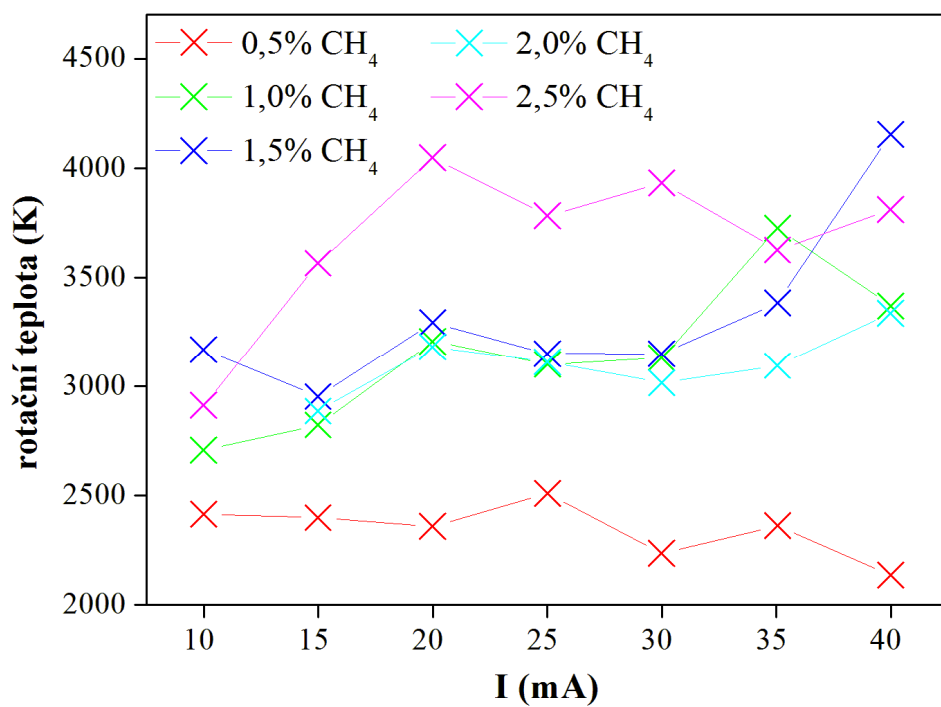
Obr. 21. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých rotačních čar fialového spektrálního systému CN.

Stejný postup byl zopakován pro výpočet rotační teploty z N_2 ($C^3\Pi_u$). Pro výpočet rotační teploty z druhého pozitivního systému dusíku byl použit přechod 0-0 znázorněný na obr. 22. Zpracování bylo provedeno softwarem SpecAir [100] pomocí rotačních konstant uvedených ve studii Gilmore *et al.* [70].

Hodnoty rotačních teplot pro druhý pozitivní systém dusíku a pro CN systém vypočítané pomocí uvedených metod jsou znázorněny na obr. 23. Rotační teplota N_2 je téměř nezávislá na dodávaném proudu do výboje, pouze se mírně zvyšuje s rostoucím množstvím metanu v plynné směsi. Oproti tomu rotační teplota CN se snižuje s rostoucí hodnotou proudu v rozsahu 1200 K až 3200 K. Maximální rotační teplota CN byla získána ve směsi N_2 s příměsí 1,5 % CH_4 při průtoku 50 sccm a proud dodávaný do výboje byl 20 mA.



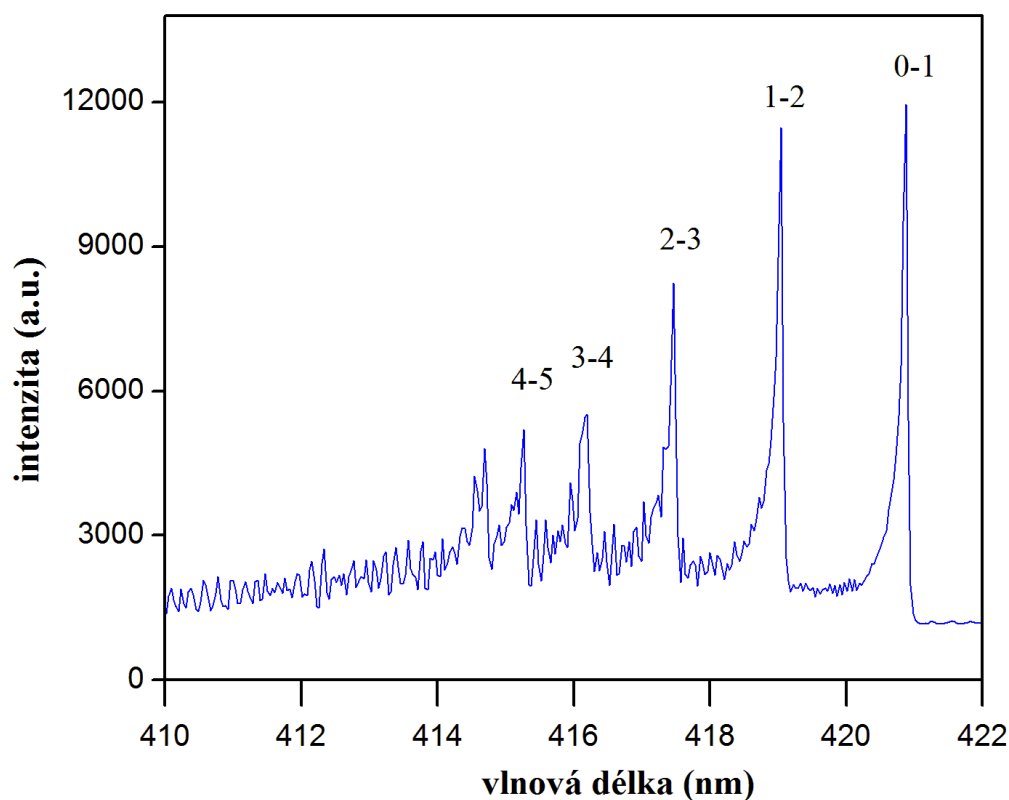
Obr. 22. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých rotačních čar druhého pozitivního N₂ spektrálního systému.



Obr. 23. Závislost rotačních teplot na proudu dodávaném do výboje pro druhý pozitivní systém dusíku (nahore) a fialový systém CN (dole).

Pro výpočty vibrační teploty byly vybrány spektrální pásy N_2 a CN znázorněné na obr. 18, vzhledem k tomu, že zde není žádný významný překryv s jinými pásy. Navíc byly vibrační teploty vypočteny i ze spekter C_2 .

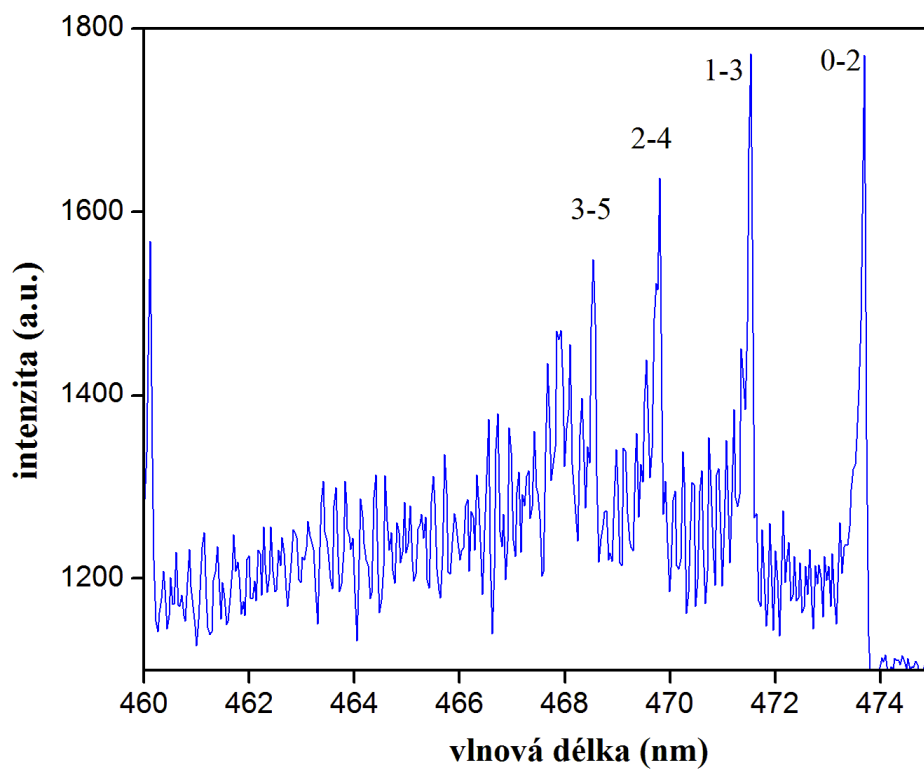
V případě fialového spektrálního systému CN byly použity přechody 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 s využitím konstant uvedených v publikaci Laux *et al.* [72].



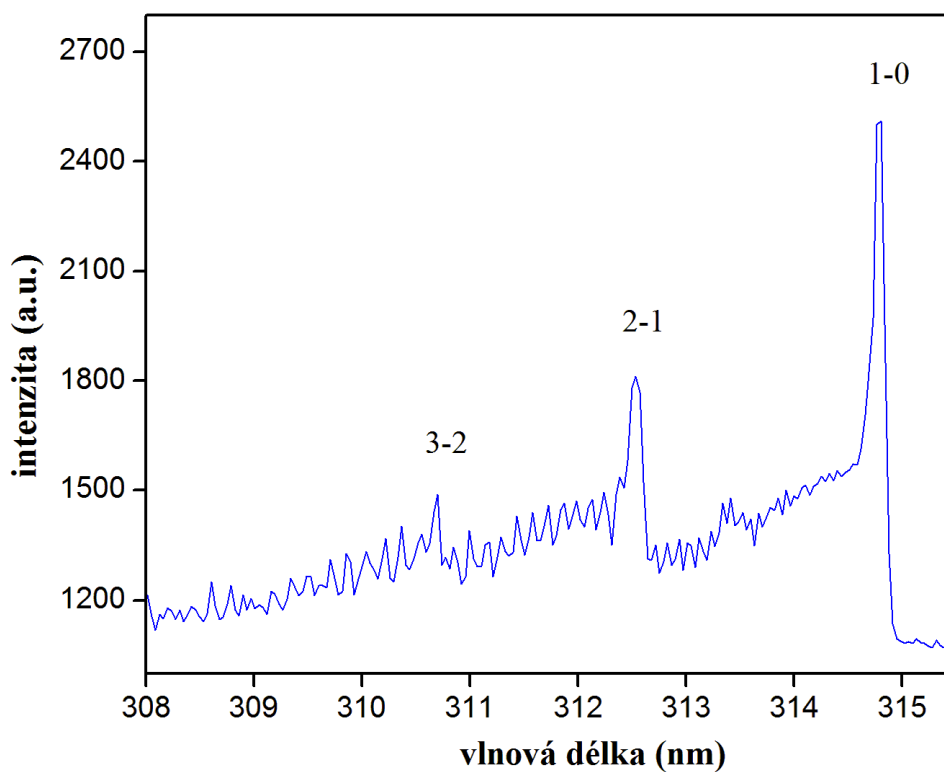
Obr. 24. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých vibračních čar fialového spektrálního systému CN.

U spektrálních dusíkových systémů bylo pro výpočet vibrační teploty využito konstant uvedených v publikaci Gilmore *et al.* [70]. Výpočet byl proveden z přechodů 0-2, 1-3, 2-4, 3-5 pro N_2^+ a 1-0, 2-1, 3-2 pro N_2 .

Výpočty vibračních teplot pro molekulu N_2^+ (4800-6200 K) ukázaly, že se teplota snižuje s rostoucím obsahem CH_4 a zvyšuje se s proudem dodávaným do výboje, jak je znázorněno na obr. 28. Vibrační teplotu stanovenou z fialového spektrálního systému CN významně ovlivňuje jak proud dodávaný do výboje, tak i množství metanu přítomného ve směsi s dusíkem. Hodnoty vibračních teplot se pohybovaly od 4200 K do 6500 K a byly přímo úměrné proudu ve výboji (viz obr. 28).

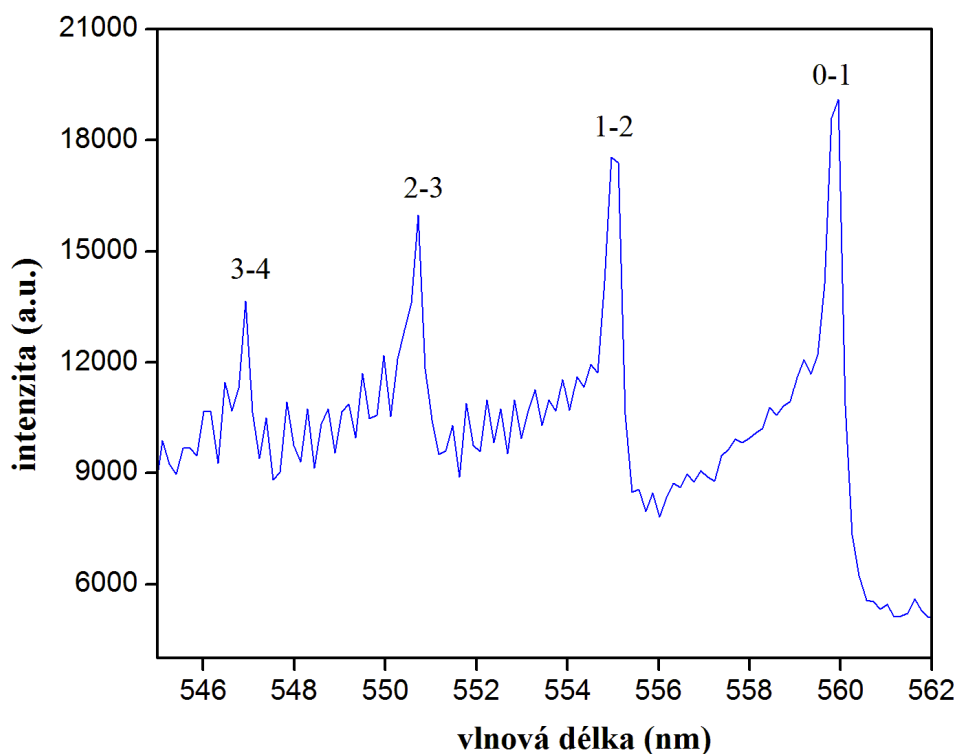


Obr. 25. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých vibračních pásů prvního negativního systému dusíku.



Obr. 26. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých vibračních pásů druhého pozitivního systému dusíku.

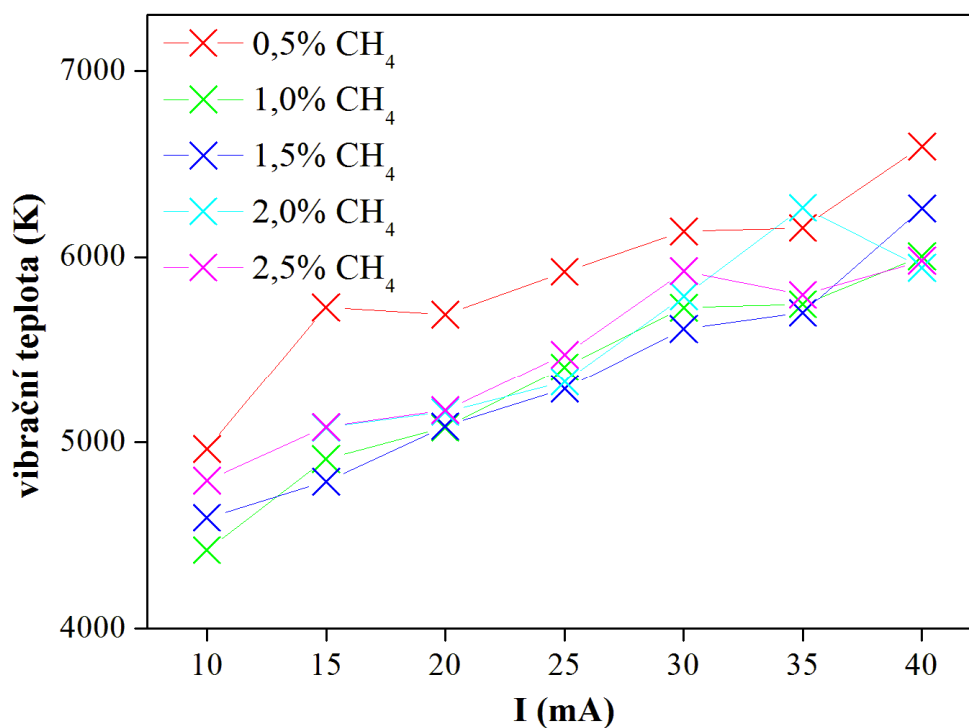
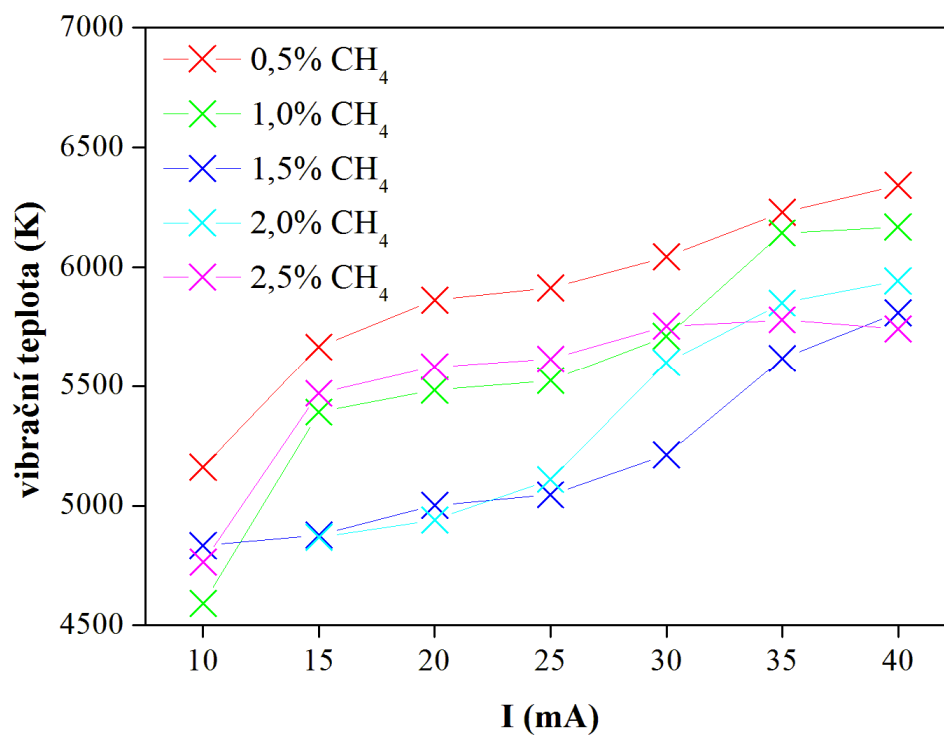
Konstanty uvedené v práci King [73] byly použity pro výpočet vibrační teploty Swanova spektrálního systému C_2 . Pro výpočet vibrační teploty byly použity přechody 0-1, 1-2, 2-3, 3-4.



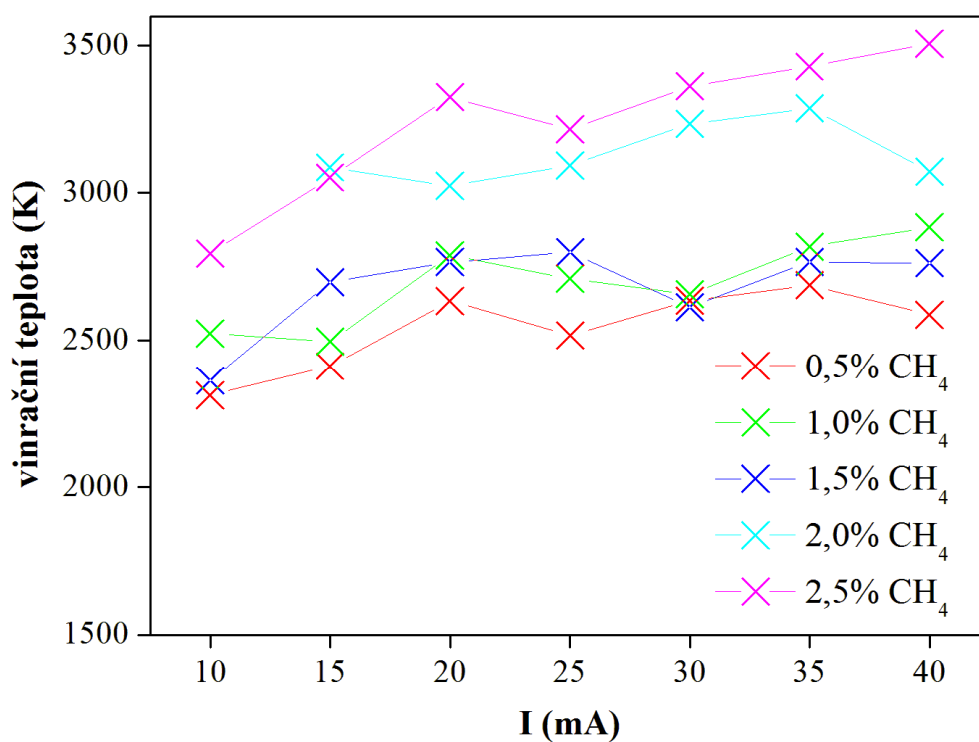
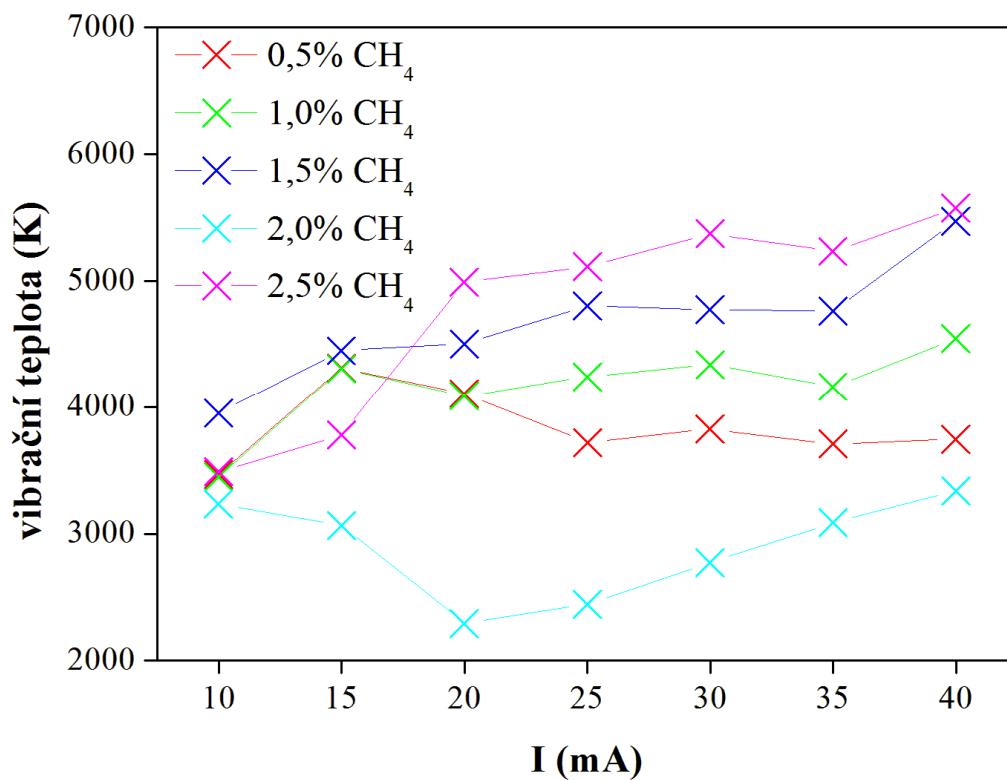
Obr. 27. Ukázka spektra a přiřazení jednotlivých vibračních pásů Swanova spektrálního systému C_2 .

Vibrační teplota druhého pozitivního systému dusíku ze sekvence $\Delta v = -1$ se mírně mění se změnou koncentrace metanu v dusíku a s rostoucím proudem ve výboji, jak je vidět na obr. 29. Vibrační teplota vypočtená ze Swanova systému C_2 s $\Delta v = +1$ se shodně zvyšuje jak s proudem dodaným do výboje, tak s rostoucím obsahem metanu v dusíku, jak ukazuje obr. 29.

Teplota elektronů nebyla počítána, protože intenzita čáry H_β byla příliš nízká a byla výrazně překryta pásy Swanova spektrálního systému C_2 .



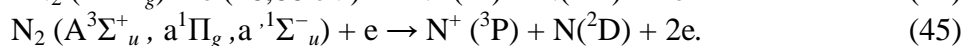
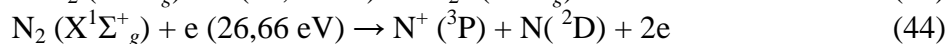
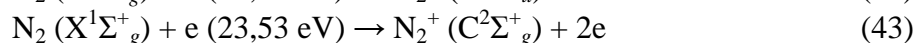
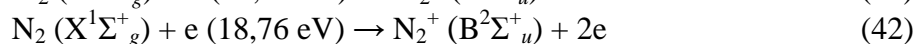
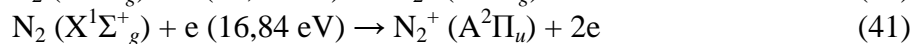
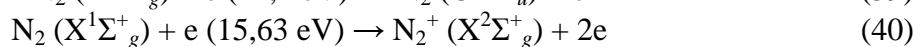
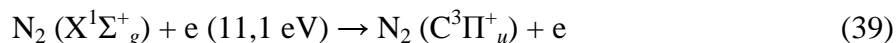
Obr. 28. Závislost vibračních teplot vypočtených z prvního negativního systému molekulárního iontu dusíku (nahore) a fialového systému CN (dole) na proudu dodávaném do výboje pro různé koncentrace CH₄ v N₂.



Obr. 29. Závislost vibrační teploty vypočtené z druhého pozitivního systému dusíku (nahore) a Swanova systému C₂ (dole) na proudu dodávaného do výboje pro různé koncentraci CH₄ v N₂.

Měření optických emisních spekter atmosférického výboje plyné směsi N₂ s CH₄, potvrdilo, že N₂ se bude podílet na řadě reakcí, vzhledem k jeho dominantnímu zastoupení

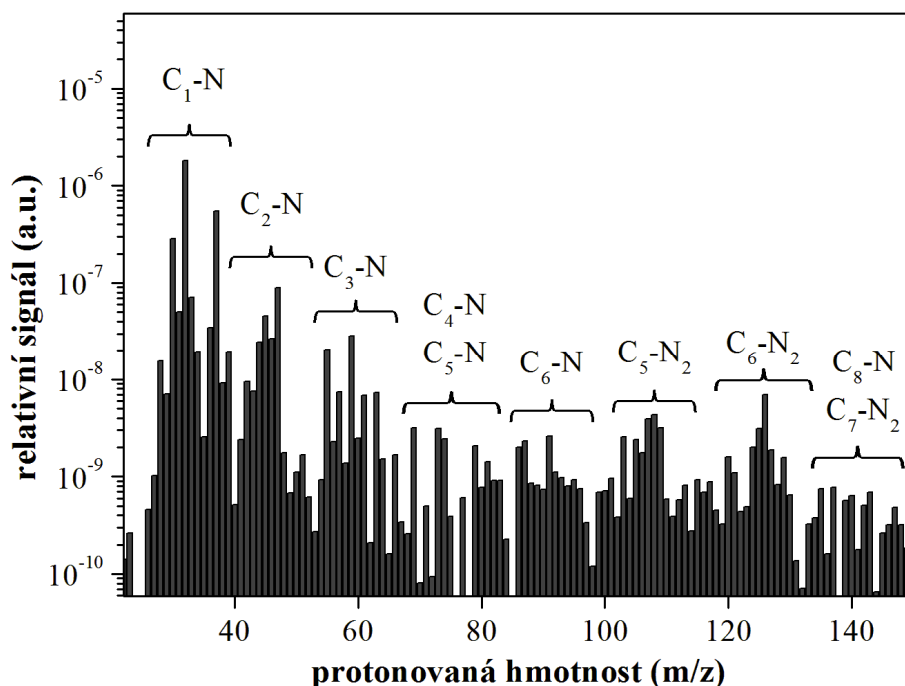
v plynné směsi. K disociaci dusíku dochází převážně nárazem elektronu, jak je uvedeno v reakcích 39 až 45 [101].



Excitovaný stav $\text{N}_2 (\text{C}^3\Pi_u^+)$ druhého pozitivního systému, vzniká přímým dopadem elektronů excitujících základní stav $\text{X}^1\Sigma_g^+$ [102, 103]. Je to výsledek střetu s elektrony podle reakce (39), jejichž energie je vyšší než prahová hodnota excitovaného stavu (11,1 eV). Reakce (42) je zodpovědná za ionizaci se současnou excitací N_2 molekuly ze základního stavu do stavu $\text{N}_2^+ (\text{B}^2\Sigma_u^+)$, což je horní stav prvního negativního systému molekulárního iontu dusíku. Naměřená spektra také zobrazují slabé čáry N^+ iontů, které mohou vznikat reakcí (44), kdy je energie elektronů vyšší než je 26 eV, nebo několika různými procesy přes metastabilní produkty dusíku, které probíhají ve více krocích viz např. reakce (45).

4.2 Výsledky a diskuze výsledků PTR-MS analýzy

Výsledky prezentované v této části byly publikovány v článku Töröková *et al.* [104]. Typické PTR-MS spektrum detekovaných plynných produktů vzniklých ve výboji rozdělené dle skupin (obsahu C-N-H) a protonované hmotnosti sloučenin je uvedené na obr. 30. Další tři spektra jsou uvedena na obr. 31, který prezentuje závislost vybraných hlavních zástupců detekovaných látek pro konkrétní experimentální podmínky, které byly proud ve výboji 40 mA při celkovém průtoku plynné směsi 200 sccm. Složení plynné směsi vstupující do reaktoru se lišilo v závislosti na příměsi metanu od 1 %, 3 % a 5 % do dusíku. Znázorněná hmotnostní spektra s rozdílnou příměsí metanu se zdají na první pohled velice podobná. Ovšem se zvyšujícím se množstvím metanu se měnila i intenzita sledovaných sloučenin, především u látek s vyšší hodnotou protonované hmotnosti nad 60. Tento viditelný rozdíl lze pozorovat ve spektrech s příměsí 3 % a 5 % metanu v dusíku. Vyšší koncentrace metanu v dusíku vede k produkci sloučenin s vyšší molekulovou hmotností. Takže nové píky s vyšší hmotností lze pozorovat ve spektru s příměsí 5 % CH_4 , jak vidíme na obr. 31 dole. Hlavní seznam všech detekovaných sloučenin i jejich protonovaných hmotností a sumárních vzorců je uveden v tab. 19. Detekované produkty výboje můžeme rozdělit do dvou skupin: (i) nitrily a (ii) uhlovodíky. Píky protonované hmotnosti 21 a 37, nejsou uvedeny v tabulce, protože odpovídají iontům D_2HO^+ a $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$, které pocházejí z ionizačního zdroje.



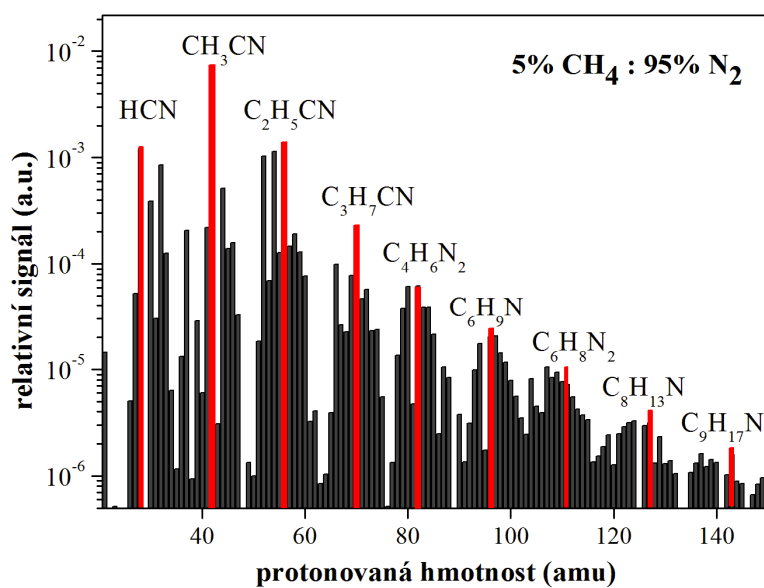
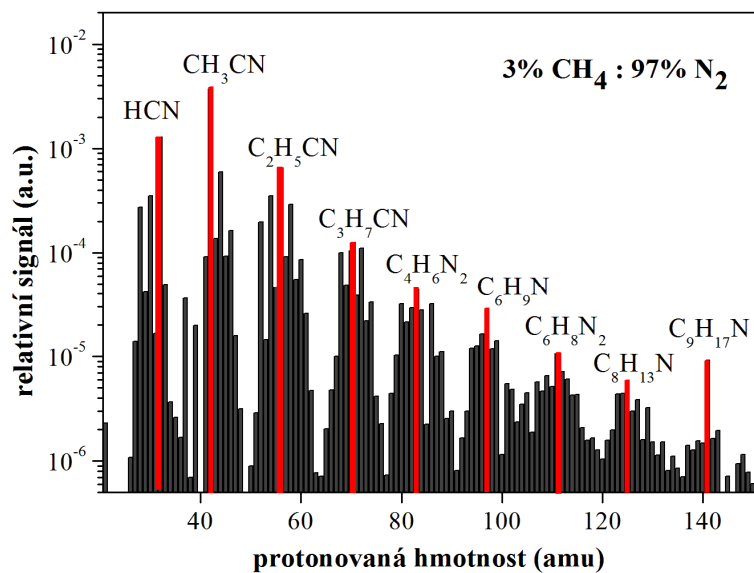
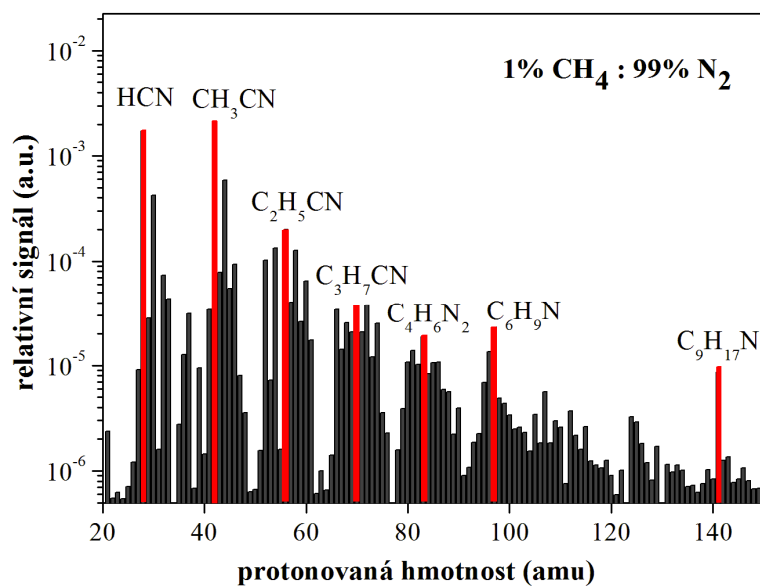
Obr. 30. Přehledové hmotnostní spektrum produktů vytvořených ve výboji ve směsi metanu s dusíkem v poměru 2:98 při průtoku plynu 50 sccm a proudu výboje 40 mA.

Hlavními produkty byly nitrily a to především kyanovodík HCN (protonovaná hmotnost = 28) a acetonitril CH_3CN (protonovaná hmotnost = 42), koncentrace těchto dvou sloučenin byla nejvyšší, jak je vidět i na obr. 31. Další detekované nitrilové sloučeniny byly: metanimin, metylamin, hydrazin, etenamin, metyldiazén, etylamin, propiolonitril, propen-nitril, proparylamin, 2-propanamin, butan-nitril, 4-metyl-pyrazol, 2,5-dimethyl-pyrazol

a nonanenitril. V malém množství byly stanoveny i uhlovodíky: acetylen, etylen, propyn, propen, 2-buten a cyklohexadien. Stejně sloučeniny byly již dříve stanoveny za využití jiných analytických technik ve studiích [97, 105]. Amoniak NH₃ (protonovaná hmotnost 18) nebyl touto technikou stanoven, protože jeho molekulová hmotnost je nižší než 21. Protonovaná hmotnost 21 (molekulová hmotnost vody = H₂O) je nejnižší hmotnostní limit pro použití PTR-QMS techniky, protože nelze skenovat nižší hmotnosti z důvodu saturace hmotnostního spektrometru.

Tab. 19. Hlavní sloučeniny detekované PTR-MS technikou.

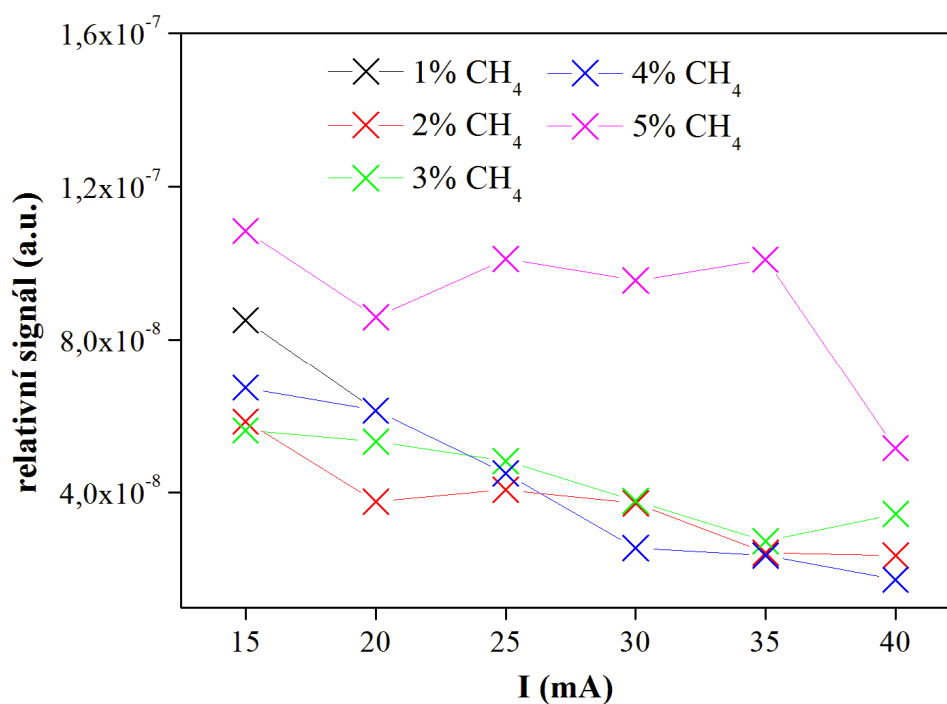
Detekované sloučeniny	Vzorec	Proton. hmot. (amu)	Detekované sloučeniny	Vzorec	Proton. hmot. (amu)
Acetylen	C ₂ H ₂	27	Propen-nitril	C ₂ H ₃ CN	54
Kyanovodík	HCN	28	Proparylamin	C ₃ H ₃ NH ₂	56
Etylen	C ₂ H ₄	29	Propan-nitril	C ₂ H ₅ CN	56
Metanimin	CH ₃ N	30	Vinylimin	C ₃ H ₃ NH ₂	56
Amino-metyl	CH ₂ NH ₂	31	2-Buten	C ₄ H ₈	57
Diimin	H ₂ N ₂	31	2-Metylpropen	C ₄ H ₈	57
Metylamin	CH ₃ N	32	Cyklopropylamin	C ₃ H ₅ NH ₂	58
Hydrazin	H ₄ N ₂	33	2-Propanimin	C ₃ H ₆ NH	58
Propyn	C ₃ H ₄	41	Dimetyl-diazen	CH ₃ N ₂ CH ₃	59
1,2-Propadien	C ₃ H ₄	41	Propanamin	C ₃ H ₇ NH ₂	60
Acetonitril	CH ₃ CN	42	Butan-nitril	C ₃ H ₇ CN	70
Isocyano-metan	C ₂ H ₃ N	42	Cyklohexadien	C ₆ H ₈	81
Cyklopropan	C ₃ H ₆	43	Pyrazin	C ₄ H ₄ N ₂	81
Propen	C ₃ H ₆	43	4-Metyl-pyrazol	C ₄ H ₆ N ₂	83
Kyanamid	H ₂ NCN	43	Pyridinamin	C ₅ H ₆ N ₂	95
Etenamin	C ₂ H ₃ NH ₂	44	Pyrazole-2,5-dimetyl	C ₆ H ₉ N	96
Metyldiazen	CH ₃ N ₂ H	45	Benzendiamin	C ₆ H ₈ N ₂	109
Etylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	46	Cykloheptyl-kyanid	C ₈ H ₁₃ N	124
Metylhydrazin	CH ₃ N ₂ H ₃	47	Nonan-nitril	C ₉ H ₁₇ N	140
Propiolonitril	C ₂ H ₃ CN	52			



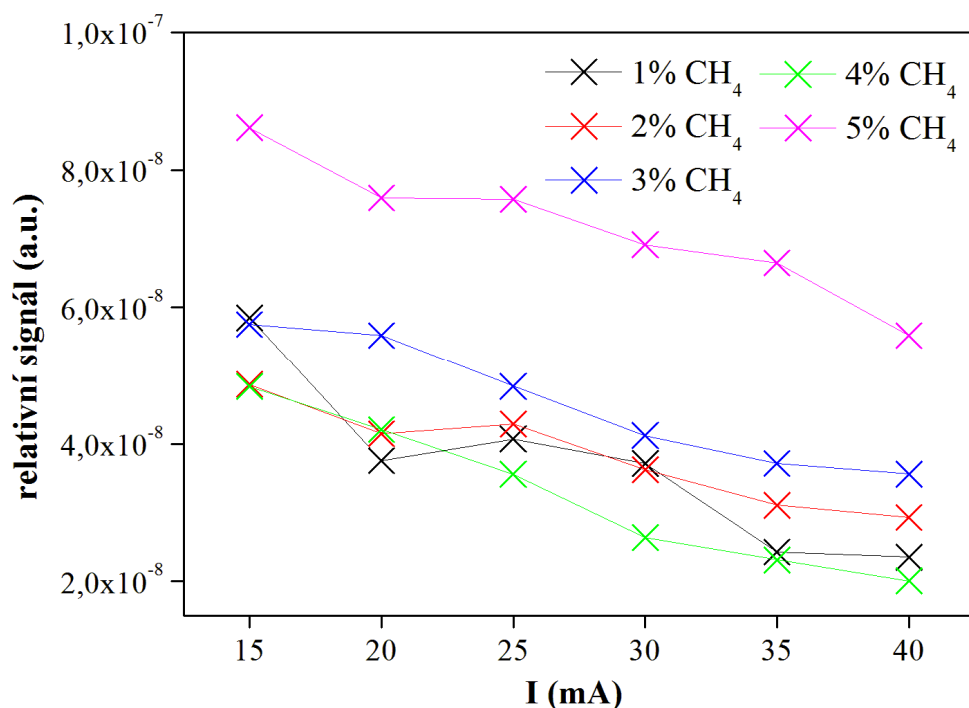
Obr. 31. Hmotnostní spektra plyných produktů v závislosti na příměsi metanu 1, 3 a 5 % v dusíku.

Podle kapitoly 3.4.2 zabývající se zpracování experimentálních dat byla spektra měřena pro různé experimentální podmínky od zapálení výboje až po dobu stability, která byla v rozmezí 240 až 700 skenů. Z naměřených hmotnostních spekter bylo zprůměrováno posledních 100, což je bráno jako odpovídající hodnota relativní intenzity stanovované látky.

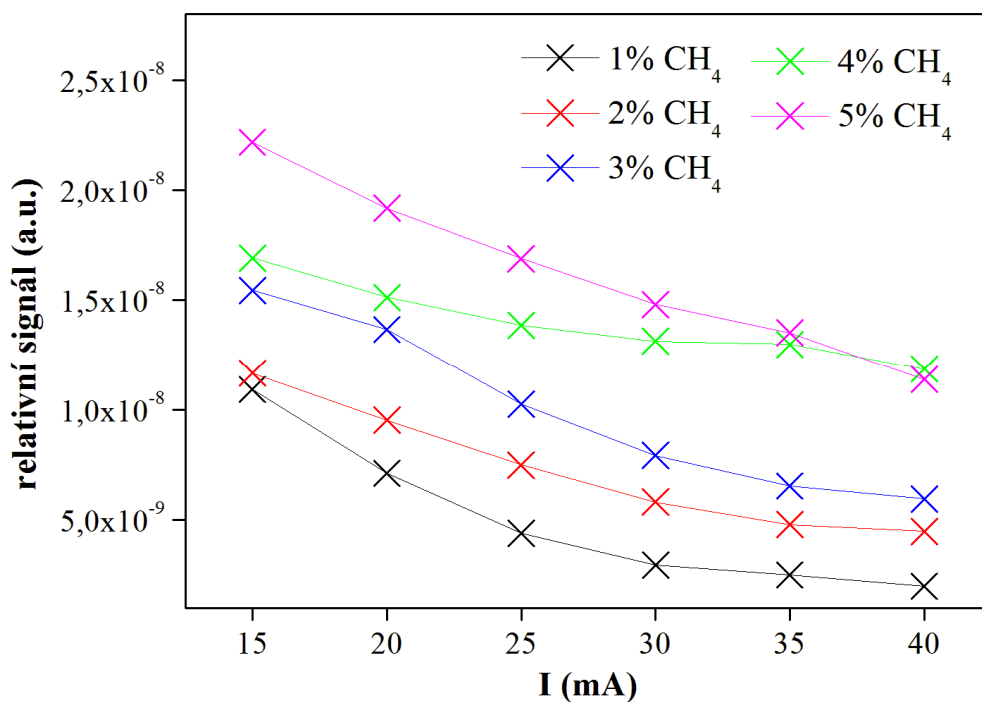
Relativní kvantitativní analýza vybraných dusíkatých sloučenin kyanovodíku, acetonitrilu a propan-nitrilu za rozdílných experimentálních podmínek je znázorněna na obr. 32 až obr. 34. Obrázky prezentují závislost relativní intenzity sloučenin na složení plyné směsi vstupující do reaktoru a také na proudu dodávaného do výboje. Při zvyšující se koncentraci metanu v rozmezí od 1 % až 5 % rostly hodnoty relativních intenzit kyanovodíku, acetonitrilu i propan-nitrilu. V závislosti na proudu ve výboji relativní intenzity těchto tří nitro-sloučenin klesaly. Největší změny intenzit produktů nastávají v plyné směsi obsahující 5 % metanu v dusíku. To může být způsobeno nárůstem množství složitějších látek. Trendy závislostí jsou podobné pro všechny případy, ale je tam malý nárůst intenzity (mezi 25 až 30 mA). To je pravděpodobně v důsledku experimentální chyby, protože bylo provedeno pouze jedno měření.



Obr. 32. Závislost relativního signálu kyanovodíku na výbojovém proudu a složení plyné směsi 1-5 % CH₄ v N₂.



Obr. 33. Závislost relativního signálu acetonitrilu na výbojovém proudu a složení plynné směsi 1-5 % CH₄ v N₂.



Obr. 34. Závislost relativního signálu propan-nitrilu na výbojovém proudu a složení plynné směsi 1-5 % CH₄ v N₂.

Vznik dusíkatých látek je jedním z hlavních procesů probíhajících za našich experimentálních podmínek. Dusík jako dominantní složka plynné směsi, kde je jen malá

příměs metanu, se podílí na řadě chemických reakcí. Například vznik HCN může být popsán přímou reakcí:



a/nebo dvou krokovou reakcí:



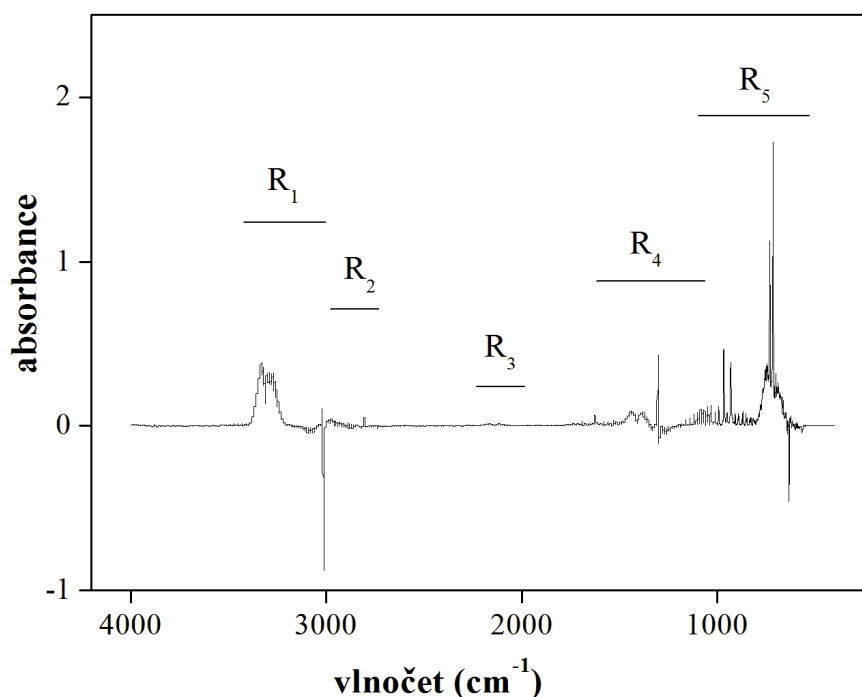
prostřednictvím vysoce nestabilního meziprojektu H_2CN [106]. Jak je uvedeno v tab. 19, nitrily jako jsou kyanovodík, metylamin, hydrazin, acetonitril, etenamin, metyldiazén, propen-nitril, butan-nitril a nonan-nitril vznikají v důsledku elektronem iniciované disociace a následnou rekombinací kyano-skupiny. Výsledné kvantitativní složení plynných produktů lze prezentovat vztahem: $\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} > \text{C}_3\text{H}_7\text{CN} > \text{C}_4\text{H}_9\text{CN} > \text{C}_6\text{H}_9\text{N} > \text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Disociační energie N_2 , CH a CN vazeb hraje důležitou roli v mechanismu vzniku nitrilových sloučenin. Hlavní detekované nitrilové sloučeniny byly v našich experimentálních podmínkách substituovány těmito funkčními skupinami: kyano ($-\text{CN}$), amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, a $-\text{N} <$), a / nebo imino ($-\text{HC}=\text{N}-$). Sloučeniny s těmito funkčními skupinami byly již dříve zjištěny také v horní stratosféře Titanu [40, 107, 108].

4.3 Výsledky a diskuze z FTIR analýzy

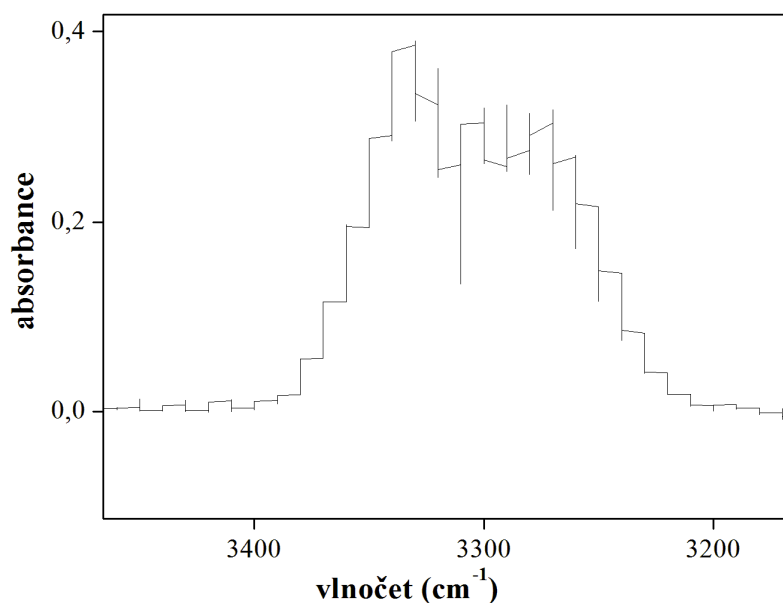
4.3.1 Charakterizace infračerveného spektra

Typické infračervené spektrum z in-situ FTIR analýzy získané pomocí průtočné květy můžeme vidět na obr. 35. Spektrum bylo změřeno při experimentálních podmínkách složení plyné směsi 2 % CH₄ a 98 % N₂ při průtoku plynu 200 sccm a výkonu dodávaného do výboje ve výši 15 W. Toto spektrum bylo rozděleno do pěti částí dle vlnočtů: R₁ (3500-3000 cm⁻¹), R₂ (3000-2700 cm⁻¹), R₃ (2280-2000 cm⁻¹), R₄ (1800-200 cm⁻¹) a R₅ (1200-600 cm⁻¹). Je třeba poznamenat, že dvouatomové molekuly, jako jsou N₂ a H₂, nemohou být stanoveny pomocí FTIR.



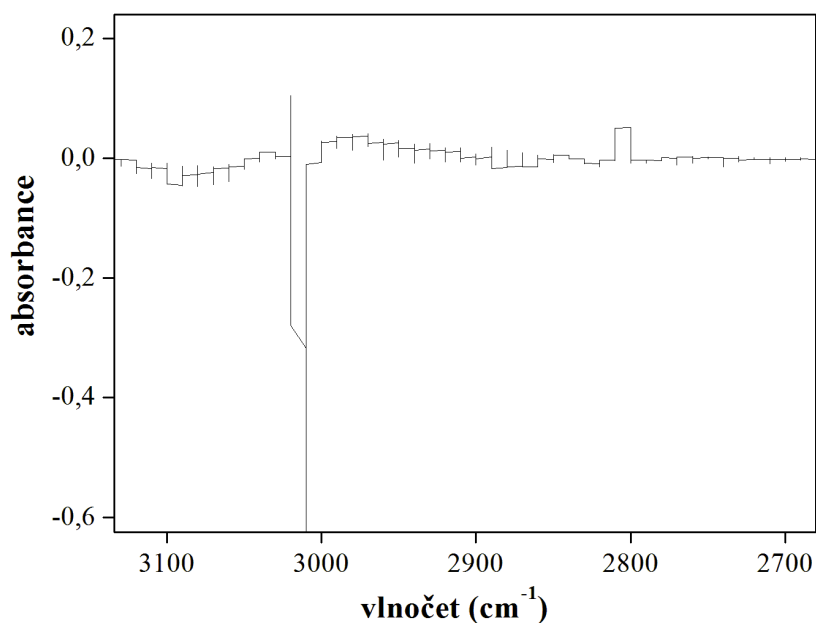
Obr. 35. Charakterizace klasického FTIR spektra a organických produktů atmosférického výboje s rozdělením do pěti částí dle vlnočtů.

Spektrální pásy spadající do skupiny R₁ náleží skupině látek s -CH vazbami. Absorpční píky v rozmezí mezi 3200 a 3400 cm⁻¹ patří do skupiny alkinů a nitrilů s CH metylovým radikálem, jak je znázorněno na obrázku obr. 36. Další slabší píky aromatických uhlovodíků vidíme v rozmezí od 3000 do 3100 cm⁻¹. Ostré píky v oblasti 3334 a 3342 cm⁻¹ připadají sloučeninám s NH substituenty.



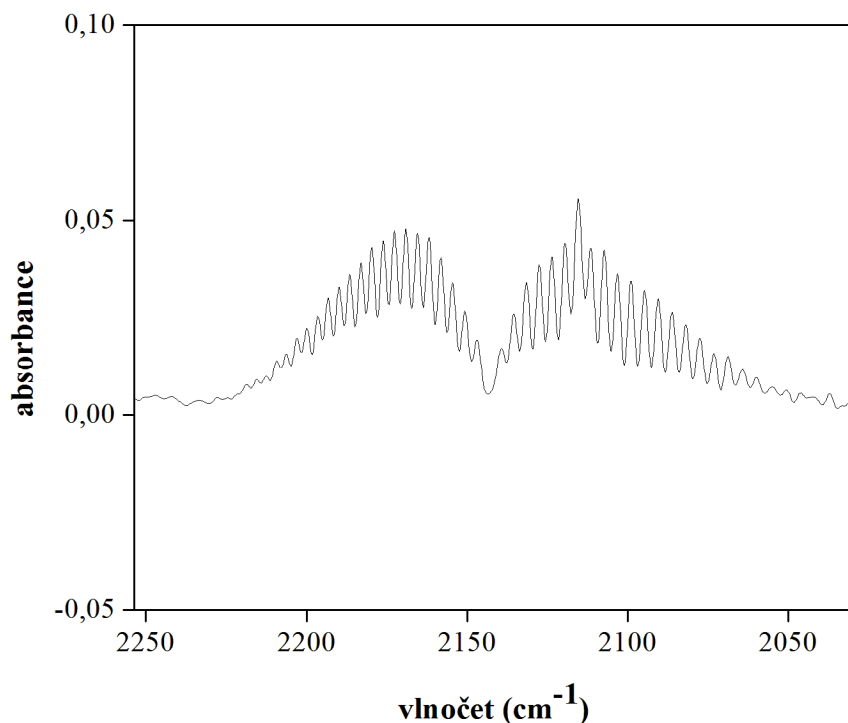
Obr. 36. Ukázka spektra části R₁.

Do skupiny R₂ můžeme zařadit sloučeniny s navázanými $-\text{CH}_2$ a $-\text{CH}_3$ skupinami nacházejícími se v oblasti absorpčních pásů okolo 2800 až 3100 cm^{-1} , ukázka spektra je na obrázku obr. 37. Při nízkém obsahu metanu je pozorována menší tvorba aminů, což je v důsledku nižšího množství primárních atomů uhlíků. Nelze ovšem zanedbat slabé absorpční píky okolo 3220 cm^{-1} , které by mohly odpovídat sloučeninám s $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{NH}$ radikálovými skupinami. Sekundární a terciální aminy navázané na CH_2 nebo CH_3 metylové skupiny lze vyloučit z důvodů absence absorpčních pásů v oblasti mezi 2820-2750 cm^{-1} . Absorpční pásy okolo 3050 cm^{-1} přiřazujeme aromatickým sloučeninám, ovšem jejich množství je velmi malé, vzhledem k nedostatku nebo jen velmi malému množství aromatických sloučenin s C–H vazbou.



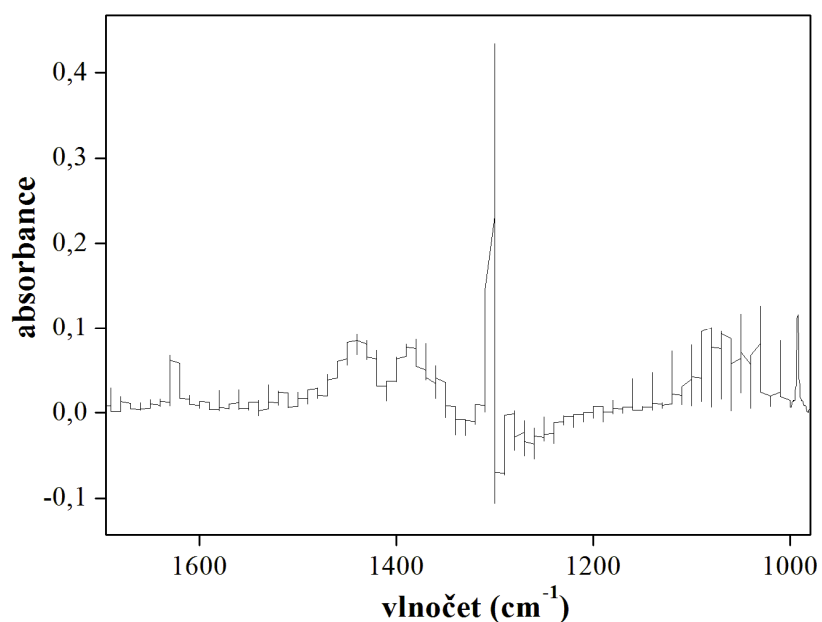
Obr. 37. Ukázka spektra části R₂.

Oblast spektra označená R_3 vymezuje absorpční pásy kolem 2200 cm^{-1} , které náležejí sloučeninám s chemickými vazbami typickým pro skupiny $-\text{CN}$, $-\text{NC}$ a $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ v rozmezí $2215\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$, jak je znázorněno na obr. 38. Objevují se zde také slabé pásy ležící v rozsahu $2100\text{-}2140\text{ cm}^{-1}$ připadající vazbě $\text{C}=\text{C}$.



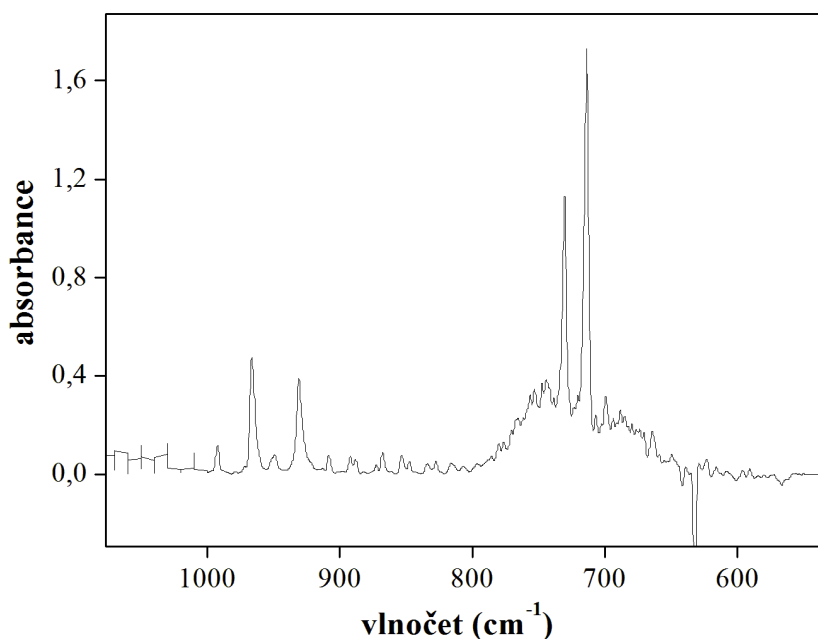
Obr. 38. Ukázka spektra části R_3 .

Oblast R_4 je velmi složitá, protože se v této oblasti projevuje řada různých funkčních skupin. Rozsah této oblasti je výjimečný svým obsahem hlavních píků o vlnočtech 1736, 1626, 1613, 1595, 1579, 1560, 1543, 1532, 1484, 1444, 1435, 1371, 1356 a 1349 cm^{-1} , jak je uvedeno na obr. 39. Tyto absorpční pásy náležejí vazebným skupinám $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ a $-\text{NH}_2$. Dále se zde nachází sloučeniny s metylovými radikály $=\text{CH}_2$ a $-\text{CH}_3$ v rozsahu $1405\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$, resp. $1430\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$. Pík o vlnočtu 1486 cm^{-1} je zařazen do skupiny aromatických sloučenin.



Obr. 39. Ukázka spektra části R₄.

Jako poslední je oblast R₅ (znázorněna na obr. 40) zahrnující hlavní a vedlejší produkty tvořené ve výboji. Silné absorpční píky o vlnočtech 966, 930, 729, 713 cm⁻¹ patří sloučeninám NH₃, C₂H₂ a HCN, které lze dobře kvantifikovat v tomto typu výboje. Slabší absorpční pásy o vlnočtech 1158, 1054, 944, 922, 872, 747 cm⁻¹ jsou typické pro molekulu C₃H₈. Píky na vlnočtu 673 cm⁻¹ a okolo 1484 cm⁻¹ patří sloučenině obsahující aromatické jádro benzenu. Detekce sloučenin C₃H₈ a C₆H₆ je poměrně obtížná, protože metylový radikál =CH₂ umístěný na 747 cm⁻¹ a ≡CH radikál nacházející se na 673 cm⁻¹, se překrývají silnými absorpčními pásy se sloučeninami C₂H₂ a HCN. Malé detekovatelné množství 1,3-butadienu (C₄H₆) bylo identifikováno v absorpčních pásích 1112, 988 a 908 cm⁻¹.



Obr. 40. Ukázka spektra části R₅.

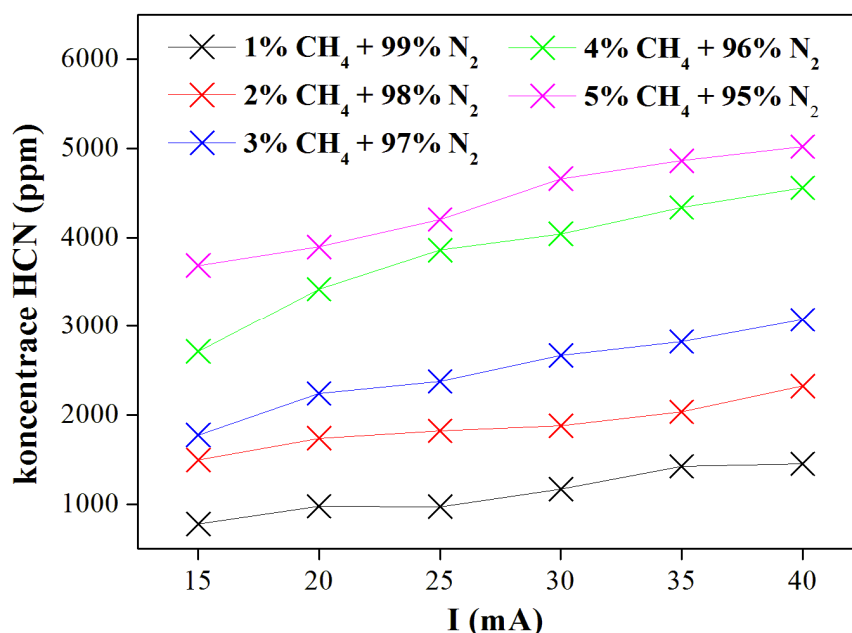
Slabou intenzitu absorpčních pásů $-\text{CH}_3$ metylového radikálu můžeme pozorovat v rozmezí $1350\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, které je společné i pro $\equiv\text{CH}$ při 2973 cm^{-1} , tyto hodnoty patří molekule etanu (C_2H_6). Zbývající metylové absorpční pásy se nacházejí ve spektru v rozmezí vlnočtů $3200\text{-}2704\text{ cm}^{-1}$, $1408\text{-}1169\text{ cm}^{-1}$ a dále pozorované na vlnočtech v rozmezí $3386\text{-}3217\text{ cm}^{-1}$, jsou typické pro $\equiv\text{CH}$ absorpční pásy patřící kyanovodíku HCN a acetylenu C_2H_2 . Dále byl detekován eten C_2H_4 , který má charakteristické absorpční píky mezi 800 a 1100 cm^{-1} a mezi $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ s maximy při vlnočtech 949 cm^{-1} a při 3138 cm^{-1} . Absorpční pík na vlnočtu 663 cm^{-1} o silné intenzitě odpovídá kyanoacetylenu HC_3N . Také byl hledán akrylonitril ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$) na vlnočtu 954 cm^{-1} , allyl kyanid ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) na vlnočtu 942 cm^{-1} a meta-krylonitrily ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) na vlnočtu 928 cm^{-1} , ale žádné zjevné absorpční píky neodpovídaly těmto sloučeninám. Relativně silné absorpční pásy propionitrilu ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$) lze pozorovat na vlnočtu 1075 cm^{-1} . Acetonitril, který byl stanoven během mise sondy Cassini-Huygens, má slabé absorpční píky na vlnočtech 1042 a 1447 cm^{-1} .

4.3.2 Kvantitativní analýza vybraných plynných produktů

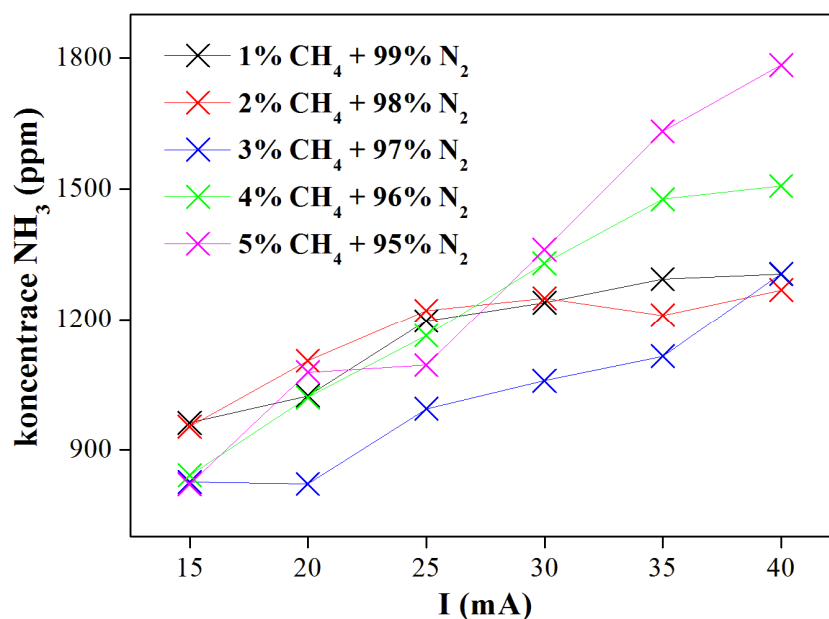
Kromě CH_4 pásů na vlnočtu $3230\text{--}2704\text{ cm}^{-1}$ a $1408\text{--}1169\text{ cm}^{-1}$, byly identifikovány absorpční pásy $\text{C}=\text{C}$ na vlnočtech $3386\text{--}3217\text{ cm}^{-1}$. Další identifikovaný silný absorpční pík odpovídající HCN na vlnočtu 713 cm^{-1} , vedle něj slabý pík na 729 cm^{-1} odpovídá sloučenině C_2H_2 . Sloučenina C_2H_4 byla stanovena v rozmezí absorpčních pásů mezi $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, maximum bylo na vlnočtu 956 cm^{-1} a také slabé pásy na vlnočtech v rozmezí $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, kde maximum bylo při 3138 cm^{-1} . S ohledem na množství absorpčních píků shodných pro většinu sloučenin, bylo možné pro kvantitativní analýzu vybrat pouze dvě sloučeniny, a to HCN 1435 cm^{-1} a NH_3 966 cm^{-1} . Z naměřených hodnot absorbance byly vypočteny koncentrace jednotlivých sloučenin za použití Beer-Lambertova zákona.

Závislost koncentrace HCN a NH_3 na složení plynné směsi vstupující do výboje je znázorněna na obr. 41 a obr. 42. Zvýšení koncentrace CH_4 od 1 % až do 5 % ve směsi s dusíkem vede ke zvýšení nejen koncentrace kyanovodíků a amoniaku, ale roste i produkce složitějších uhlikatých látek. Jak je znázorněno na obrázcích, má na koncentraci produktů výboje vliv i hodnota proudu dodávaného do výboje. Čím větší byla hodnota proudu od 15 do 40 mA, tím více HCN a NH_3 ve výboji vznikalo. Nárůst koncentrace NH_3 se nezvyšuje tak dramaticky jako koncentrace HCN , vzrostla jen asi 2,5 krát od 700 asi do 1800 ppm. Koncentrace HCN vzrostla 5 krát více od 1000 do 5000 ppm v závislosti na množství CH_4 ve směsi s N_2 .

Při experimentech s vyšším obsahem metanu se na stěnách uvnitř reaktoru vytvořily pevné uhlovodíky. Množství tuhých uhlovodíků se zvyšovalo s rostoucí koncentrací metanu v plynné směsi s dusíkem. Vzniklý depozit ze stěn zatím nebyl analyzován vzhledem k jeho malému množství a komplikacím při odběru vzorku zejména v důsledku kontaminace kyslíkem a vlhkostí.



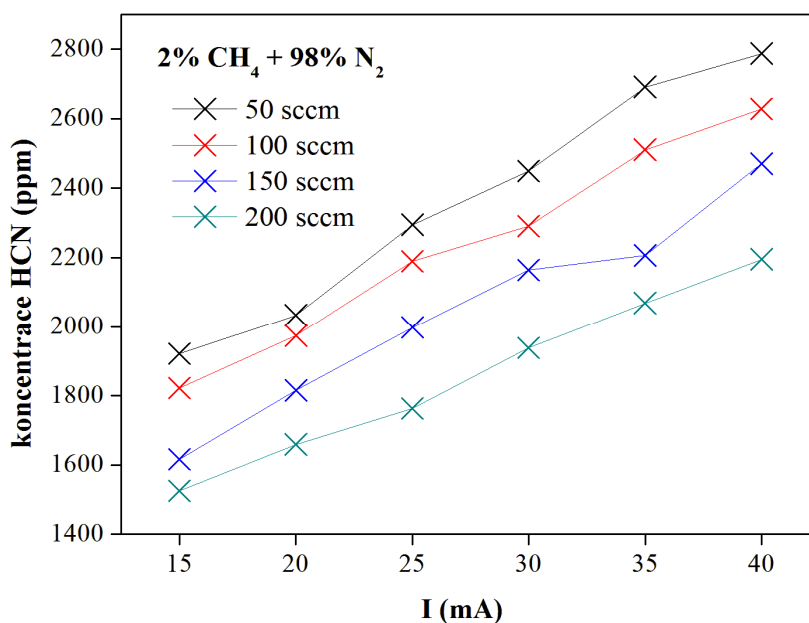
Obr. 41. Závislost koncentrace kyanovodíku na proudu ve výboji a složení plynné směsi metanu v dusíku.



Obr. 42. Závislost koncentrace amoniaku na proudu ve výboji a složení plyné směsi metanu v dusíku.

Závislost koncentrace produktů na velikosti toku směsi plynů reaktorem je znázorněna na obr. 43. Koncentrace HCN je nejvyšší pro průtok plynu 50 sccm a postupně s rostoucím průtokem k hodnotě 200 sccm jeho koncentrace klesá. Můžeme také vidět závislost koncentrace HCN na dodávaném proudu do výboje. Při nižším průtoku plyné směsi reaktorem se prodlouží doba pobytu plynu v aktivní oblasti výboje, vzroste disociace a tím se zvýší i množství plyných produktů.

Vznik produktů je doprovázena poklesem koncentrace CH_4 ve vstupující směsi, ale z důvodu překrývání CH_2 a CH_3 absorpčních pásů v CH_4 oblasti nelze určit stupeň jeho rozkladu z naměřených změn v absorpčních spektrech.



Obr. 43. Závislost koncentrace kyanovodíku na proudu ve výboji a průtoku plyné směsi reaktorem od 50 do 200 sccm.

4.3.3 Vliv příměsi H₂ na složení produktů výboje

V atmosféře Titanu bylo prokázáno nezanedbatelné množství vodíku. Proto byla realizována série měření zaměřená na vliv této příměsi na produkty vznikající ve výboji. FTIR spektrum produktů výboje pro experimentální podmínky s příměsí 1 % vodíku je shodné se spektrem bez příměsi H₂, a proto zde není uvedeno. Shoda byla zaznamenána u všech spekter s rozdílným molárním poměrem sloučenin CH₄-H₂-N₂, byl však pozorován nárůst absorbance některých sloučenin. Nejvíce zastoupený ve všech spektrech byl kyanovodík v maximech na vlnočtech 1435 cm⁻¹ a 720 cm⁻¹. Další významný produkt, identifikovaný ve spektrech byl amoniak s maximem na vlnočtu 966 cm⁻¹. S ohledem na množství absorpčních píků shodných pro většinu sloučenin, bylo možné pro kvantitativní analýzu vybrat pouze dvě sloučeniny a to kyanovodík (1435 cm⁻¹) a amoniak (966 cm⁻¹). Z naměřených hodnot absorbance byly vypočteny koncentrace jednotlivých sloučenin za použití Beer-Lambertova zákona.

Závislosti koncentrací HCN a NH₃ na složení plynné směsi vstupující do výboje, na příměsí metanu (1-5 %) a vodíku (1 %) v dusíku jsou znázorněny na obr. 44 a obr. 45. Zvýšení koncentrace CH₄ od 1% až do 5% ve směsi s N₂ a také příměs 1 % H₂ vede ke zvýšení koncentrace nejen HCN a NH₃, ale celkově látek produkovaných ve výboji. Jak je znázorněno na obrázcích, má na koncentraci produktů výboje vliv i hodnota proudu dodávaného do výboje. Čím větší je hodnota proudu, tím více HCN a NH₃ ve výboji vzniká. Na zvýšení koncentrace HCN a NH₃ se podílí i vodík přidávaný do plynné směsi vstupující do reaktoru. Nárůst koncentrace HCN se zvyšuje dramaticky, jeho koncentrace vzrostla pětinašobně z 1000 do 5500 ppm. Koncentrace NH₃ vzrostla pozvolněji, skoro trojnásobně od hodnot od 700 až do 1800 ppm oproti HCN.

Je tedy zřejmé, že nárůst koncentrace produktů výboje byl ovlivněn i příměsí H₂ do plynné směsi CH₄-N₂. V plazmatu je molekulární vodík disociován na atomární vodík, přičemž vznikají i další reaktivní částice:



Další možností rozpadu H₂ je absorpce fotonu o vlnové délce kratší než 277 nm:

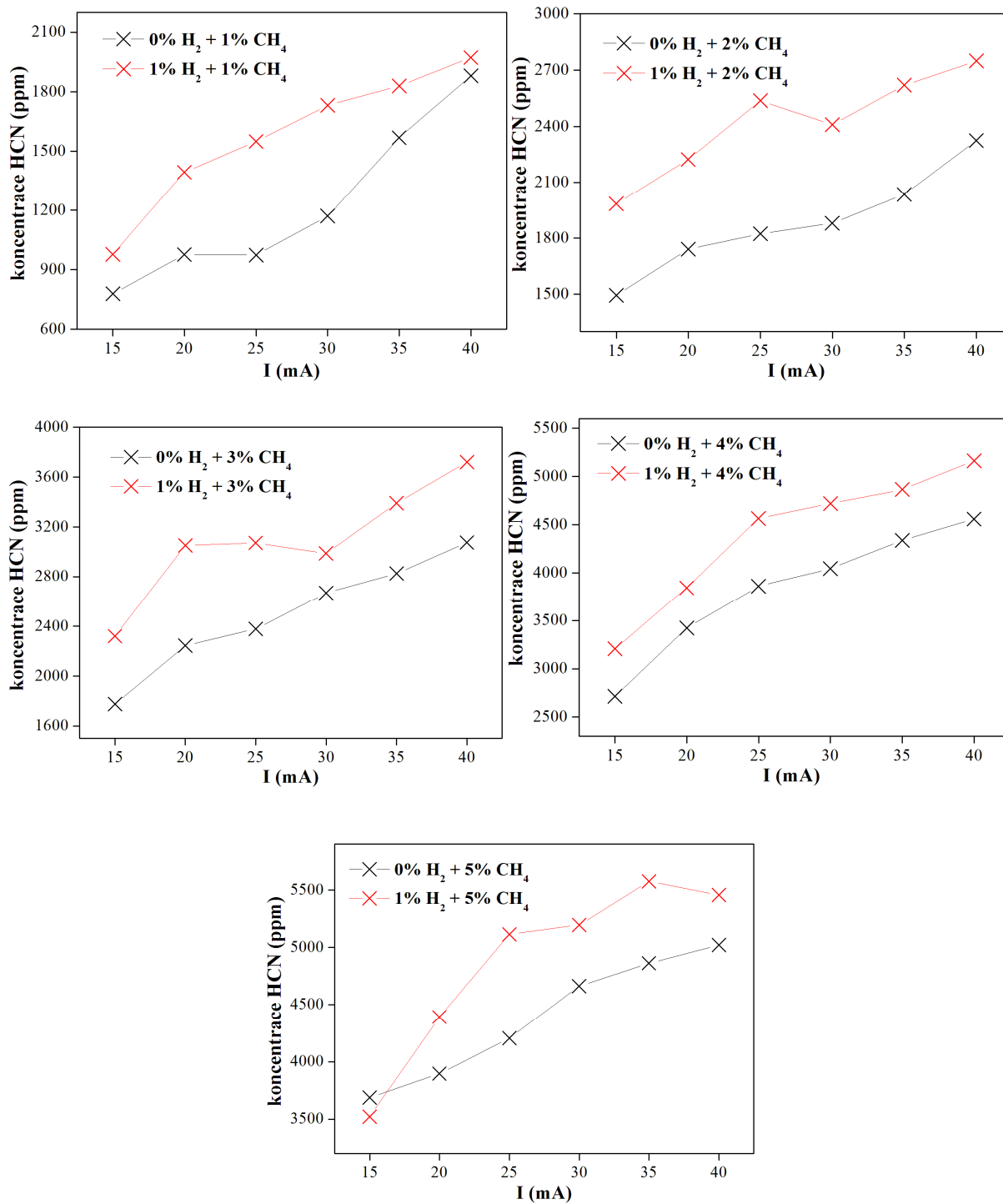


Excitované molekuly vodíku a atomární vodík jsou v plazmatu reaktivní a proto může docházet k jejich rychlé reakci s dalšími radikály za vzniku nízkomolekulárních uhlovodíků, jak uvádí reakce 54, 55.

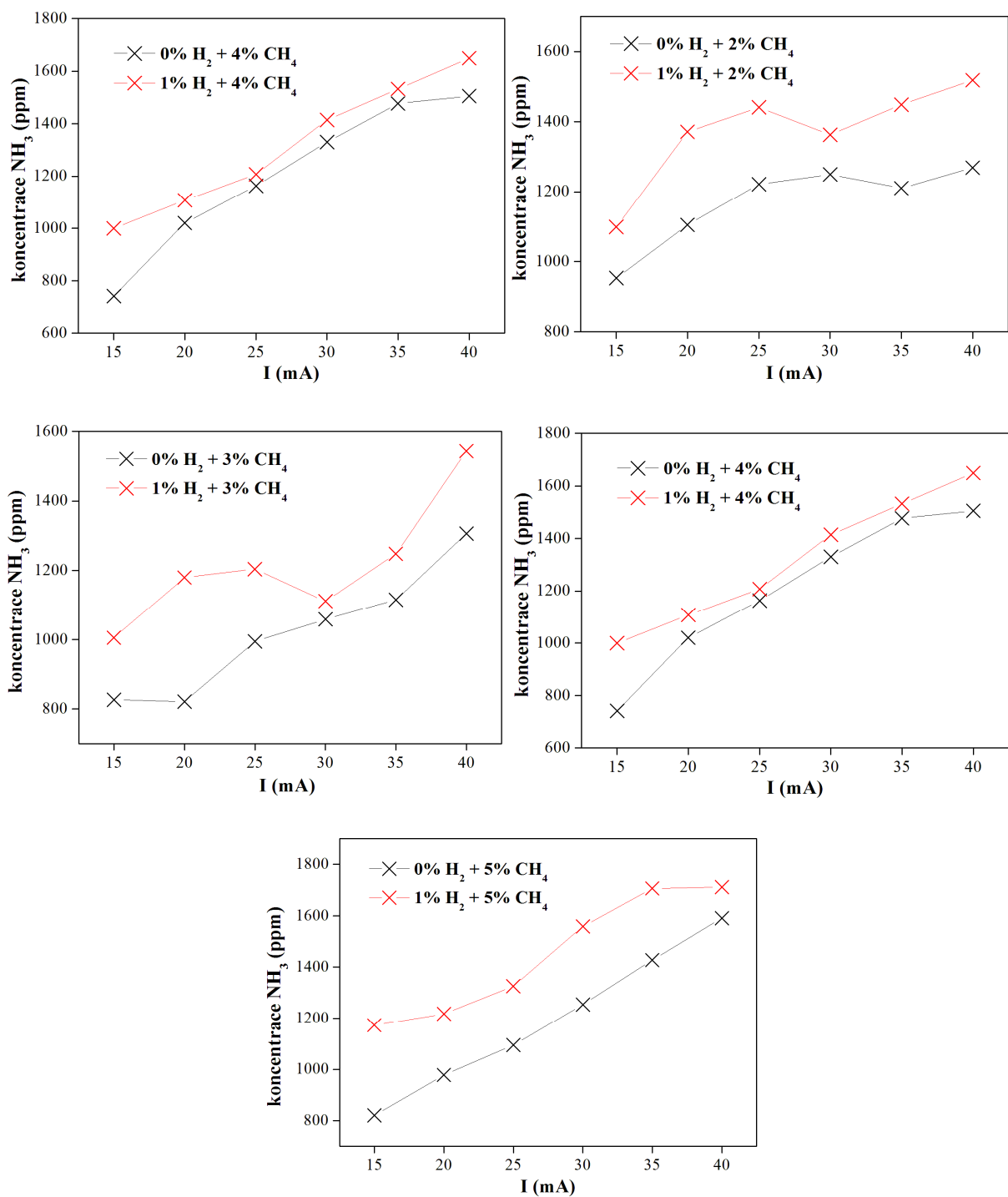


Vodíkové radikály a excitované molekuly mohou také rychle reagovat za vzniku dusíkatých látek vzhledem k množství dusíku obsaženého v plynné směsi vstupující do reaktoru. Následující reakce uvádí možný vznik HCN přes meziprodukt H₂CN, který vzniká reakcí:





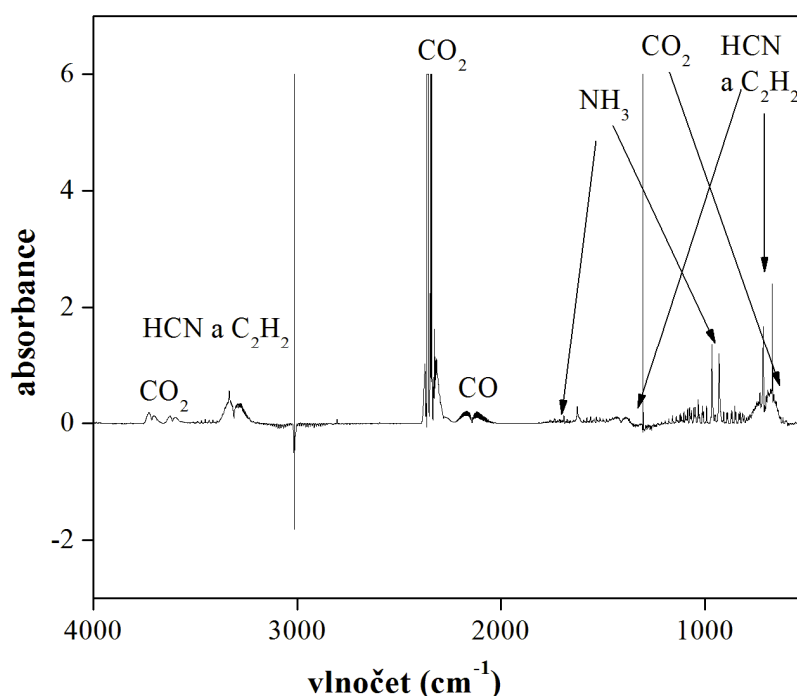
Obr. 44. Závislost koncentrace kyanovodíku na počáteční koncentraci metanu v dusíku s a bez příměsí vodíku.



Obr. 45. Závislost koncentrace amoniaku na počáteční koncentraci metanu v dusíku s a bez příměsí vodíku.

4.3.4 Vliv příměsí CO₂ na složení produktů výboje

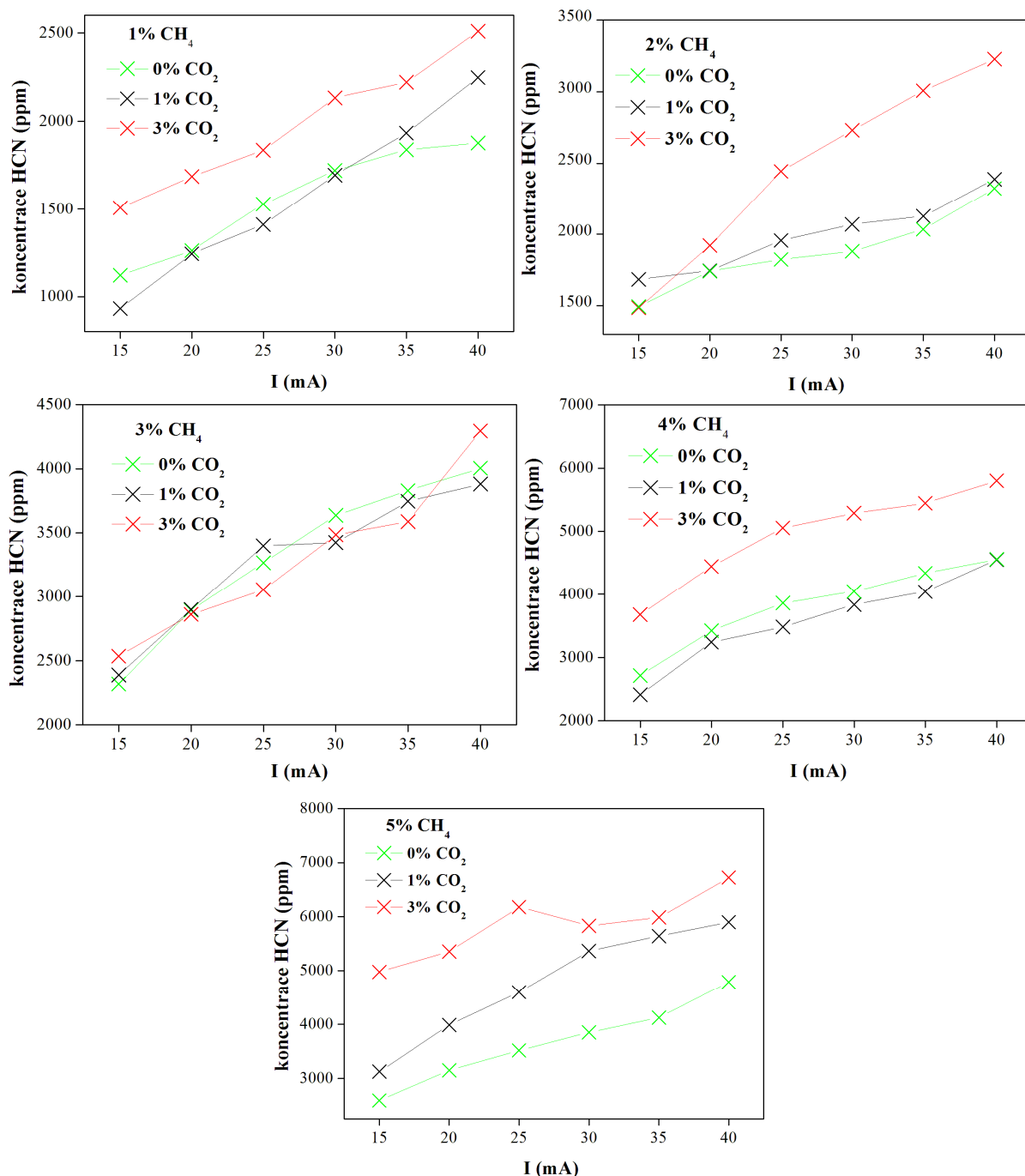
Některé studie poukazují na přítomnost malého množství oxidu uhličitého v atmosféře Titanu, a proto byla realizována jedna série měření zaměřených na studium vlivu této příměsi. Typické FTIR spektrum produktů výboje pro experimentální podmínky s příměsí 1 % metanu a 0,5 % oxidu uhličitého v dusíku při průtoku směsi 50 sccm a proudu výboje 30 mA je znázorněno na obr. 46. Podobná spektra byla zaznamenána u všech rozdílných molárních poměrů sloučenin CH₄-CO₂-N₂. Nejvíce zastoupený ve všech spektrech byl opět HCN s maximy na vlnočtech 1435 cm⁻¹ a 720 cm⁻¹. Mezi další významné produkty identifikované ve spektru patří NH₃ s maximem na vlnočtu 966 cm⁻¹ a acetylenem (C₂H₂) s maximem na vlnočtu 729 cm⁻¹, stejně tak i oxid uhličitý (CO₂) na vlnočtech v rozmezí 3750-3550 cm⁻¹, okolo 2350 cm⁻¹ a okolo 700 cm⁻¹, a také oxid uhelnatý (CO), která má absorpční píky v rozmezí 2200-2050 cm⁻¹. Vzhledem na množství absorpčních píků shodných pro většinu sloučenin, bylo možné pro kvantitativní analýzu opět vybrat pouze dvě sloučeniny, a to kyanovodík (1435 cm⁻¹) a amoniak (966 cm⁻¹). Z naměřených hodnot absorpance byly vypočteny koncentrace jednotlivých sloučenin za použití Lambert-Beerova zákona.



Obr. 46. FTIR spektrum organických produktů výboje za experimentálních podmínek s příměsí 1 % metanu a 0,5 % oxidu uhličitého v dusíku při průtoku směsi 50 sccm a proudu výboje 30 mA.

Závislosti koncentrací HCN a NH₃ na složení plyné směsi vstupující do výboje pro příměs CH₄ od 1 až po 5 % a pro CO₂ od 1 do 3 % v N₂ jsou znázorněny na obr. 47 a obr. 48. Zvyšující se koncentrace CH₄ od 1% až do 5% a rostoucí příměs CO₂ od 1 % k 3 % ve směsi s N₂ vede také ke zvýšení koncentrace HCN a NH₃ produkovaného výbojem. Jak je znázorněno na obrázcích, má na koncentraci produktů výboje vliv i hodnota proudu dodávaného do výboje. Čím více rostla hodnota proudu od 15 k 40 mA, tím více HCN a NH₃ ve výboji vznikalo. Koncentrace HCN jako dominantní dusíkaté sloučeniny produkované výbojem vzrostla vlivem koncentrace CH₄ a proudu ve výboji přibližně 6 krát z 1000 na 6500 ppm. Oproti tomu bylo zvýšení koncentrace u NH₃ pozvolnější, kdy se jeho množství

zvýšilo přibližně jen 3 krát od 900 asi po 2500 ppm. Tyto výsledky byly publikovány v časopise *Plasma Physics and Technology* v rámci konference *Symposium on Physics of Switching Arc 2015*.



Obr. 47. Závislost koncentrace kyanovodíku na počáteční koncentraci metanu a příměsi oxidu uhličitého v dusíku.

Snížování koncentrace kyanovodíku díky příměsi oxidu uhelnatého bylo popsáno v práci Fleury *et al.* [109]. Sledování složení plynné směsi v různém poměru CH₄-CO₂-N₂ mělo objasnit vznik dalších plynných sloučenin nebo vliv na již stanovené sloučeniny a jejich množství. Tato část experimentu se odvíjí od prací Hörst *et al.* a Fleury *et al.* [109, 110]. Příměs CO nebo CO₂ v plynné směsi CH₄:N₂ má samozřejmě vliv na vznik produktů výboje. Způsob disociace CO₂ v našich experimentálních podmínkách lze popsat těmito reakcemi:



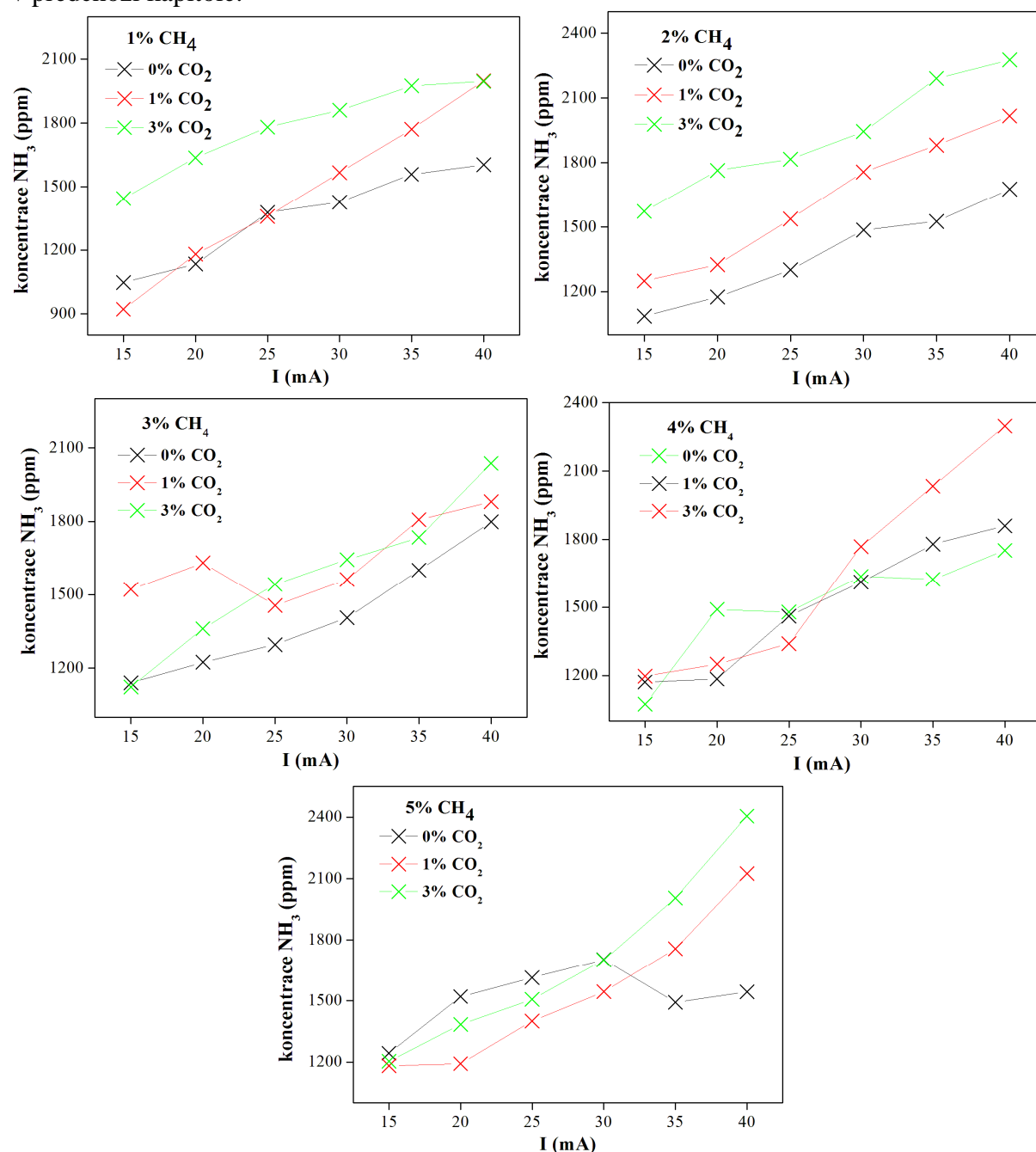
nebo reakcí, která se pravděpodobně odehrává převážně v horních vrstvách atmosféry Titanu CITACE [110]:



Atom kyslíku vznikající disociací nebo rekombinací s elektronem, může dále reagovat s N_2 a CH_4 podle reakce [111]:



Tato reakce může mít vliv na zvýšení koncentrace HCN i NH_3 reakcemi prezentovanými v předchozí kapitole.

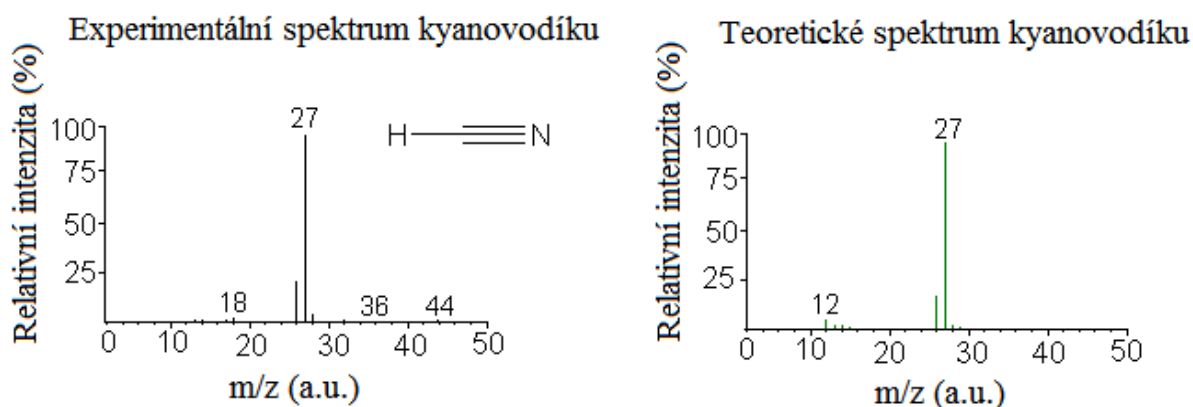


Obr. 48. Závislost koncentrace amoniaku na počáteční koncentraci metanu a příměsi oxidu uhličitého v dusíku.

4.4 Výsledky a diskuze z analýzy GC-MS

4.4.1 Vliv množství generovaných plynných produktů na složení plynné směsi

Výsledky prezentované v této části disertační práce byly publikovány v článku Töröková *et al.* [98]. Stanovené látky ve všech chromatogramech byly identifikovány pomocí retenčních časů a hmotnostních spekter z databáze programu MSD Chemistry s NIST MS knihovnou [92]. Typické hmotnostní spektrum prezentuje obr. 49, který ukazuje jak experimentální, tak i teoretické hmotnostní spektrum kyanovodíku. Můžeme vidět dobrou shodu obou spekter pro typické hodnoty m/z 26, 27 a 28, což potvrzuje správnost identifikace jednotlivých sloučenin pomocí NIST databáze.

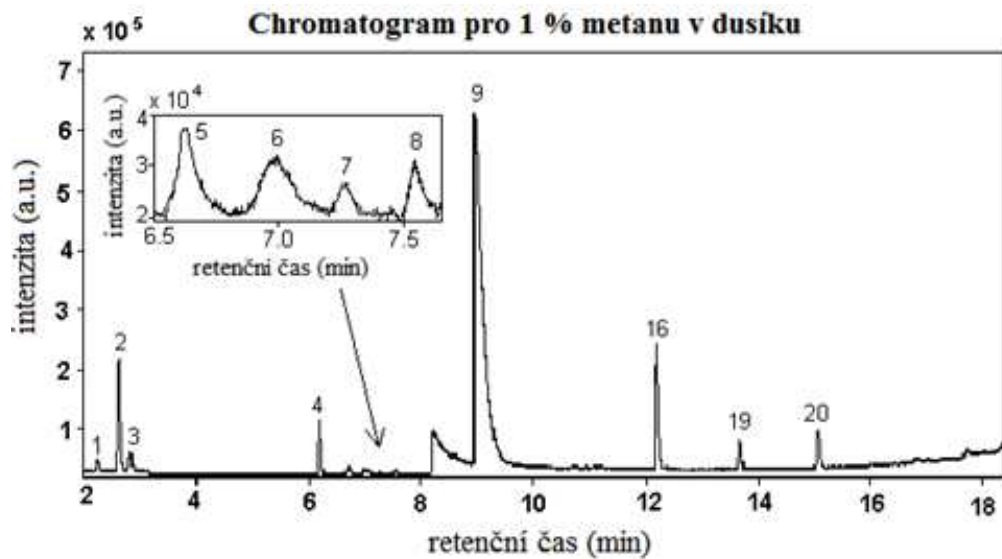


Obr. 49. Hmotnostní spektrum kyanovodíku: vlevo experimentální a vpravo teoretické spektrum z databáze NIST MS [92].

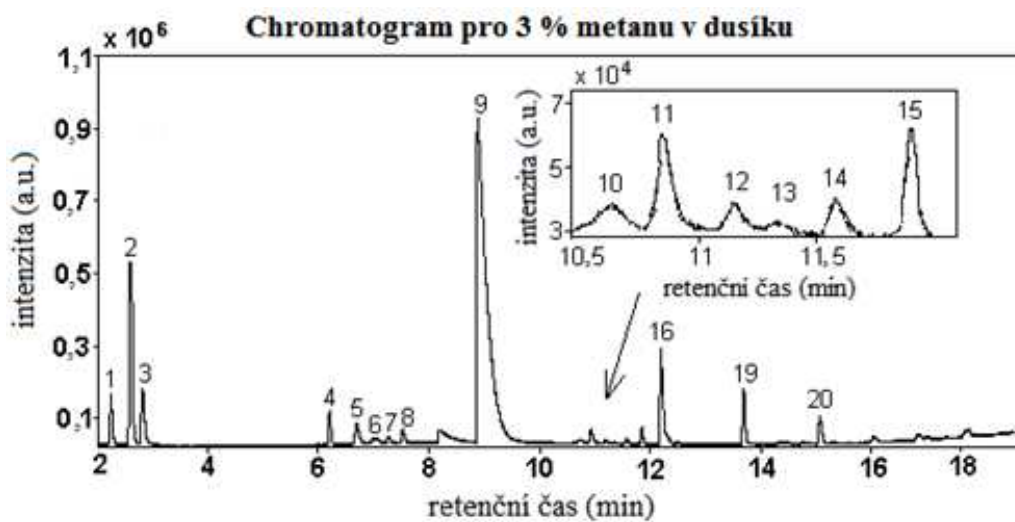
Tři vybrané chromatogramy jsou znázorněny na obr. 50, který prezentuje výsledky pro tři různé koncentrace metanu 1 %, 3 % a 5 % v dusíku. Dusík a metan jako prvotní plyny vpouštěné do výboje byly detekovány na začátku chromatogramů pod čas menší než 2 minuty. Jejich množství bylo několikanásobně větší, čímž by zastínily množství produktů, následně byly proto chromatogramy upraveny tak, aby prezentovaly pouze sloučeniny produkované výbojem. Hlavní stanovené látky můžeme rozdělit do dvou skupin na nižší uhlovodíky a nitrily. Největší množství ve všech chromatogramech patří kyanovodíku (HCN), druhý největší pík odpovídal acetylenu (C_2H_2) a třetí nejvýznamnější byl acetonitril (CH_3CN). Dalšími významněji obsaženými látkami v chromatogramech byly etan (C_2H_6), eten (C_2H_4), kyanogen (C_2N_2), propen-nitril (C_2H_3CN) a propan-nitril (C_2H_5CN). Celkem bylo stanoveno 22 různých sloučenin. Také jsme detekovali dvě aromatické sloučeniny, a to benzen a toluen. Seznam všech sloučenin je uveden v tab. 20.

Při srovnání chromatogramů pro příměs metanu 1 % a 3 % v dusíku vidíme, že je mezi nimi velká podobnost, jen malý nárůst intenzit píků při zvýšení množství metanu ve směsi. V chromatogramu pro příměs 5 % metanu v dusíku pozorujeme nové píky sloučenin, které nejsou v předchozích měřeních vidět. Tento rozdíl může být způsobem buď nízkým obsahem metanu ve směsi, který je potřebný pro jejich vznik, nebo jejich množství bylo tak malé, že je nebylo možné v experimentech s nižší koncentrací metanu identifikovat.

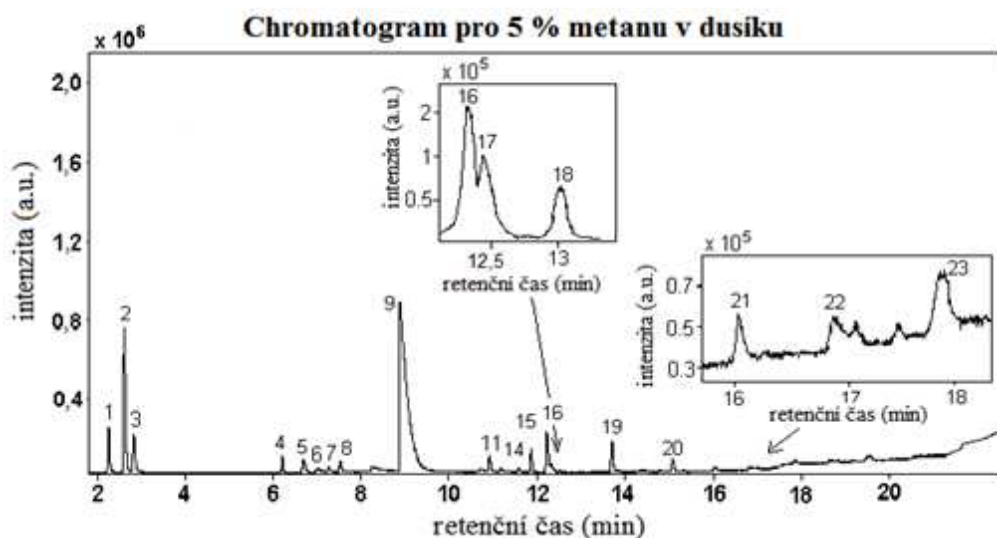
a)



b)



c)



Obr. 50. Chromatogramy plyných produktů v závislosti na příměsi metanu v dusíku: 1% (a), 3% (b) a 5% (c). Všechny označené píky jsou shodné s tab. 20.

Tab. 20. Seznam všech detekovaných látek v našem experimentu simulujícím atmosféru Titanu a porovnání s dalšími laboratorními studiemi; hvězdičkou jsou označeny sloučeniny dosud potvrzené v atmosféře Titanu [21, 112-115].

Detekované látky	Sumární vzorce	Pozice látky v chromatogramu	Retenční čas (min)	Potvrzeny v jiných experimentech
Uhlovodíky				
acetylen*	C_2H_2	2	2,631	[6, 116-118]
eten*	C_2H_4	1	2,284	[6, 116-118]
etan*	C_2H_6	3	2,854	[6, 116-118]
propen*	C_3H_6	5	6,587	[6, 117-119]
propan*	C_3H_8	6	7,073	[6, 116-119]
propyn*	C_3H_4	7	7,305	[116, 117, 119]
1,2-propadien*	C_3H_4	8	7,566	[116, 117]
2-buten	C_4H_8	10	10,658	[6, 117-119]
buten-3-ye	C_4H_8	11	10,970	[117, 119]
2-butyn	C_4H_6	13	11,398	[117, 119]
1,3-butadiyn*	C_4H_2	14	11,525	[116, 117, 119]
1,3-butadien*	C_4H_6	15	11,880	[117]
1,2- butadien	C_4H_6	12, 17	11,192, 12,461	[117]
Aromatické uhlovodíky				
benzen*	C_6H_6	22	16,885	[116, 117, 119]
toluen*	C_7H_8	23	17,875	[119]
Dusíkaté látky				
kyanovodík*	HCN	9	8,982	[6, 116-118]
acetonitril*	C_2H_3N	16	12,246	[116, 117, 119]
kyanogen*	C_2N_2	4	6,228	[116, 117]
2-propenenitril*	C_3H_3N	21	16,010	[117]
propanenitril*	C_3H_5N	19	13,857	[6, 116-118]
2-metyl-propenenitril	C_4H_5N	20	15,153	

Nově vzniklé sloučeniny pozorujeme především v chromatogramu s příměsí 5 % metanu v dusíku, identifikovány byly na základě retenčních časů a jejich hmotnostních spekter. Uhlovodíky můžeme rozdělit podle počtu atomů uhlíku obsaženého ve sloučenině. Uhlovodíky obsahující tři atomy uhlíku (C_3 komplex) byly stanoveny: propen, propan, propyn a propadien. C_4 uhlovodíky byly detekovány buten-3-yn, 1,3-butadiyn, 1,3-butadien a 1,2-butadien. Malý signál odpovídající C_xH_yN sloučeninám byl detekován po překročení retenčního času 10 minut. Do této skupiny sloučenin patří 2-propen-nitril, propan-nitril, 2-metyl-propen-nitrile a poslední sloučenina 2-metyl-propan-nitrile. Další uhlovodíky byly detekovány po retenčním čase více jak 16 min. Patří mezi ně aromatické sloučeniny, konkrétně benzen a toluen. Sloučeniny s kyslíkem nebyly stanoveny, protože v této části práce byla použita bez kyslíková atmosféra. Kromě stanovených plynných produktů výboje, byla zjištěna tvorba malého množství pevných látek. Tyto částičky byly pozorovány na povrchu elektrod, na stěnách reaktoru a také ve výfukové části reaktoru. Pevné částice na elektrodách byly analyzovány pomocí rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS), která potvrdila složení na bázi dusík a uhlík. Kompletní analýzu nebylo možné provést z důvodů velmi malého množství vzorku a jeho strukturní nejednotnosti.

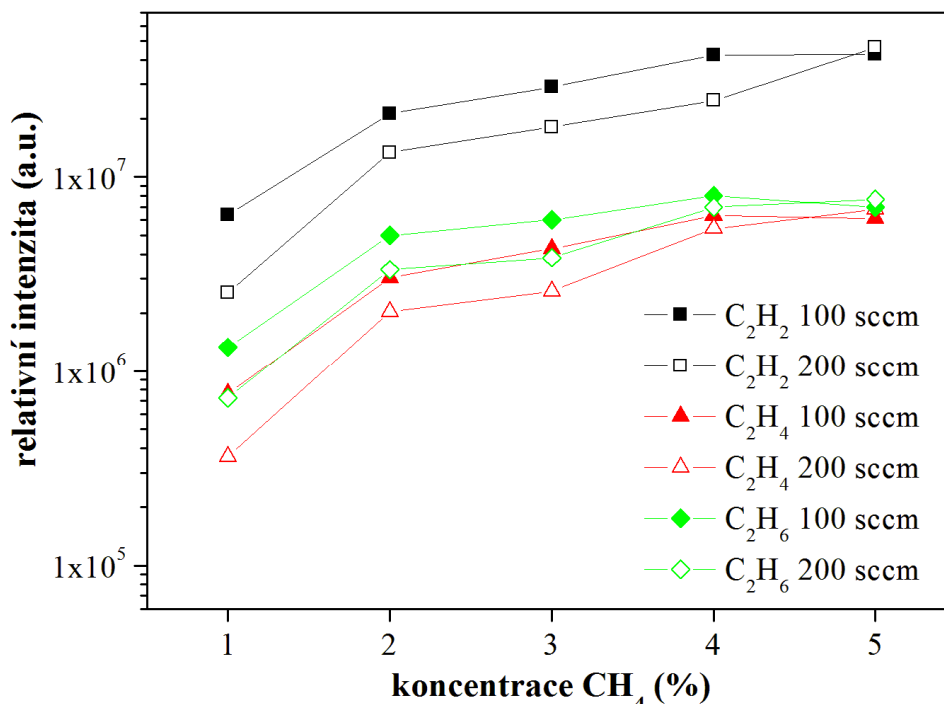
Sloučeniny dosud zjištěné v atmosféře Titanu během mise sondy Cassini a modulu Huygens jsou v tab. 20 označeny hvězdičkou [21, 112-115]. Další nižší uhlovodíky 2-buten, butan-3-yn, 2-butyn a 1,2-butadien byly detekovány v laboratorních experimentech uvedených v tab. 20, ale na Titanu dosud potvrzeny nebyly. Také další dva nitrily (2-metyl-propan-nitril a 2-metylpropen-nitril) nebyly dosud detekovány na Titanu. Je možné, že tyto látky se na Titanu vyskytují v tak malém množství, že je není možné dosavadními přístroji stanovit, nebo že se při svém vzniku okamžitě mění na jinou složitější látku, tedy mají spíše úlohu meziproductů.

4.4.2 Relativní kvantitativní analýza vybraných uhlovodíků

Kvantifikace vybraných uhlovodíků prezentovaná v závislosti na složení plynné směsi vstupující do reaktoru, množství metanu (1-5 %) v dusíku celkového průtoku plynné směsi je znázorněna na obr. 51 Obr. 51 a obr. 52. Relativní intenzita každé uvedené látky byla vypočtena jako plocha pod příslušným píkem dané sloučeniny. Obr. 51 ukazuje závislost vypočítané relativní intenzity dvou uhlíkatých (C_2) sloučenin při dvou různých průtocích plynných směsí (100 a 200 sccm). Dominantní sloučeninou byl acetylen, jehož koncentrace se při zvyšování množství metanu v dusíku měnila téměř lineárně. Eten a etylen vykazují velmi podobný trend změn relativních intenzit, ale při vyšší koncentraci metanu ve směsi jsou jejich intenzity téměř nezávislé na koncentraci.

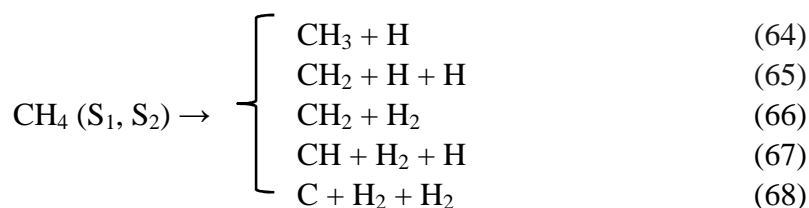
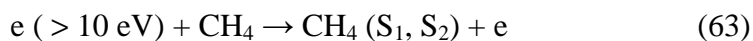
Následující relativní kvantifikace prezentuje výsledky intenzit pro vybrané uhlovodíky lišící se počtem atomů uhlíku ve sloučenině. Pro každý typ byla vybrána jedna sloučenina: eten jako zástupce C_2 uhlovodíků, propen jako reprezentant C_3 uhlovodíků a 2-buten jako zástupce C_4 uhlovodíků. Relativní intenzita těchto sloučenin se zvyšuje se zvyšující se koncentrací metanu v plynné směsi s dusíkem, intenzita roste mnohem více, než u acetyleny bez jakýchkoliv známek nasycení, jak vidíme na obr. 52. Jejich množství je asi dvakrát vyšší při nižší rychlosti průtoku plynné směsi oproti vyššímu průtoku, což je pravděpodobně dáno dobou pobytu produktů ve výfukovém kanálu a může to tak být klíčovým parametrem pro proces syntézy.

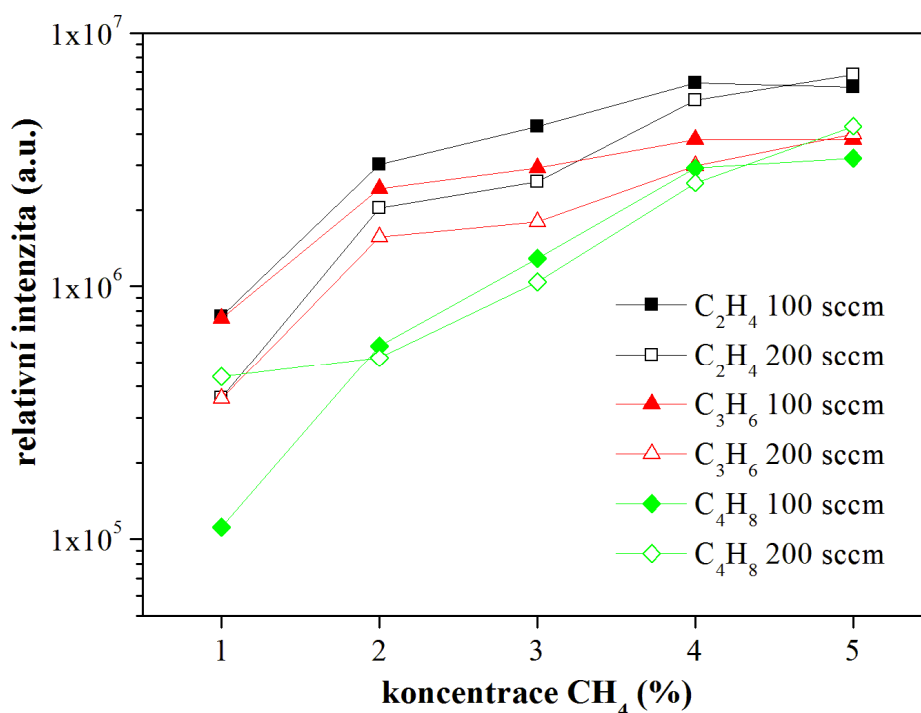
Experimenty provedené za nižšího průtoku plynné směsi vedou k tvorbě většího množství složitějších látek, pevných usazenin a sazí. Naše měření jsou ve shodě s experimentální studií provedenou Carrasco *et al.* [120]. Relativní intenzita všech stanovených sloučenin je vyšší pro průtok plynu 100 sccm než 200 sccm. Lze předpokládat, že za těchto podmínek nastávají některé jiné způsoby syntézy, kde může dojít ke vzniku složitějších druhů sloučenin. Tvorba nižších uhlovodíků začne stoupat, zatímco syntéza vyšších složitých sloučenin se snižuje, stejně jako tvorba pevných prachových uhlovodíků na elektrodách. Při experimentech s vyšším obsahem metanu se na stěnách uvnitř reaktoru vytvořily pevné uhlovodíky. Množství tuhých uhlovodíků se zvyšovalo s rostoucí koncentrací metanu.



Obr. 51. Závislost relativní intenzity vybraných C₂-uhlovodíků (etan, acetylen a eten) na množství metanu ve směsi s dusíkem.

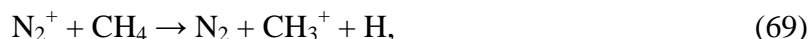
Tvorba různých uhlovodíků je převážně iniciována disociací metanu. Disociační potenciál CH vazby v molekule CH₄ je menší než 4,6 eV. Excitovaný metan ve stavu S₁ (9,6 a 10,4 eV) a S₂ (11,7 eV) [101] se tvoří srážkami elektronů s molekulou metanu. Metan v těchto stavech je nestabilní a rychle disociuje na radikály, jako jsou CH₃, CH₂, CH, C, které vstupují do následných reakcí vedoucích k syntéze konečných produktů [41, 121, 122]:



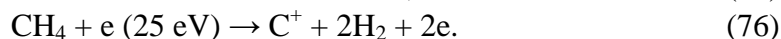
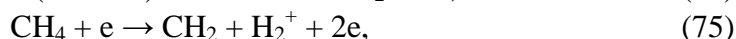
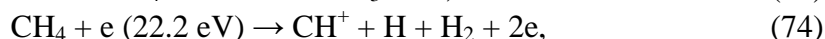
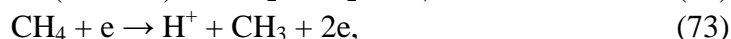
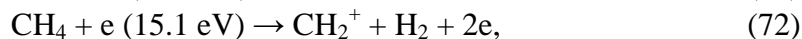
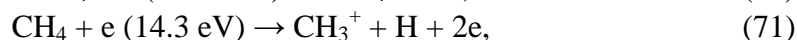
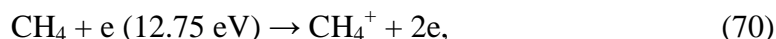


Obr. 52. Závislost relativní intenzity etenu, propenu a 2-butenu jakožto reprezentantů C₂, C₃, C₄ uhlovodíků na množství metanu ve směsi s dusíkem.

Reakce (64) a (65) vedou k rychlé disociaci CH₄. Roli také pravděpodobně hraje reakce přenosu náboje:



která je velmi rychlá (rychlostní koeficient činí $k = 1,3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$), a proto významně přispívá k rozkladu CH₄. Počáteční koncentrace CH₄ se může snížit až o 10 % [10, 48]. Pokud je energie elektronů vyšší než 12,75 eV, dochází i k přímé ionizaci CH₄ popsané reakcemi [101, 123]:



Výše uvedené reakce mohou být dominantní pro vznik H₂ stejně jako pro tvorbu CH₃, CH₂, CH radikálů a CH₄⁺, CH₃⁺, CH₂⁺ iontů. Jak je uvedeno v tab. 20, nižší uhlovodíky (≤ C₄) jako je etan, etylen, acetylen, propan a propylen vznikají reakcí srážkou s elektronem a následně rekombinační reakcí s metylovým radikálem. Výtěžek a rychlost generace uhlovodíků odpovídá řadě C₂H₂ > C₂H₄ > C₂H₆ > C₃H₆ > C₃H₈ > C₃H₄ > C₃H₄ > jiné uhlovodíky C₄. Vznik sledovaných uhlovodíků patří do oblasti komplexních reakcí. Nejvýznamnější roli v produkci uhlovodíků by mohl hrát metylový radikál a atomy vodíku a dusíku. Při průběhu elektron-

metanové srážky se vytvoří velké množství vodíkových radikálů buď disociací, anebo přímou disociativní ionizací CH₄. Vodíkové radikály mohou reagovat s metanem, a tak mohou vznikat CH₃ radikály a jejich koncentrace se může dále zvyšovat. Také excitovaná molekula dusíku může produkovat CH₃ a CH₂ radikály srážkami s CH₄ a CH₃. Acetylen, jakožto uhlovodík s nejvyšší naměřenou intenzitou, detekovaný *ex situ* GC-MS analýzou, může vznikat reakcí dvou CH₂ radikálů:



Tato reakce byla stanovena jako jedna z podstatných v těchto chemických mechanismech [43]. Rychlé spotřebovávání CH₂ radikálů v plazmatu by mohlo vysvětlit nedostatek očekávaného množství produktů C₂H₄ a C₂H₆ v chromatogramech. Reakce vedoucí ke vzniku sloučenin C₂H₄ a C₂H₆ mají nižší rychlostní koeficienty, než má výše uvedená reakce vedoucí k tvorbě acetylenu [41]. To by mohlo vysvětlit jejich nižší koncentraci.

Tyto experimentální výsledky jsou téměř shodné s výsledky z kinetického modelu uvedeného ve studii Bai *et al.* [123]. Vyšší molekulové látky nebyly detekovány, protože byla použita GC kolona optimalizovaná pro nižší molekulové sloučeniny (max. 6 či 7). Ovšem detekovali jsme dvě aromatické sloučeniny, a to benzen a toluen. Tyto aromatické sloučeniny byly stanoveny ve velmi malém množství oproti ostatním laboratorním experimentům, což právě mohla ovlivnit již zmíněná použitá kolona [5, 118].

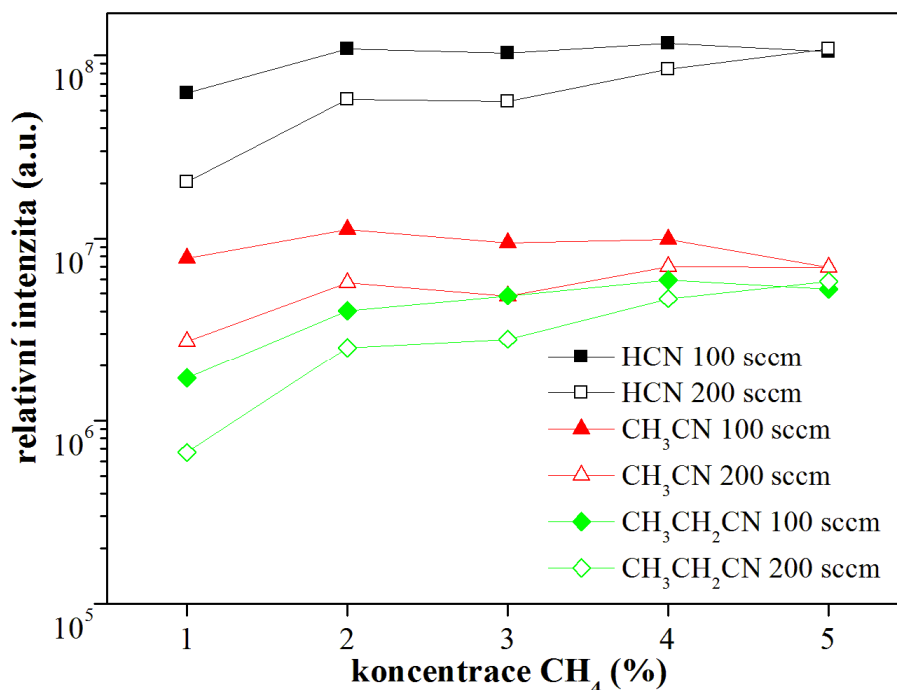
4.4.3 Relativní kvantitativní analýza vybraných dusíkatých látek

Relativní intenzity vybraných nitro-sloučenin jsou uvedeny na obr. 53. Relativní intenzity kyanovodíku, acetonitrilu a propan-nitrilu jako hlavních vybraných látek, jsou prezentovány v závislosti na koncentraci metanu v plynné směsi s dusíkem a také opět za dvou různých průtoků plynů (100 a 200 sccm). Tyto sloučeniny představují různé chemické struktury s různým počtem atomů uhlíku.

Ve všech případech byl dominantní kyanovodík. Jednotlivé závislosti jsou si dosti podobné, intenzita všech dusíkatých látek se zvyšuje s rostoucí koncentrací metanu od 1% až po 2%. Relativní intenzity kyanovodíku a acetonitrilu jsou téměř nezávislé na rostoucí koncentraci metanu. Lze také pozorovat různé hodnoty intenzit pro složení plynné směsi 5% metanu v dusíku. To stejné bylo uvedeno již dříve v případě uhlovodíků. Relativní intenzita nitro-sloučenin se zvyšuje se zvyšující se koncentrací metanu v dusíku a také se snižujícím se průtokem plynu. Hodnoty intenzit jsou vyšší pro 100 sccm než pro 200 sccm ve všech případech.

Jak uvádí tab. 20, nitrily, jako jsou acetonitril, kyanovodík, propan-nitril, propen-nitril, kyanovodík, 2-metyl-propen-nitril a 2-metylpropionitril, vznikají po primární disociaci nárazem elektronů rekombinací metylových radikálů. Výtěžky a rychlosti vzniku nitrilů jsou charakterizovány řadou: HCN > CH₃CN > C₂H₅CN > C₂H₃CN > C₂N₂ > C₃H₅CN > C₃H₇CN.

Disociační energie N₂, CH a CN vazeb hrají důležitou roli v mechanismu vzniku ostatních nitrilových sloučenin. Reakce vzniku složitějších dusíkatých látek dosud nebyly plně objasněny, je zde několik parametrů, které mohou jejich vznik ovlivnit a také existuje celá řada meziproduktů. Hlavní detekované nitrilové sloučeniny v našem experimentu měly různé funkční nitrilové skupiny, jako jsou kyano (–CN), amino (–NH₂, –NH– a –N<), a/nebo imino skupina (–C=N–). Sloučeniny HCN, CH₃CN a C₂H₅CN byly dříve stanoveny v horní vrstvě Titanu [22].



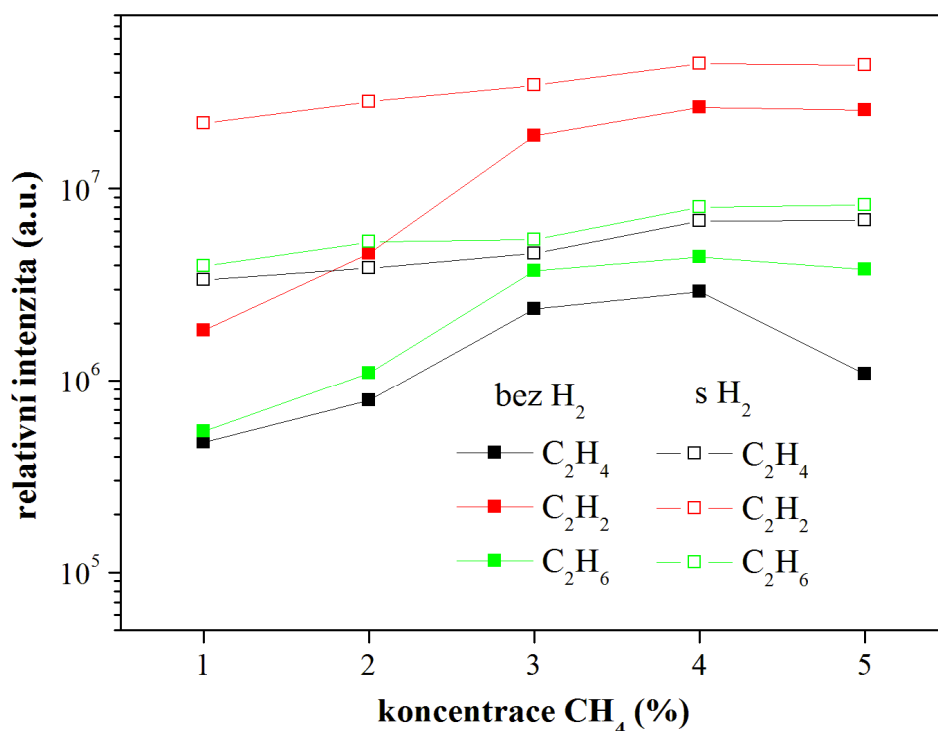
Obr. 53. Závislost relativní intenzity kyanovodíku, acetonitrilu a propan-nitrilu na příměsí metanu v dusíku.

Při použití GC-MS přístroje na analýzu plynných produktů výboje ve směsi dusíku a metanu nebyl detekován amoniak (NH_3) na rozdíl od předchozí FTIR analýzy Horvath *et al.* [97]. Vysvětlením nepřítomnosti NH_3 může být použití nerezové kryo pasti pro sorpci plynných produktů výboje z reaktoru. NH_3 se nejspíš adsorboval na stěny nerezové pasti a mohl být proto ztracen během přenosu na analýzy GC-MS přístrojem. Dalším možným vysvětlením nepřítomnosti NH_3 může být, že NH_3 heterogenně reagoval s jinými sloučeninami v kryo pasti. Došlo tak tedy k jeho zániku a zvýšení množství nitro sloučenin, nebo vzniku jiných sloučenin. Naše laboratorní výsledky pro nitro-sloučeniny jsou téměř shodné s výsledky získanými v experimentální studii Gautier *et al.* [117].

4.4.4 Vliv příměsí H_2 na složení produktů výboje

Chromatogram produktů výboje pro experimentální podmínky s příměsí 1 % vodíku do směsi dusíku a metanu vzhledem ke shodě s chromatogramy bez příměsí vodíku zde není uveden. Shoda byla zaznamenána pro všechna měření s rozdílným molárním poměrem sloučenin $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$, byl pozorován pouze rozdíl v intenzitách stanovovaných sloučenin.

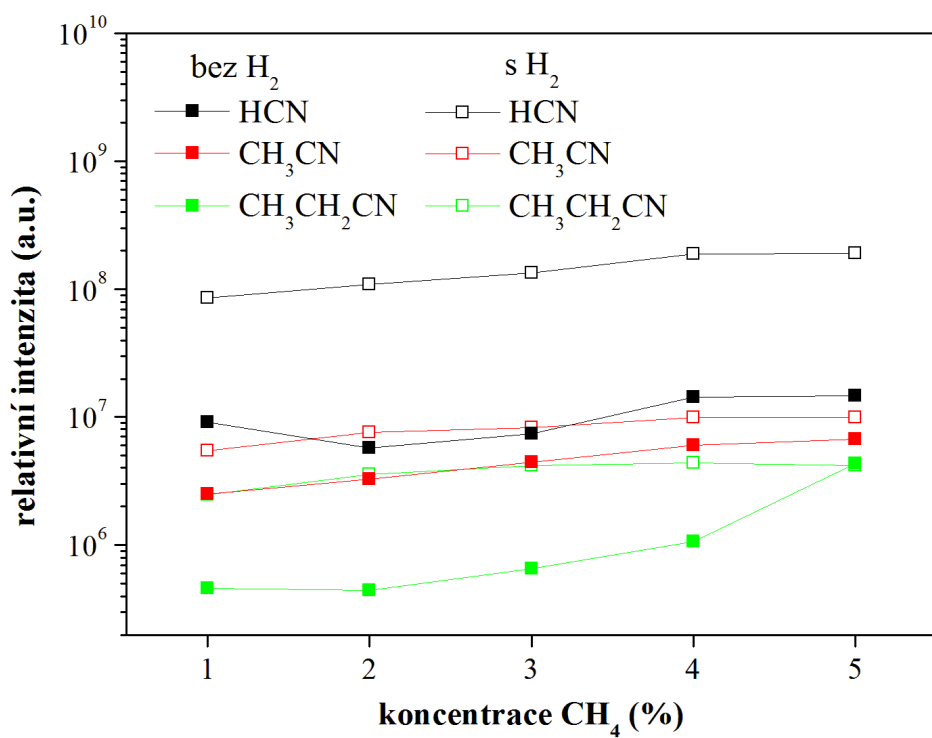
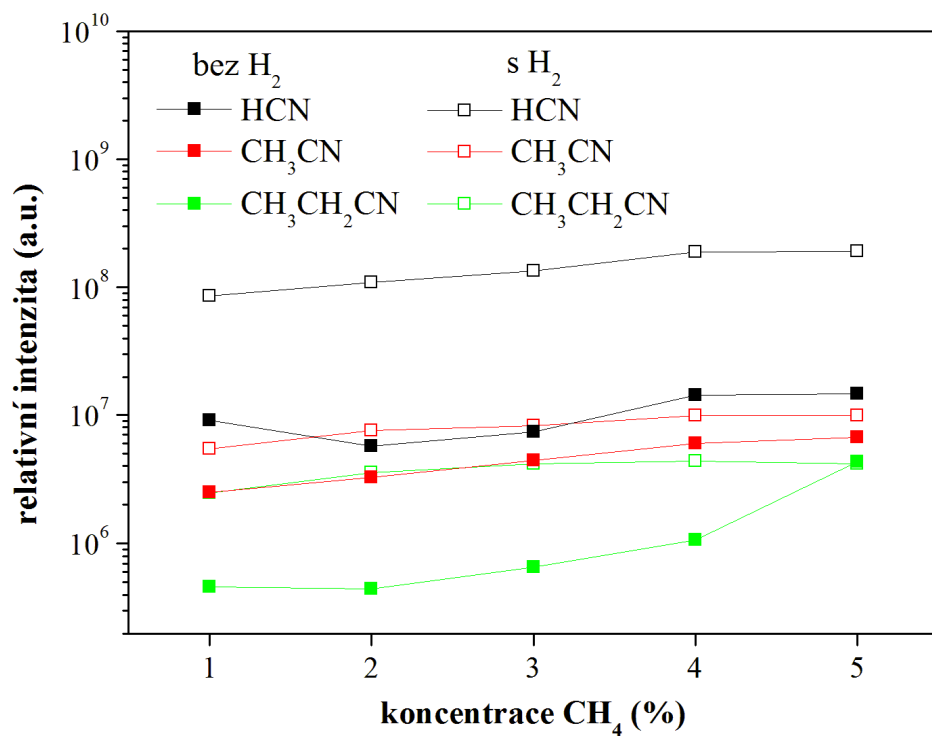
Závislost relativní intenzity vybraných uhlovodíků ze skupiny dvou uhlíkatých sloučenin je znázorněna na obr. 54. Obrázek prezentuje závislost relativní intenzity pro eten (C_2H_4), acetylen (C_2H_2) a etan (C_2H_6) jako hlavní uhlovodíky na koncentraci metanu v plynné směsi s dusíkem a také s příměsí 1 % vodíku. Dominantní uhlovodík vzniklý v těchto experimentálních podmínkách byl opět C_2H_2 . Ve všech chromatogramech byla jeho intenzita nejvyšší jak pro složení plynné směsi s vodíkem, tak i bez něj. Relativní intenzita všech uhlovodíků rostla s příměsí vodíku a také s rostoucím množstvím metanu v plynné směsi.



Obr. 54. Závislost relativní intenzity etanu, acetyleny a etenu jakožto reprezentantů C₂-uhlovodíků na množství metanu ve směsi s dusíkem a příměsí vodíku.

Relativní intenzity vybraných nitro-sloučenin jsou uvedeny na obr. 55. Na tomto obrázku je prezentována závislost relativní intenzity kyanovodíku, acetonitrilu a propan-nitrilu, jako hlavních stanovených dusíkatých látek na koncentraci metanu v plynné směsi s dusíkem a příměsí 1 % vodíku. Tyto sloučeniny představují různé chemické struktury nitrilů s různým počtem atomů uhlíku. Nejdominantnějším nitrilem a také celkově nejvíce zastoupenou látkou byl HCN ve všech měřených případech.

Jednotlivé závislosti jsou si dosti podobné, intenzita všech dusíkatých látek se zvýšila s příměsí vodíku, ale i s rostoucí koncentrací metanu v dusíku. Relativní intenzity všechny nitrilů jsou přibližně stejné, jen hodnoty relativních intenzit HCN pro plynnou směs CH₄-H₂-N₂ jsou o něco vyšší oproti ostatní směsím. Podobný průběh byl pozorován v případě uhlovodíků.



Obr. 55. Závislost relativní intenzity kyanovodíku, acetonitrilu a propan-nitrilu na složení směsi metanu v dusíku a příměsí vodíku.

5 ZÁVĚR

Atmosféra Titanu, největšího měsíce planety Saturn a druhého největšího měsíce Sluneční soustavy, je zkoumána již řadu let. Poslední výzkumy ukazují, že její složení je podobné složení atmosféry na Zemi v době jejího vzniku. Tvoří ji převážně dusík, metan, argon a jednoduché uhlovodíky, které mohou tvořit i složitější cyklické sloučeniny s dusíkem. Jak je známo, tato směs látek tvoří základní stavební kámen života. Titan se tedy stává ideální laboratoří, ve které bychom mohli získat odpovědi na celou řadu otázek, souvisejících se vznikem života nejen na naší Zemi.

Práce byla zaměřena na simulaci chemických procesů probíhajících v atmosféře Titanu za atmosférického tlaku (10^5 Pa) a laboratorní teploty iniciovaných stejnosměrným elektrickým výbojem v elektrodové konfiguraci Gliding-Arc. Pro experimenty byl sestrojen nerezový vysoko vakuový reaktor umožňující práci v bezkyslíkaté atmosféře. Reaktor je sestrojen tak, že lze měnit elektrodový systém uvnitř reaktoru a k diagnostice plazmatu i chemických sloučenin vznikajících působením výboje lze používat různé analytické metody. V experimentech byla použita plynná směs dusíku a metanu v různých poměrech (1-5 % CH_4 v N_2), část experimentů pak byla zaměřena na vliv příměsí vodíku nebo oxidu uhličitého. Pro analýzu produktů chemických reakcí byly využity *in situ* hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací, *in situ* infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a *ex situ* plynová chromatografie v kombinaci s hmotnostním spektrometrem jako detektorem. Optická emisní spektrometrie byla využita k charakterizaci vlastního plazmochemického výboje.

Cílem práce byla identifikace hlavních látek tvořících se během plazmochemického děje v reaktoru, a jejich porovnání s výsledky získanými v jiných laboratořích i s daty získanými přímo v atmosféře Titanu pomocí meziplanetární sondy Cassini-Huygens.

Optická emisní spektra byla zaznamenána v rozsahu 280-700 nm pro různé experimentální podmínky. Měření spekter probíhalo v proudícím režimu za celkového průtoku 50 sccm pro různé směsi dusíku s metanem v poměrech (0,5-2,5% CH_4 v N_2) v závislosti na měnícím se proudu dodávaném do výboje v rozmezí od 15 do 40 mA. V naměřených spektrech byly identifikovány první negativní a druhý pozitivní systém dusíku, fialový systém radikálu CN a Swanův systém C_2 , z kterých byly stanoveny relativní intenzity vybraných pásů a následně byly vypočteny vibrační a rotační teploty. Kromě molekulárních spektrálních systémů byly identifikovány i čáry atomárního vodíku Balmerovy série H_α , H_β , a ve spektru druhého řádu i atomární čára uhlíku.

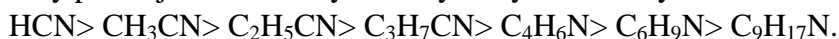
Proud dodávaný do výboje měl podstatný vliv na parametry plazmatu. Zatímco rotační teplota vypočtená ze spektra druhého pozitivního systému dusíku s rostoucím proudem mírně rostla, teplota vypočtená ze spektra fialového systému radikálu CN naopak klesala. Rovněž teploty vypočtené z obou spektrálních systémů se výrazně lišily (o více jak 1000 K). To ukazuje, že systém není zcela v podmínkách lokální termodynamické rovnováhy a proto je třeba vypočtené teploty brát se značnou mírou rezervy. V případě vibračních teplot je trend jejich růstu s dodávaným výkonem v podstatě nezávislý na tom, o jakou částici se jedná, ovšem závislosti na koncentraci metanu se liší. V případě Swanova systému molekuly C_2 a druhého pozitivního systému dusíku vibrační teplota s koncentrací metanu roste, u prvního negativního systému dusíku a fialového systému radikálu CN naopak s rostoucí koncentrací metanu klesá. Tento zásadní rozdíl lze vysvětlit rozdílným mechanismem excitace uvedených spektrálních systémů. Zatímco v prvním případě je excitace převážně iniciována srážkami s elektrony, ve druhém případě se na excitaci výrazně podílí srážkový přenos energie z metastabilních hladin molekuly dusíku v základním stavu. Tento proces hraje roli zejména

mimo aktivní část výboje a je jen obtížně možné jej separovat. Na základě výsledků z optické emisní spektrometrie a elektrických měření bylo možné odhadnout koncentraci elektronů pro používané podmínky řádově jako 10^{13} cm^{-3} .

In situ FTIR analýza plynných produktů výboje ukázala, že je generováno velké množství různých produktů, které lze od sebe jen velmi obtížně oddělit. Hlavními vznikajícími stabilními produkty jsou HCN, C_2H_2 a NH_3 . Jejich výtěžek lze popsat řadou $\text{HCN} > \text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_2$. Koncentrace HCN, jakožto hlavního produktu, rostla v podstatě lineárně jak s výbojovým proudem, tak i s koncentrací metanu. V případě amoniaku byla závislost na proudu obdobná, závislost na koncentraci metanu nebyla příliš zřetelná. V této části byly realizovány i experimenty za různého celkového průtoku reakční směsi výbojovým reaktorem. Výsledky ukázaly, že delší doba pobytu směsi v aktivní zóně plazmatu jednoznačně podporuje syntézu složitějších molekul.

Příměsí vodíku i CO_2 jednoznačně podporují syntézu složitějších molekul v podstatě bez ohledu na dodávaný proud. V případě příměsí CO_2 byla ve spektrech identifikována i voda, CO a některé kyslíkaté uhlovodíky.

Hlavní stanovené sloučeniny technikou *in-situ* hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací byly převážně nitrily s navázanými funkčními skupinami, především kyano ($-\text{CN}$), amino ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ a $-\text{N} <$), a / nebo imino skupinami ($-\text{C}=\text{N}-$). Nejvíce zastoupenými sloučeninami ve všech spektrech za různých experimentálních podmínek byly HCN, CH_3CN a $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. V menší míře byly zastoupeny ve spektrech i hydrazin, metanimin, metyldiazin, etylamin, cyklohexadien, pyrazin. Bylo detekováno také malé množství dalších uhlovodíků jako acetylen, etylen, propyn, propen, 2-buten a cyklohexadien. Některé z těchto sloučenin byly stanoveny již v našich předchozích experimentech. Amoniak (protonovaná hmotnost je 18), který byl stanoven technikou FTIR, nebyl v PTR-MS stanoven. Je to pravděpodobně z toho důvodu, že molekulová hmotnost NH_3 je nižší než 21, která je nejnižším limitem pro použitý přístroj PTR-MS. Výtěžek vybraných dusíkatých látek lze znázornit relací



Plynné produkty výboje analyzované technikou *ex-situ* plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem, kde byla pro odběr vzorků na analýzu využita kryo past, ukazují dobrou shodu s předchozími experimenty. Touto technikou byla stanovena celá řada uhlovodíků a nitrilových sloučenin. Hlavními stanovenými uhlovodíky v našem experimentu byly etan, acetylen, etylen, propen, a 2-buten. Výtěžky těchto sloučenin lze charakterizovat relací $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_3\text{H}_4 > \text{C}_3\text{H}_4 >$ jiné C_4 uhlovodíky. Acetylen byl dominantní uhlovodík ve všech měřených chromatogramech.

Hlavními stanovenými dusíkatými sloučeninami byly acetonitril, kyanovodík, 2-propennitril a propannitril. Výtěžky vybraných tří nitrilů lze popsat následující relací $\text{HCN} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Kyanovodík dominoval nad všemi sloučeninami i uhlovodíky, ve všech měřeních za různých experimentálních podmínek. Při použití GC-MS přístroje na analýzu plynných produktů výboje směsi dusíku a metanu nebyl detekován amoniak (NH_3), na rozdíl od předchozí FTIR techniky. Vysvětlením nepřítomnosti NH_3 může být použití nerezové kryo pasti pro sorpci plynných produktů výboje z reaktoru. Amoniak se nejspíš adsorboval na stěny nerezové pasti a mohl tak být ztracen během přenosu na analýzu GC-MS přístrojem. Dalším možným vysvětlením může být, že amoniak heterogenně reagoval s jinými sloučeninami v kryo pasti. Došlo tak tedy k jeho zániku a zvýšení množství jiných nitro sloučenin, nebo vzniku jiných sloučenin.

Výsledky předkládané disertační práce jsou v dobré shodě se v současnosti známými údaji o složení atmosféry Titanu. V prezentovaných experimentech bylo identifikováno i několik dalších složitějších látek, jako například benzen a toluen, které dosud na Titanu potvrzeny nebyly. Přestože bylo dosud získáno velké množství cenných dat, stále není studium problematiky ani zdaleka uzavřeno. V další práci má smysl se zabývat zejména vlivem teploty na vznik produktů výboje, protože tento parametr má zásadní vliv zejména v rekombinačních reakcích vedoucích ke vzniku složitějších látek, které mohou být prekurzory života. Jak již bylo uvedeno, teplota na povrchu Titanu je podstatně nižší, než je teplota laboratorní, a proto bude nezbytné sestavit zcela nové experimentální zařízení, které takové experimenty umožní. Druhým zásadním vlivem na celou chemii atmosféry Titanu má i záření s velmi krátkou vlnovou délkou (VUV). I v této oblasti jsou dosud jen minimální znalosti. Pro studium těchto efektů byly aktuálně získány dva projekty podpory účasti v COST v akcích TD1308 a CM1401. Lze tedy očekávat, že dosud získané poznatky budou v brzké budoucnosti dále efektivně zhodnoceny.

6 LITERATURA

- [1] Flasar FM, Achterberg RK, Conrath BJ, Gierasch PJ, Kunde VG, Nixon CA, et al. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science*. 2005 May;308(5724):975-8.
- [2] Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, Carignan GR, Demick JE, Frost RL, et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature*. 2005 Dec;438(7069):779-84.
- [3] Ponnampereuma C, Woeller F. Differences in the Character of C6 to C9 Hydrocarbons from Gaseous Methane in Low-Frequency Electric Discharges. *Nature*. 1964 07/18/print;203(4942):272-4.
- [4] NavarroGonzalez R, Ramirez SI. Corona discharge of Titan's troposphere. In: Raulin F, Greenberg JM, editors. *Life Sciences: Complex Organics in Space*; 1997. p. 1121-33.
- [5] Navarro-Gonzalez R, Ramirez SI, de la Rosa JG, Coll P, Raulin F. Production of hydrocarbons and nitriles by electrical processes in Titan's atmosphere. *Space Life Sciences: Life in the Solar System: Prebiotic Chemistry, Chirality and Space Biology*. 2001;27(2):271-82.
- [6] Ramirez SI, Navarro-Gonzalez R, Coll P, Raulin F. Organic chemistry induced by corona discharges in Titan's troposphere: Laboratory simulations. *Space Life Sciences: Astrobiology: Steps toward Origin of Life and Titan before Cassini*. 2005;36(2):274-80.
- [7] Plankensteiner K, Reiner H, Rode BM, Mikoviny T, Wisthaler A, Hansel A, et al. Discharge experiments simulating chemical evolution on the surface of Titan. *Icarus*. 2007 Apr;187(2):616-9.
- [8] Raulin F. Astrobiology and Habitability of Titan. In: Botta O, Bada J, Gomez-Elvira J, Javaux E, Selsis F, Summons R, editors. *Strategies of Life Detection*: Springer US; 2008. p. 37-48.
- [9] Coll P, Coscia D, Gazeau MC, Devanssay E, Guillemin JC, Raulin F. Organic-chemistry in titans atmosphere - new data from laboratory simulations at low-temperature. *Prebiotic Chemistry in Space*. 1995;16(2):93-103.
- [10] Pintassilgo CD, Loureiro J, Cernogora G, Touzeau M. Methane decomposition and active nitrogen in a N-2-CH4 glow discharge at low pressures. *Plasma Sources Science & Technology*. 1999 Aug;8(3):463-78.
- [11] Bernard JM, Quirico E, Brissaud O, Montagnac G, Reynard B, McMillan P, et al. Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: Application to the analysis of Cassini-Huygens observations. *Icarus*. 2006 Nov;185(1):301-7.
- [12] Pintassilgo CD, Jaoul C, Loureiro J, Belmonte T, Czerwiec T. Kinetic modelling of a N-2 flowing microwave discharge with CH4 addition in the post-discharge for nitrocarburizing treatments. *Journal of Physics D-Applied Physics*. 2007 Jun;40(12):3620-32.
- [13] Bernard JM, Coll P, Raulin F. Variation of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues. *Proceedings of the Second European Workshop on Exo-Astrobiology*. 2002;518:623-5.
- [14] Imanaka H, Khare BN, Elsila JE, Bakes ELO, McKay CP, Cruikshank DP, et al. Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus*. 2004 Apr;168(2):344-66.
- [15] McKay CP. Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Planetary and Space Science*. 1996 Aug;44(8):741-7.
- [16] Ramirez SI, Coll P, da Silva A, Navarro-Gonzalez R, Lafait J, Raulin F. Complex refractive index of Titan's aerosol analogues in the 200-900 nm domain. *Icarus*. 2002 Apr;156(2):515-29.
- [17] Fortes AD. Exobiological implications of a possible ammonia-water ocean inside Titan.

- Icarus. 2000 Aug;146(2):444-52.
- [18] Lovett RA. Saturn Moon Titan May Have Underground Ocean. 2008 cited; Available from: <http://news.nationalgeographic.com/news/2008/03/080320-titan-ocean.html>
- [19] Young DT, Berthelier JJ, Blanc M, Burch JL, Coates AJ, Goldstein R, et al. Cassini Plasma Spectrometer investigation. *Space Science Reviews*. 2004 2004;114(1-4):1-112.
- [20] Coates AJ, Crary FJ, Lewis GR, Young DT, Waite JH, Jr., Sittler EC, Jr. Discovery of heavy negative ions in Titan's ionosphere. *Geophysical Research Letters*. 2007 Nov 28;34(22).
- [21] Vuitton V, Yelle RV, McEwan MJ. Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere. *Icarus*. 2007 Nov;191(2):722-42.
- [22] Waite JH, Niemann H, Yelle RV, Kasprzak WT, Cravens TE, Luhmann JG, et al. Ion Neutral Mass Spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science*. 2005 May 13;308(5724):982-6.
- [23] Vinatier S, Bezaud B, de Kok R, Anderson CM, Samuelson RE, Nixon CA, et al. Analysis of Cassini/CIRS limb spectra of Titan acquired during the nominal mission II: Aerosol extinction profiles in the 600-1420 cm⁻¹ spectral range. *Icarus*. 2010 Dec;210(2):852-66.
- [24] Vinatier S, Rannou P, Anderson CM, Bézard B, de Kok R, Samuelson RE. Optical constants of Titan's stratospheric aerosols in the 70–15000;cm⁻¹ spectral range constrained by Cassini/CIRS observations. *Icarus*. 2012 5//;219(1):5-12.
- [25] Anderson CM, Samuelson RE. Titan's aerosol and stratospheric ice opacities between 18 and 500 μm: Vertical and spectral characteristics from Cassini CIRS. *Icarus*. 2011 Apr;212(2):762-78.
- [26] Brown RH, Baines KH, Bellucci G, Bibring JP, Buratti BJ, Capaccioni F, et al. The Cassini visual and infrared mapping spectrometer (VIMS) investigation. *Space Science Reviews*. 2004 Jan;115(1-4):111-68.
- [27] Rannou P, Cours T, Le Mouélic S, Rodriguez S, Sotin C, Drossart P, et al. Titan haze distribution and optical properties retrieved from recent observations. *Icarus*. 2010 Aug;208(2):850-67.
- [28] Esposito LW, Barth CA, Colwell JE, Lawrence GM, McClintock WE, Stewart AIF, et al. The Cassini Ultraviolet Imaging Spectrograph investigation. *Space Science Reviews*. 2004 Jan;115(1-4):299-361.
- [29] Coll P, Navarro-Gonzalez R, Szopa C, Poch O, Ramirez SI, Coscia D, et al. Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results. *Planetary and Space Science*. 2013 Mar;77:91-103.
- [30] Israel G, Szopa C, Raulin F, Cabane M, Niemann HB, Atreya SK, et al. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature*. 2005 Dec 8;438(7069):796-9.
- [31] Tomasko MG, Archinal B, Becker T, Bezaud B, Bushroë M, Combes M, et al. Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface. *Nature*. 2005 Dec 8;438(7069):765-78.
- [32] Tomasko MG, Doose L, Engel S, Dafoe LE, West R, Lemmon M, et al. A model of Titan's aerosols based on measurements made inside the atmosphere. *Planetary and Space Science*. 2008 Apr;56(5):669-707.
- [33] Fulchignoni M, Ferri F, Angrilli F, Ball AJ, Bar-Nun A, Barucci MA, et al. In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment. *Nature*. 2005 Dec 8;438(7069):785-91.
- [34] Le Gall J-Y. Centre National d'Etudes Spatiales. 2008 cited; Available from: <http://www.cnes.fr/web/CNES-en/7114-home-cnes.php>

- [35] Nixon CA, Jennings DE, Bezard B, Vinatier S, Teanby NA, Sung K, et al. Detection of propene in Titan's stratosphere. *Astrophysical Journal Letters*. 2013 Oct;776(1).
- [36] Farský I, Matějček, Tomáš. *Vybrané kapitoly z fyzické geografie: Univerzita J.E. Purkyně, Přírodovědecká fakulta*; 2008.
- [37] Desch SJ, Borucki WJ, Russell CT, Bar-Nun A. Progress in planetary lightning. *Reports on Progress in Physics*. 2002 Jun;65(6):955-97.
- [38] Cook J-RC. Cassini Sees Titan Cooking up Smog. 2013 cited; Available from:
- [39] Cook J-RC. Cassini sees precursors to aerosol haze on Titan. 2013 cited; Available from:
- [40] Lavvas P, Yelle RV, Koskinen T, Bazin A, Vuitton V, Vigren E, et al. Aerosol growth in Titan's ionosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2013 Feb;110(8):2729-34.
- [41] Legrand JC, Diamy AM, Hrach R, Hrachova V. Mechanisms of methane decomposition in nitrogen afterglow plasma. *Vacuum*. 1999 Jan;52(1-2):27-32.
- [42] Diamy AM, Hrach R, Hrachova V, Legrand JC. Influence of C atom concentration for acetylene production in a CH₄/N₂ afterglow. *Vacuum*. 2001 May;61(2-4):403-7.
- [43] Legrand JC, Diamy AM, Hrach R, Hrachova V. Kinetics of reactions in CH₄/N₂ afterglow plasma: a simplified model. *Vacuum*. 1998 Jul-Aug;50(3-4):491-5.
- [44] Indarto A, Coowanitwong N, Choi J-W, Lee H, Song HK. Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge. *Fuel Processing Technology*. 2008 Feb;89(2):214-9.
- [45] Loison JC, Hébrard E, Dobrijevic M, Hickson KM, Caralp F, Hue V, et al. The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan. *Icarus*. 2015 2//;247(0):218-47.
- [46] Legrand JC, Diamy AM, Hrach R, Hrachova V. Methane conversion in the flowing afterglow of a dinitrogen microwave plasma: Initiation of the reaction. *Contributions to Plasma Physics*. 1997;37(6):521-37.
- [47] Loureiro J, Guerra V, Sa PA, Pintassilgo CD, da Silva ML. Non-equilibrium kinetics in N₂ discharges and post-discharges: a full picture by modelling and impact on the applications. *Plasma Sources Science & Technology*. 2011 Apr;20(2).
- [48] Pintassilgo CD, Loureiro J. Kinetic study of a N₂-CH₄ afterglow plasma for production of N-containing hydrocarbon species of Titan's atmosphere. *Advances in Space Research*. 2010 Sep;46(5):657-71.
- [49] Sa PA, Guerra V, Loureiro J, Sadeghi N. Self-consistent kinetic model of the short-lived afterglow in flowing nitrogen. *Journal of Physics D-Applied Physics*. 2004 Jan;37(2):221-31.
- [50] Ferreira CM, Loureiro J. Electron-Excitation rates and transport parameters in High-Frequency N₂ discharges. *Journal of Physics D-Applied Physics*. 1989 Jan;22(1):76-82.
- [51] Guerra V, Sa PA, Loureiro J. Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges. *European Physical Journal-Applied Physics*. 2004 Nov;28(2):125-52.
- [52] Loureiro J, Sa PA, Guerra V. Role of long-lived N₂(X-1 Sigma⁽⁺⁾(g), upsilon) molecules and N₂(A(3)Sigma⁽⁺⁾(u)) and N₂(a'(1)Sigma⁽⁻⁾(u)) states in the light emissions of an N₂ afterglow. *Journal of Physics D-Applied Physics*. 2001 Jun;34(12):1769-78.
- [53] Pintassilgo CD, Loureiro J. Production of hydrocarbons and nitriles using a N₂-CH₄ afterglow plasma for simulation of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*. 2009 Nov;57(13):1621-30.
- [54] Pintassilgo CD, Cernogora G, Loureiro J. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N₂-CH₄. *Plasma Sources Science &*

- Technology. 2001 May;10(2):147-61.
- [55] Jaoul C, Czerwiec T, Belmonte T, Ricard A, Michel H. Titration of N and C atoms in flowing N-2-CH4 post-discharge between 300 K and 850 K. *European Physical Journal-Applied Physics*. 2004 Jun;26(3):227-34.
- [56] Anicich VG, Wilson P, McEwan MJ. A SIFT ion-molecule study of some reactions in Titan's atmosphere. Reactions of N+, N-2(+) and HCN+ with CH4, C2H2, and C2H4. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2004 Aug;15(8):1148-55.
- [57] Czernichowski A. Gliding arc - applications to engineering and environment control. *Pure and Applied Chemistry*. 1994 Jun;66(6):1301-10.
- [58] Indarto A, Yang DR, Azhari CH, Mohtar WHW, Choi JW, Lee H, et al. Advanced VOCs decomposition method by gliding arc plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2007 Jul;131(1-3):337-41.
- [59] Mutaf-Yardimci O, Saveliev AV, Fridman AA, Kennedy LA. Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow. *Journal of Applied Physics*. 2000 Feb;87(4):1632-41.
- [60] Gangoli SP, Gutsol AF, Fridman AA. A non-equilibrium plasma source: magnetically stabilized gliding arc discharge: I. Design and diagnostics. *Plasma Sources Science & Technology*. 2010 Dec;19(6).
- [61] Bo Z, Yan JH, Li XD, Chi Y, Cheron B, Cen KF. The dependence of gliding arc gas discharge characteristics on reactor geometrical configuration. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2007 Dec;27(6):691-700.
- [62] Mutaf-Yardimci O, Saveliev AV, Porshnev PI, Fridman AA, Kennedy LA. Non-equilibrium effects in Gliding Arc discharges. In: Fauchais P, VanDerMullen J, Heberlein J, editors. *Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions*; 1999. p. 304-8.
- [63] Čičmanec P. *Elektrina a magnetismus*. Bratislava: Alfa Bratislava; 1980.
- [64] Fridman A, Nester S, Kennedy LA, Saveliev A, Mutaf-Yardimci O. Gliding arc gas discharge. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1999;25(2):211-31.
- [65] Indarto A, Choi JW, Lee H, Song HK. Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge. *Energy*. 2006 Nov;31(14):2986-95.
- [66] Fridman A, Gutsol A, Gangoli S, Ju YG, Ombrellol T. Characteristics of Gliding Arc and Its Application in Combustion Enhancement. *Journal of Propulsion and Power*. 2008 Nov-Dec;24(6):1216-28.
- [67] Stučka V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. Olomouc: Univerzita Palackého; 2000.
- [68] Krčma F. Diagnostika plazmatu pro PACVD. *Sborník Letní školy vakuové techniky*. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť; 1999. p. 12.
- [69] Mazankova V. *Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická; 2009.
- [70] Gilmore FR, Laher RR, Espy PJ. Franck-condon factors, r-centroids, electronic-transition moments, and einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1992 Sep-Oct;21(5):1005-107.
- [71] Prasad CVV, Bernath PF, Frum C, Engleman R. Fourier-transform jet emission-spectroscopy of the b2-sigma+-x2-sigma+ transition of cn. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1992 Feb;151(2):459-73.
- [72] Laux CO, Spence TG, Kruger CH, Zare RN. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science & Technology*. 2003 May;12(2):125-38.
- [73] King RB. Relative transition probabilities of the swan bands of carbon. *Astrophysical Journal*.

- 1948 1948;108(3):429-33.
- [74] Kovács I. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules: American Elsevier Pub. Co.; 1969.
- [75] Blake RS, Monks PS, Ellis AM. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. Chemical Reviews. 2009 Mar;109(3):861-96.
- [76] de Gouw J, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. Mass Spectrometry Reviews. 2007 Mar-Apr;26(2):223-57.
- [77] Hunter EPL, Lias SG. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1998 May-Jun;27(3):413-656.
- [78] Hansel A, Jordan A, Holzinger R, Prazeller P, Vogel W, Lindinger W. Proton-transfer reaction mass-spectrometry - online trace gas-analysis at the ppb level. International Journal of Mass Spectrometry. 1995 Nov 15;149:609-19.
- [79] Blake RS, Wyche KP, Ellis AM, Monks PS. Chemical ionization reaction time-of-flight mass spectrometry: Multi-reagent analysis for determination of trace gas composition. International Journal of Mass Spectrometry. 2006 Jul 15;254(1-2):85-93.
- [80] Goebbert DJ, Wenthold PG. Water dimer proton affinity from the kinetic method: dissociation energy of the water dimer. European Journal of Mass Spectrometry. 2004 2004;10(6):837-45.
- [81] Harrison AG. Chemical Ionization Mass Spectrometry, Second Edition: Taylor & Francis; 1992.
- [82] Munson MSB, Field FH. Chemical ionization mass spectrometry .i. General introduction. Journal of the American Chemical Society. 1966 1966;88(12):2621-&.
- [83] Lindinger W, Jordan A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. Chemical Society Reviews. 1998;27(5):347-75.
- [84] Prazeller P, Palmer PT, Boscaini E, Jobson T, Alexander M. Proton transfer reaction ion trap mass spectrometer. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2003 2003;17(14):1593-9.
- [85] Blake RS, Whyte C, Hughes CO, Ellis AM, Monks PS. Demonstration of proton-transfer reaction time-of-flight mass spectrometry for real-time analysis of trace volatile organic compounds. Analytical Chemistry. 2004 Jul 1;76(13):3841-5.
- [86] Churáček J, Kotrlý, Stanislav. Analytická chemie II. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická; 1983.
- [87] Griffiths PR, De Haseth JA. Fourier Transform Infrared Spectrometry: Wiley; 2007.
- [88] Smith BC. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition: CRC Press; 2011.
- [89] Cable ML, Horst SM, Hodyss R, Beauchamp PM, Smith MA, Willis PA. Titan Tholins: Simulating Titan Organic Chemistry in the Cassini-Huygens Era. Chemical Reviews. 2012 Mar;112(3):1882-909.
- [90] du Toit M. Analytical techniques to fulfill air pollution monitoring requirements. 2002 cited; Available from: http://www.tapps.co.za/archive/APPW2002/Title/Analytical_techniques/analytical_techniques.html
- [91] Sommer L. Základy analytické chemie II. Brno: Vysoké učení technické v Brně; 1998.
- [92] Shimanouchi T. Molecular Vibrational Frequencies. cited; Available from: <http://webbook.nist.gov>

- [93] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PE, Birk M, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 2009 Jun-Jul;110(9-10):533-72.
- [94] Böhm S, Smrčková-Voltrová, Svatava. *Strukturní analýza organických sloučenin*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická; 1995.
- [95] Klouda P. *Moderní analytické metody*; 2003.
- [96] Hafez MA, Khedr MA, Elaksher FF, Gamal YE. Characteristics of Cu plasma produced by a laser interaction with a solid target. *Plasma Sources Science & Technology*. 2003 May;12(2):185-98.
- [97] Horvath C, Krcma F, Polachova L, Klohnova K, Mason NJ, Zahoran M, et al. Organic chemistry of NH₃ and HCN induced by an atmospheric abnormal glow discharge in N₂-CH₄ mixtures. *European Physical Journal-Applied Physics*. 2011 Jan;53(1).
- [98] Torokova L, Watson J, Krcma F, Mazankova V, Mason NJ, Horvath G, et al. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics*. 2015;55(6):470-80.
- [99] Luque J, Crosley, D.R. LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program. 1999 cited; SRI International Report MP 99-009. Available from: <http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/databases/Lifbase.pdf>
- [100] Specair Version 2.1. 2012 cited; Available from: <http://www.specair-radiation.net/>
- [101] Bai MD, Zhang ZT, Bai XY, Gao HH. Synthesis of ammonia using CH₄/N₂ plasmas based on micro-gap discharge under environmentally friendly condition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008 Aug;28(4):405-14.
- [102] Petrovic ZL, Tochikubo F, Kakuta S, Makabe T. Spatiotemporal Optical-Emission Spectroscopy of RF Discharges in SF₆. *Journal of Applied Physics*. 1993 Mar;73(5):2163-72.
- [103] Debal F, Wautelet M, Bretagne J, Dauchot JP, Hecq M. Spatially-resolved spectroscopic optical emission of dc-magnetron sputtering discharges in argon-nitrogen gas mixtures. *Plasma Sources Science & Technology*. 2000 May;9(2):152-60.
- [104] Torokova L, Mazankova V, Krcma F, Mason NJ, Matejcik S. Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas. *EPJ Applied Physics*. 2015;71(2).
- [105] Torokova L, Watson, Jonathan., Krcma, Frantisek., Mazankova, Vera., Mason, Nigel., Horvath, Gabriel., Matejcik, Stefan. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics*; 2015.
- [106] Szopa C, Cernogora G, Boufendi L, Correia JJ, Coll P. PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planetary and Space Science*. 2006 Apr;54(4):394-404.
- [107] Tran BN, Force M, Briggs RG, Ferris JP, Persans P, Chera JJ. Titan's atmospheric chemistry: Photolysis of gas mixtures containing hydrogen cyanide and carbon monoxide at 185 and 254 nm. *Icarus*. 2008 1//;193(1):224-32.
- [108] Vinatier S, Bezard B, Nixon CA, Mamoutkine A, Carlson RC, Jennings DE, et al. Analysis of Cassini/CIRS limb spectra of Titan acquired during the nominal mission I. Hydrocarbons, nitriles and CO₂ vertical mixing ratio profiles. *Icarus*. 2010 Feb;205(2):559-70.
- [109] Fleury B, Carrasco N, Gautier T, Mahjoub A, He J, Szopa C, et al. Influence of CO on Titan atmospheric reactivity. *Icarus*. 2014 8//;238(0):221-9.
- [110] Horst SM, Vuitton V, Yelle RV. Origin of oxygen species in Titan's atmosphere. *Journal of*

Geophysical Research-Planets. 2008 Oct 7;113(E10).

- [111] Baulch DL, Cobos CJ, Cox RA, Frank P, Hayman G, Just T, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling supplement-I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1994 Nov-Dec;23(6):847-1033.
- [112] Cui J, Yelle RV, Vuitton V, Waite JH, Kasprzak WT, Gell DA, et al. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus*. 2009 Apr;200(2):581-615.
- [113] Lavvas PP, Coustenis A, Vardavas IM. Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. *Planetary and Space Science*. 2008 Jan;56(1):67-99.
- [114] Robertson IP, Cravens TE, Waite JH, Yelle RV, Vuitton V, Coates AJ, et al. Structure of Titan's ionosphere: Model comparisons with Cassini data. *Planetary and Space Science*. 2009 Dec;57(14-15):1834-46.
- [115] Waite JH, Young DT, Cravens TE, Coates AJ, Crary FJ, Magee B, et al. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science*. 2007 May;316(5826):870-5.
- [116] Bernard JM, Coll P, Coustenis A, Raulin F. Experimental simulation of Titan's atmosphere: Detection of ammonia and ethylene oxide. *Planetary and Space Science*. 2003 Dec;51(14-15):1003-11.
- [117] Gautier T, Carrasco N, Buch A, Szopa C, Sciamma-O'Brien E, Cernogora G. Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere. *Icarus*. 2011 Jun;213(2):625-35.
- [118] Ramirez SI, Navarro-Gonzalez R, Coll P, Raulin F. Possible contribution of different energy sources to the production of organics in Titan's atmosphere. *Space Life Sciences: Life in the Solar System: Prebiotic Chemistry, Chirality and Space Biology*. 2001;27(2):261-70.
- [119] Tran BN, Joseph JC, Force M, Briggs RG, Vuitton V, Ferris JP. Photochemical processes on Titan: Irradiation of mixtures of gases that simulate Titan's atmosphere. *Icarus*. 2005 Sep;177(1):106-15.
- [120] Carrasco N, Gautier T, Es-sebbar ET, Pernot P, Cernogora G. Volatile products controlling Titan's tholins production. *Icarus*. 2012 May;219(1):230-40.
- [121] Oumghar A, Legrand JC, Diamy AM, Turillon N, Benaim RI. A kinetic-study of methane conversion by a dinitrogen microwave plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1994 Sep;14(3):229-49.
- [122] Oumghar A, Legrand JC, Diamy AM, Turillon N. Methane conversion by an air microwave plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1995 1995/03/01;15(1):87-107.
- [123] Bai MD, Zhang ZT, Bai XY, Ning W. Plasma synthesis of ammonia with a microgap dielectric barrier discharge at ambient pressure. *Ieee Transactions on Plasma Science*. 2003 Dec;31(6):1285-91.

7 PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT

Články ve vědeckých časopisech:

2015

MAZÁNKOVÁ, V.; TÖRÖKOVÁ, L.; KRČMA, F.; MASON, N.; MATEJČÍK, Š. The influence of CO₂ admixtures on the product composition in a nitrogen-methane atmospheric glow discharge used as a Titan atmosphere mimic. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* in print.

TÖRÖKOVÁ, L.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; MASON, N.; MATEJČÍK, Š. Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2015) 71: 20806. DOI: 10.1051/epjap/2015150072.

TÖRÖKOVÁ, L.; WATSON, J.; KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; MASON, N.; HORVÁTH, G.; MATEJČÍK, Š. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics*. 2015. 55.(6.). p. 470 - 480. ISSN 1521-3986.

2011

HORVÁTH, G.; KRČMA, F.; POLÁCHOVÁ, L.; KLOHNOVÁ, K.; MASON, N.; ZÁHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. Organic Chemistry of NH₃ and HCN Induced by an Atmospheric Abnormal Glow Discharge in N₂-CH₄ Mixtures. *EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL-APPLIED PHYSICS*. 2011. 53(1). p. 11001 - 11010. ISSN 1286-0042. (IF=0,771).

2010

KRČMA, F.; KLOHNOVÁ, K.; POLÁCHOVÁ, L.; HORVÁTH, G. Optical Emission Spectroscopy of Abnormal Glow Discharge in Nitrogen-Methane Mixtures at Atmospheric Pressure. *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*. 2010. 89(1). p. 371 - 374. ISSN 0373-3742.

HORVÁTH, G.; MASON, N.; TÖRÖKOVÁ, L.; ZÁHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. Packed Bed DBD Discharge Experiments in Admixtures of N₂ and CH₄. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2010. 30(5). p. 565 - 577. ISSN 0272-4324. (IF=1,798).

2008

KRČMA, F.; VYHNALÍKOVÁ, J.; POLÁCHOVÁ, L.; GROSSMANNOVÁ, H.; KOZÁKOVÁ, Z. VOC Decomposition in Surface Discharge. *Chemické listy*. 2008. 102(16). p. s1424 (4 p.). ISSN 1213-7103. (IF(2007)=0,683).

Články ve sbornících

2014

TÖRÖKOVÁ, L.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; MASON, N.; MATEJČÍK, Š. Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analysis of exhaust gas. In *HAKONE XIV - Book of Contributions*. Greifswald. 2014. p. P2-03-06-1 (5 p.).

2013

TÖRÖKOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; MASON, N.J.; KRČMA, F.; MATEJČÍK, Š. FTIR Analysis of DC Glow Discharge in CH₄-N₂ Mixtures. In *19th Symposium on Application of Plasma Processes, Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Book of Contributed Papers*. Bratislava. 2013. p. 296 - 300. ISBN 978-80-8147-004-2.

2012

TÖRÖKOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; WATSON, J.; MASON, N.J.; KRČMA, F.; ZÁHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. Analysis of the Products of the Reaction Methane-Nitrogen Generated in the Glow Discharge. In *Proceedings of 18th Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics 2012*. Grenoble. 2012. p. 248 - 251. ISBN 978-3-902719-52-2.

TÖRÖKOVÁ, L.; WATSON, J.; KRČMA, F.; MASON, N.J.; MATEJČÍK, Š. Plasma discharge in a methane nitrogen gas mixture. In *Potential and Applications of Surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Abstracts*. Brno. 2012. p. 109 - 110. ISBN 978-80-210-5979-5. Oral presentation.

MAZÁNKOVÁ, V.; TÖRÖKOVÁ, L.; KRČMA, F.; HORVÁTH, G.; MASON, N.J. Measurement of Atomic Nitrogen under the Post-Discharge Conditions in Nitrogen-Methane Mixtures. In *Potential and Applications of Surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Abstracts*. Brno. 2012. p. 68 - 69. ISBN 978-80-210-5979-5.

2011

KRČMA, F.; KLOHNOVÁ, K.; POLÁCHOVÁ, L.; HORVÁTH, G. Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Pressure Discharges in Nitrogen-Methane Gas Mixtures. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava. 2011. p. 46 - 50. ISBN 978-80-89186-77-8.

POLÁCHOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; WATSON, J.; KRČMA, F.; MASON, N.; ZÁHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. Simulation of Titan's atmosphere processes using DC gliding arc discharge. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava. 2011. p. 185 - 188. ISBN 978-80-89186-77-8. Oral presentation.

WATSON, J.; ZÁHORAN, M.; HORVÁTH, G.; MASON, N.; KRČMA, F.; KLOHNOVÁ, K.; POLÁCHOVÁ, L.; MATEJČÍK, Š. Organic Abundances in Atmospheric Pressure N₂-CH₄ Discharges. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava. 2011. p. 257 - 261. ISBN 978-80-89186-77-8.

POLÁCHOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; WATSON, J.; MASON, N.; KRČMA, F.; ZÁHORAN, M.; MATĚJČÍK, Š. GC-MS analysis of reaction products in nitrogen and methane gas mixture. In *Proceedings of ISPC XX*. Philadelphia, IUPAC. 2011. p. 10 - 13.

MAZÁNKOVÁ, V.; POLÁCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; HORVÁTH, G.; MASON, N. Study of Nitrogen-Methane Post-Discharge by NO Titration Coupled with optical Emission Spectroscopy. In *Proceedings of XIX Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno. 2011. p. 283 - 286. ISBN 978-80-214-4293-1.

2010

POLÁCHOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; KRČMA, F.; KLOHNOVÁ, K.; MASON, N.; ZÁHORAN, M.; MATĚJČÍK, Š. Titan's Atmosphere Chemistry Simulation in Atmospheric Glow Discharge. In *HAKONE XII - Book of Contributed Papers*. 2010. p. 270 - 274. ISBN 978-80-89186-70-9.

HORVÁTH, G.; KRČMA, F.; POLÁCHOVÁ, L.; KLOHNOVÁ, K.; MASON, N.; ZÁHORAN, M.; MATĚJČÍK, Š. An Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Glow Discharge between Shaped Electrodes in CH₄-N₂ Gas Mixture. In *HAKONE XII - Book of Contributed Papers*. 2010. p. 260 - 264. ISBN 978-80-89186-70-9.

2009

POLÁCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; ČÁSLAVSKÝ, J. Simulation of Titan Atmosphere Processes using the Gliding Arc Discharge. In *Proceedings of 7th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing*. Praha, AV ČR. 2009. p. 38 - 38. ISBN 978-80-87351-00-0.

VYHNALÍKOVÁ, J.; POLÁCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; BUDÍK, M.; BARTLOVÁ, M. Decomposition of VOC in Surface Discharge Combined with Photocatalysis. In *Proceedings of ISPC XIX*. Bochum, UPAC. 2009. p. P2.14.18 (4 p.).

POLÁCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; ČÁSLAVSKÝ, J. Analysis of the Products of the Reaction between Nitrogen and Methane Generated in the Gliding Arc Discharge. In *3rd Central European Symposium on Plasma Chemistry - Book of Extended Abstracts*. Kiev, Taras Schevchenko University. 2009. p. 81 - 82.

2008

KRČMA, F.; VYHNALÍKOVÁ, J.; POLÁCHOVÁ, L.; GROSSMANNOVÁ, H.; KOZÁKOVÁ, Z. VOC Decomposition in Surface Discharge. In *2nd Central European Symposium on Plasma Chemistry - Book of Extended Abstracts*. Brno, MU Brno. 2008. p. 146 - 147.

Konferenční abstrakty

2014

TÖRÖKOVÁ, L.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; MASON, N.; MATEJČÍK, Š. *Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analysis of exhaust gas*. HAKONE XIV - Book of Abstracts. Greifswald. 2014. p. 73 - 73.

2013

TÖRÖKOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; KRČMA, F.; MASON, N.; MATEJČÍK, Š. *Mimic's of Titan's Atmosphere Chemistry by Atmospheric Pressure Glow Discharge: Review of Recent Experimental Results*. COST Action CM0805 The Chemical Cosmos – Final Annual Conference – Abstract Book. Milton Keynes, Open Universitz. 2013. p. 28 - 28. Oral presentation.

TÖRÖKOVÁ, L.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. *Atmospheric Pressure DC Glow Discharge in Nitrogen-Methane Mixtures: Analysis of the Discharge Products by PTR-MS*. 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics – Book of Abstracts. Eindhoven, Eindhoven University. 2013. p. P1-23 (1 p.).

2012

TÖRÖKOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; KRČMA, F.; MASON, N.J.; MATEJČÍK, Š. *Production of Water and Carbon Monoxide by Atmospheric Glow Discharge in Nitrogen-Methane Gas Mixture*. Symposium on Plasma Physics and Technology. Praha. 2012. 1(1). p. 42 - 42. ISSN 1805-7594.

2011

POLÁCHOVÁ, L.; WATSON, J.; HORVÁTH, G.; MASON, N.; KRČMA, F.; ZÁHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. *The Study of Chemical Reaction between Nitrogen and Methane by using Atmospheric Pressure DC Glow Discharge*. Chemické listy. Brno. 2011. 105. p. s906 (1 p.). ISSN 0009-2770. (IF=0,529).

TÖRÖKOVÁ, L.; HORVÁTH, G.; WATSON, J.; MASON, N.J.; KRČMA, F.; ZAHORAN, M.; MATEJČÍK, Š. *Abnormal Glow Discharge in CH₄-N₂ Gas Mixture - Study of Mimic of Titan's Atmosphere*. CM0805 Second Annual Meeting of The Chemical Cosmoc - Book of Abstracts. La Valetta. 2011. p. 1 - 1.

2009

VYHNALÍKOVÁ, J.; POLÁCHOVÁ, L.; KRČMA, F.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; BUDÍK, M.; BARTLOVÁ, M. *Decomposition of VOC in Surface Discharge Combined with Photocatalysis*. ISPC XIX - Book of Abstracts. Bochum, UPAC. 2009. p. 468 - 468.

8 PŘÍLOHA: kopie článků ve vědeckých časopisech

EPJ AP

Applied Physics

EPJ.org

your physics journal

Eur. Phys. J. Appl. Phys. **53**, 11001 (2011)

DOI: 10.1051/epjap/2010100191

Organic chemistry of NH_3 and HCN induced by an atmospheric abnormal glow discharge in $\text{N}_2\text{-CH}_4$ mixtures

G. Horvath, F. Krma, L. Polachova, K. Klohnova, N.J. Mason, M. Zahoran and S. Matejcik



The title "The European Physical Journal" is a joint property of EDP Sciences, Società Italiana di Fisica (SIF) and Springer

Organic chemistry of NH₃ and HCN induced by an atmospheric abnormal glow discharge in N₂-CH₄ mixtures

G. Horvath^{1,2,a}, F. Krcma³, L. Polachova^{2,3}, K. Klohnova³, N.J. Mason², M. Zahoran¹, and S. Matejcik¹

¹ Department of Experimental Physics, Comenius University, Mlynska dolina F2, 84248 Bratislava, Slovakia

² Department of Physics and Astronomy, The Open University, Walton Hall, MK7 6AA, Milton Keynes, UK

³ Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkynova 118, 61200 Brno, Czech Republic

Received: 10 May 2010 / Accepted: 7 October 2010

Published online: 23 December 2010 – © EDP Sciences

Abstract. The formation of the chemical products produced in an atmospheric glow discharge fed by a N₂-CH₄ gas mixture has been studied using Fourier Transform InfraRed (FTIR) and Optical Emission Spectrometry (OES). The measurements were carried out in a flowing regime at ambient temperature and pressure with CH₄ concentrations ranging from 0.5% to 2%. In the recorded emission spectra the lines of the second positive system CN system and the first negative system of N₂ were found to be the most intensive but atomic H^α, H^β, and C (247 nm) lines were also observed. FTIR-measurements revealed HCN and NH₃ to be the major products of the plasma with traces of C₂H₂. These same molecules have been detected in Titan's atmosphere and the present experiments may provide some novel insights into the chemical and physical mechanisms prevalent in Titan's atmosphere with these smaller species believed to be the precursors of heavier organic species in Titan's atmosphere and on its surface.

1 Introduction

The Cassini space mission to Saturn and the release of its Huygens probe onto its largest moon, Titan, has led to a wealth of data on the atmospheric and surface composition of Titan, presenting us with a set of unexpected results including the observation of hydrocarbon lakes – the first liquid “seas” on a solar system body outside the earth – and the observation of anions in the upper atmosphere (ionosphere) [1]. In order to understand the physical and chemical processes leading to such observed phenomena laboratory simulations are required.

The dense atmosphere of Titan is mostly composed of N₂ with a few percent of CH₄. The most important minor compounds detected by Cassini-Huygens are nitriles (HCN, HC₃N, HC₅N, C₂N₂) believed to be formed by as a result of dissociation of nitrogen and methane either by solar induced photolysis or by electron impact [2] and hydrocarbons (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₄ [2]). The presence of clouds and strong convective motions are a particular feature of Titan's lower atmosphere. Charged particles, originating from the Saturnian magnetosphere, can accumulate on droplets within the clouds of the troposphere. Neutralization of these charged particles leads to corona discharges within the clouds which can induce chemical reactions in the troposphere [2].

There have been several theoretical models of Titan's atmosphere many of which considered three-body electron

attachment to radicals or collisional charging of aerosols as the source of negatively charged species [3,4]. Probably because the first process is negligible at high altitude (densities lower than 10¹⁵ cm⁻³) and because aerosols were not expected to be present above ~500 km, the presence of negative ions in Titan's upper atmosphere had not postulated before the Cassini-Huygens mission. Therefore, the detection of negative ions in Titan's upper atmosphere [5,6] has led to new models of the chemistry in Titan's upper atmosphere [1,7].

However such models need to be tested against laboratory mimics. Discharges have been shown to be good mimics of planetary atmospheres providing insights into both physical and chemical processes of such atmospheres. DBD, glow, microwave, RF and corona discharges [8–19], have all been used in order to study electron-molecule and ion-molecule reactions in planetary atmospheres. Since methane is the primary species in Titan's atmosphere whose dissociation leads to further reactive chemistry it is valuable to review studies on methane in discharges.

Methane conversion has been studied using gliding arc plasma [20]. In this work, conducted at atmospheric pressure, four kinds of additive gases – He, Ar, N₂ and CO₂ – with admixture concentrations in the range from 0 to 80%, were used to investigate their effects on methane conversion. Methane conversion was increased with the increasing concentration of helium, argon, and nitrogen in the feed gas but decreased as the CO₂ concentration increased. H₂ and C₂H₂ were the major products of such discharges.

^a e-mail: horeszka@gmail.com

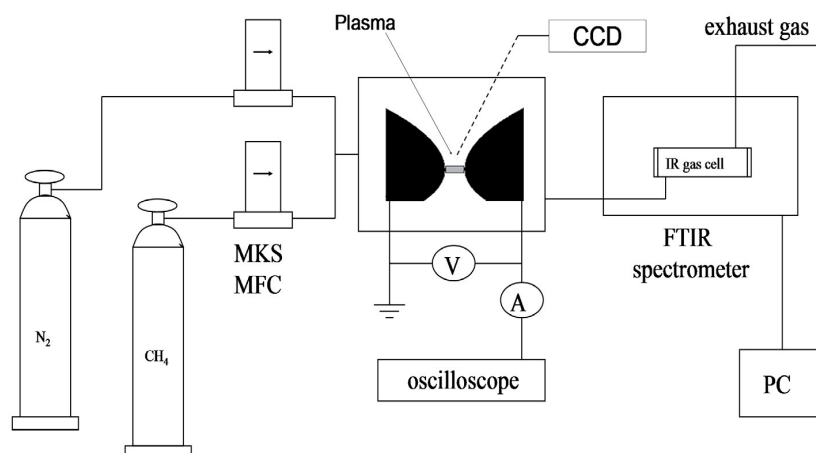


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used for FTIR and OES analysis of gaseous products produced in a gliding arc discharge fed by various mixtures of methane in nitrogen.

Non-oxidative methane coupling in hybrid plasma-catalytic reactors has been studied by Mlotek et al. [21]. A combination of a gliding arc discharge and a packed bed of catalyst pellets revealed high efficiency methane conversion. Two catalysts made of Pt and Pd supported by alumina ceramics were prepared and tested. The methane conversion was investigated in two gliding discharge reactors supplied by 1-phase or 3-phase circuits (50 Hz). The most dominant species formed in these discharges was acetylene but the formation of other non-volatile products was also observed. In the presence of catalysts soot formation was strongly reduced. Owing to these catalysts, ethylene and ethane became the main gaseous products replacing acetylene.

In this paper we report the results of a new investigation of the organic chemistry prevalent in an atmospheric glow discharge fed by a N_2 - CH_4 gas mixture with CH_4 contents in the range of 0.5% to 2%.

2 Experimental set-up

The apparatus used in these experiments is shown schematically in Figure 1. The reactor was connected to the long path IR gas cell equipped with KCl windows and placed in a Nicolet Nexus FTIR spectrometer. Optical Emission Spectrometry (OES) using a Jobin Yvon Triax 550 spectrometer with a CCD detector was used to monitor the optical emission from the N_2/CH_4 plasma. The spectral response of this spectrometer was obtained using an Oriel radiation standard lamp. The 3600 g/mm grating was used for the rotationally resolved CN violet 0–0 band acquisition, all other spectra were measured with 1200 g/mm grating. The flow rates through the reactor for both CH_4 (purity 99.995%) and N_2 (purity 99.999%) were regulated using MKS mass flow controllers. All measurements were carried out within a flowing regime with a total flow rate of 200 sccm. The discharge electrode system had the standard configuration of a classical gliding arc, a pair of stainless steel holders positioned in parallel to the iron

electrodes but in this case the plasma was not gliding due to the low flow rate and therefore stable abnormal glow plasma occurred between the electrodes at their shortest distance of 2 mm, thus forming a plasma channel with a diameter of 1 mm. With increasing current (15–40 mA) the voltage was slightly decreasing from 400 V to 350 V. Electrical parameters were measured using a Tektronix oscilloscope with a high voltage probe and 10 Ω resistor for current measurement.

The reactor chamber had a volume of 0.3 L. The discharge was powered by a home-made DC HV source. All the experiments were carried out at atmospheric pressure and at ambient temperatures. The discharge was typically operated for between 60 and 120 min during which time the nascent reactor temperature (as measured by thermocouples on the reactor walls) did not rise above 320 K. Experiments were performed for different $N_2:CH_4$ ratios in the range from 0.5% to 2% CH_4 in N_2 . A pure CH_4/N_2 gas mixture without plasma was measured as the background spectra for FTIR measurements.

The discharge power was calculated using the formula:

$$P = UI, \quad (1a)$$

where U is the voltage drop across the electrodes and I is the discharge current.

The specific input energy was calculated using the formula:

$$\eta = \frac{P}{Q} \quad (\text{kJ/L}), \quad (1b)$$

where P is the power calculated using equation (1a) and Q is the flow rate. The estimated values were 1.8 kJ/L for the lowest current $I = 15$ mA and 4.2 kJ/L for the highest current $I = 40$ mA used in our experiments.

The gaseous product concentrations were calculated using the Beer-Lambert formula (2) using IR absorption cross section data found in the HITRAN* database [22]:

$$A = n l \sigma, \quad (2)$$

where A is the absorbance measured experimentally, n (cm^{-3}) is the concentration of detected compound,

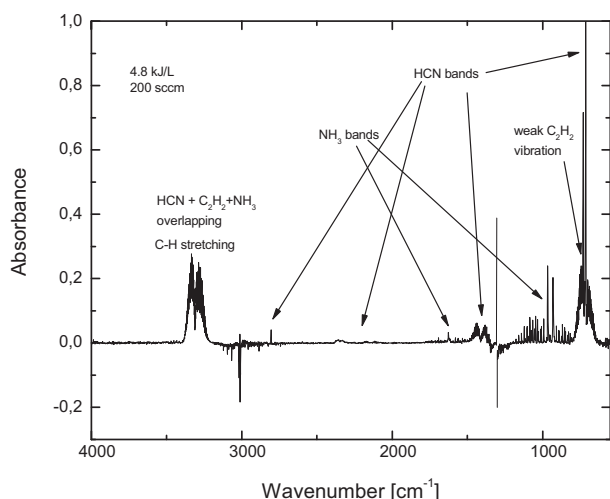


Fig. 2. A typical FTIR spectrum recorded in a gas cell filled with products formed in the discharge reactor fed by a CH₄-N₂ gas mixture with a 2:98 ratio, operated at atmospheric pressure and a total gas flow 200 sccm. The unit energy has a value of 4.8 kJ/L. Note the negative absorbance indicates the conversion of CH₄ during the operation of the discharge.

l (cm) is the length of the absorption path in IR cell and σ (cm²) is the IR absorption cross-section.

3 Experimental results

3.1 FTIR analysis of final gaseous products

A typical FTIR spectrum revealing the products formed in the discharge fed by 2% CH₄ in N₂ is shown in Figure 2. Similar spectra were observed for other CH₄/N₂ molar ratios. Using the HITRAN spectral data individual absorption features can be assigned to specific compounds. Besides the remaining CH₄ (3230–2704 cm⁻¹; 1408–1169 cm⁻¹) obvious infrared spectra absorption bands of C≡C were observed at the wave numbers 3386–3217 cm⁻¹ which is the typical C-H stretching band of hydrogen cyanide HCN and acetylene C₂H₂. The strongest feature, at 713 cm⁻¹, is due to HCN, the weak peak at 729 cm⁻¹ is due to C₂H₂. However, we found no features corresponding to C₂H₄ (which has a well known band between 800–1100 cm⁻¹, maximum at 956 cm⁻¹ and a band between 3000–3200 cm⁻¹, maximum at 3138 cm⁻¹). In contrast to our earlier measurements made in a coaxial corona discharge [23], NH₃ was observed as a new product in the abnormal glow discharge identified by its strong peak at 966 cm⁻¹, surrounded by dense rotational in range 800–1200. Bands at around 3300 cm⁻¹ were composed of overlapping bands from HCN, NH₃ and C₂H₂.

From the measured absorbance values the concentrations of individual compounds were calculated using the Beer-Lambert formula with molecular IR absorption cross-section data being taken from the HITRAN spectral database. The dependence of the concentration NH₃ and

HCN on the gas flow rate are shown in Figures 3a–3d. C₂H₂, as the minor product, did not exceed concentrations of 100 ppm during the measurements and was found to slightly decrease with increasing power. It should be noted that diatomic molecules such as H₂ can not be detected using FTIR.

The generation of energetic electrons has been recognized as the initial step in all the reactions in the plasma region, in particular inelastic collisions of methane molecules with energetic electrons leads to the formation of some active free radicals such as C, CH, CH₂ and CH₃.

It is evident that the product formation is accompanied by a decrease in concentration of CH₄ but because of the overlap of CH₂ and CH₃ stretching bands in CH₄ region we can not determine the degree of its decomposition from the measured changes of absorbance in the derivative spectra.

As shown in Figure 3, the discharge current I has a significant effect on both the synthesis of HCN and NH₃. The larger the value of I , the more HCN and NH₃ are formed. It should also be noted that the yields of HCN increase with increasing initial CH₄ content whilst the yield of NH₃ decreases as the concentration of CH₄ increases.

3.2 Optical Emission Spectroscopy of the glow region

Optical Emission Spectroscopy (OES) is a common technique used to investigate glow discharges since it produces no perturbation in the plasma. The basic premise of this technique is that the intensity of the light emitted at particular wavelengths from an excited state is proportional to the density of species in that excited state [24]. Therefore measurement of intensities provides a method for measuring the rotational, vibrational temperatures of the plasma species (T_r , T_v) the electron temperature (T_{ve}) and the relative concentration of species, which can be converted into an absolute concentration if we know the Electron Energy Distribution Function (EEDF) and energy dependent cross sections for the electron impact excitation processes [24,25]. Unfortunately, in our case the plasma was not in local thermodynamical equilibrium (LTE), thus the molecules do not exhibit a Maxwell-Boltzmann distribution and determination of their absolute concentrations from the spectra was not possible. However, the measurements of the intensities of selected emission lines and bands (Fig. 5) provide a measure of the relative concentration of species as a function of discharge current.

The spectra were recorded integrally over whole plasma volume. A selected part of a typical emission spectrum is shown in Figure 4. As expected N₂ and CN bands were the most dominant. The spectra were composed of the following molecular spectral systems: the second positive system of neutral N₂ (C³Π_u → B³Π_g), the first negative system of N₂⁺ ion (B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺), the CN violet (B²Σ⁺ → X²Σ⁺a) and red systems (A²Σ⁺ → X²Σ⁺) and the C₂ Swan bands. Besides these the strong atomic H^α line, weaker H^β line and weak lines of C (247 nm – measured in the second order) and N⁺ (399.5 nm) were detected.

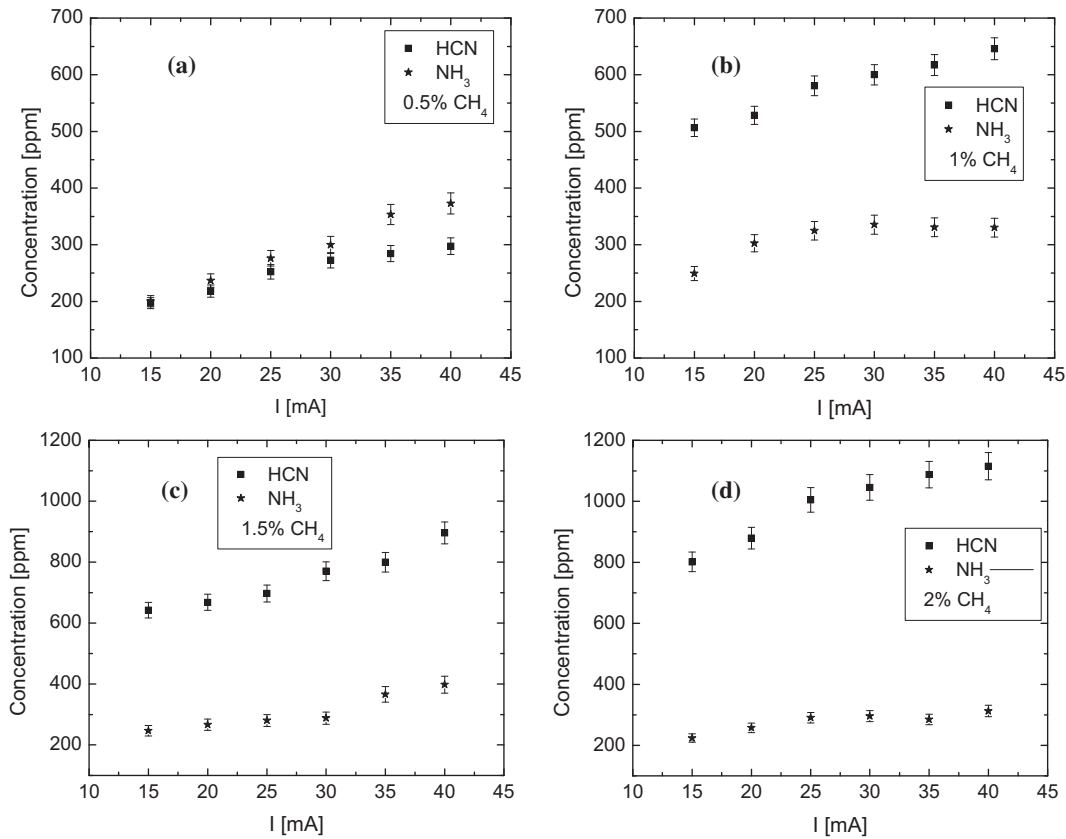


Fig. 3. The dependence of HCN and NH₃ concentrations on the discharge current for different initial CH₄ concentrations ((a) 0.5, (b) 1, (c) 1.5 and (d) 2%) in N₂ plasma.

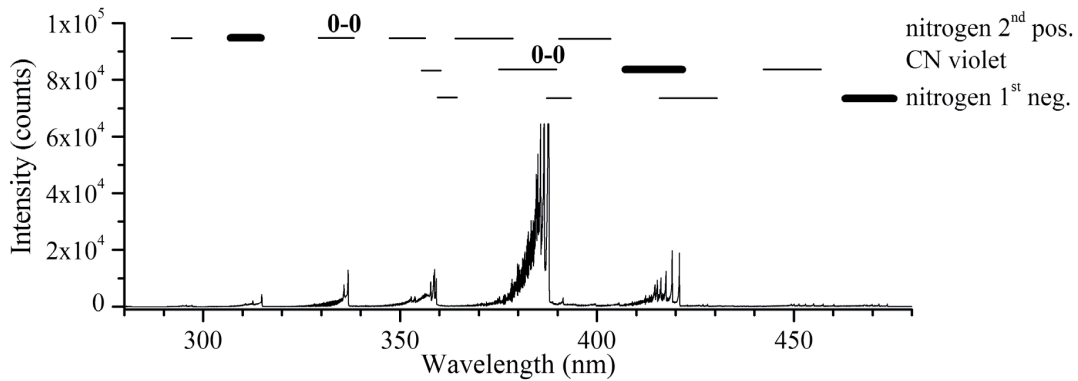


Fig. 4. A portion of the emission spectrum recorded using a discharge current of 40 mA and 2.0% CH₄ content in N₂. Components of several emission bands are labeled.

The relative emission intensities for the selected emission bands are shown in Figure 5. The variation of the intensity ratio $I(N_2^+)/I(N_{2(1-0)}^*)$ with discharge current suggests a slightly increased occurrence of N_2^+ ions in comparison with N_2^* molecules. These results may be explained by N_2^+ emission being more sensitive to high-energy electrons than N_2^* due to the higher excitation threshold energy compared with N_2^* . This suggests that the degree of ionization of the plasma increases with the number of free electrons. On the other hand this small increase in $I(N_2^+)/I(N_{2(1-0)}^*)$ intensity ratio indicates that any

increase in the electron energy distribution is also small and the increasing temperature T_g is due to the increasing concentration of electrons.

The high emission intensity of C₂ Swan system suggests a high degree of decomposition of CH₄ into C then C₂ radicals which is confirmed by the absence of emission lines of CH_x radicals within the glow region. The dependence of the intensity ratio $I(CN)/I(N_2^*)$ on the current shows an increased content of CN radicals in comparison with N_2^* molecules, which is in good agreement with the increasing HCN concentration measured by FTIR analysis.

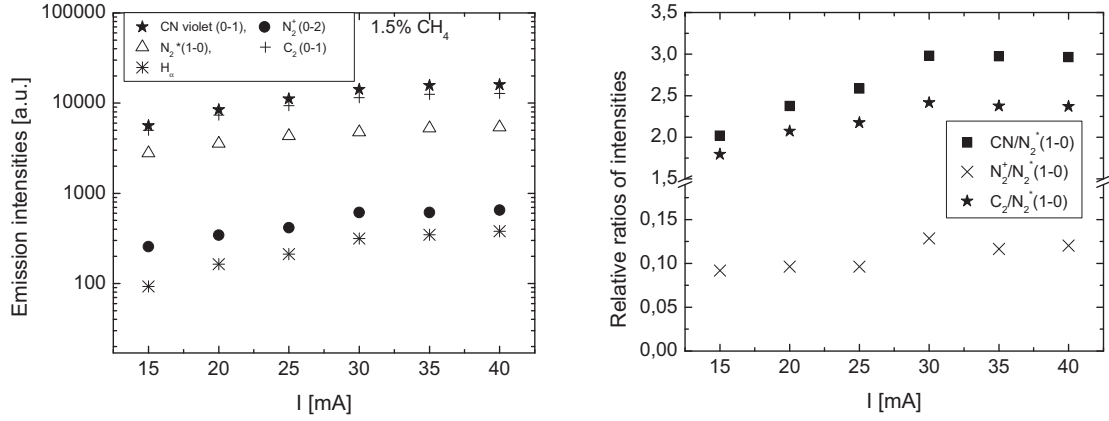


Fig. 5. Emission intensities and ratios for the selected emission bands in a gas mixture of 1.5% CH₄ in N₂.

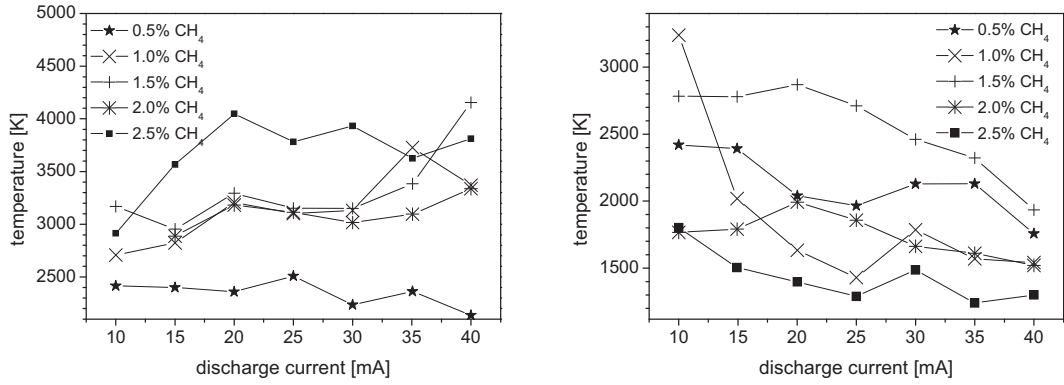


Fig. 6. Rotational temperatures calculated from the nitrogen second positive (left) and CN violet (right) 0–0 bands.

Since many emission bands of N₂ and CN overlap (Fig. 4) we have selected only regions where there is no overlap for the further detailed analysis and plasma parameters calculation. The CN violet 0–0 band was measured with high resolution (using 3600 g/mm grating and was used to make a rotational temperature calculation by adopting the classical pyrometric line procedure using rotational lines $J = 3, 4, 7-16$ and the rotational constants given by Prasad et al. [26]. The LifBase software [27] was used for the rotational lines assignment. The same procedure was applied for neutral nitrogen in N₂ ($C^3\Pi_u$) state rotational temperature calculation. In this case, the spectrum of 0–0 nitrogen second positive band (rotational lines with $J = 40-50$) was measured using the 1200 g/mm grating. The line assignment was made with SpecAir software [28] using rotational constants given in [29].

The rotational temperatures calculated using both methods are shown in Figure 6. The N₂ rotational temperature is more or less discharge current independent only slightly increasing with the increase of methane concentration in the gas mixture. On the other hand, the CN rotational temperature decreased with increasing current in range from 3200 to 1200 K. The maximum CN rotational temperature was obtained in the nitrogen with 1.5% of methane, no clear temperature dependence on methane concentration was found. The experimental uncertainty for both temperatures is about 300 K.

Table 1. Bands used for the vibrational temperature calculations.

Spectral system	Used band heads	Molecular constants from
N ₂ 1st neg.	0–2; 1–3; 2–4; 3–5	[29]
N ₂ 2nd pos.	1–0; 2–1; 3–2	[29]
CN violet	0–1; 1–2; 2–3; 3–4; 4–5	[30]
C ₂ Swan	0–1; 1–2; 2–3; 3–4	[31]

Vibrational temperatures were calculated from nitrogen, CN and C₂ spectra. The spectral bands used and their associated molecular constants are given in Table 1. Only non overlapping sequences with signal/noise ratio better than 5 were used for these calculations. The average uncertainties in the calculated values was between 10 and 15%. Bands of –1 sequence of nitrogen second positive and +2 sequence of nitrogen first negative systems were applied with using transition constants (wavelength and transition probability) given in [29]. In the case of CN, spectra of +1 sequence with constants given by [30] were used. Constants given by [31] were used with intensities of –1 sequence for the C₂ molecule vibrational temperature calculation.

The electron temperature was not calculated because intensity of H^β line was too low and it was significantly overlapped by C₂ Swan bands, too.

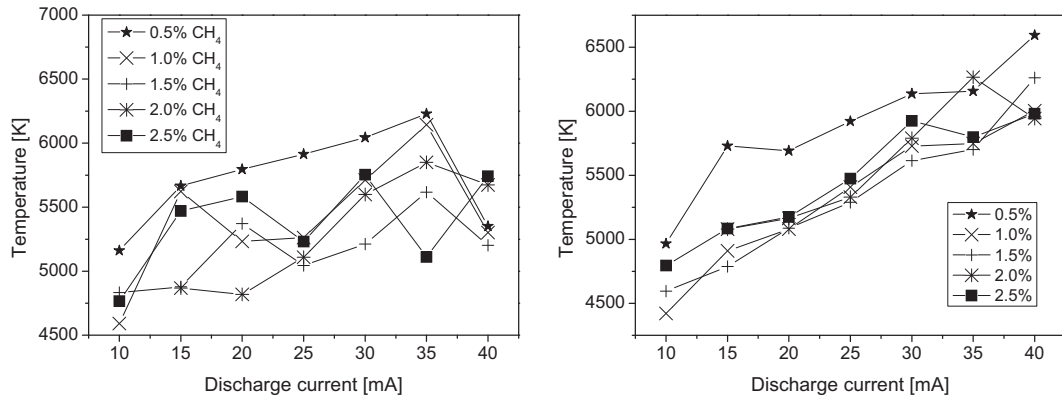


Fig. 7. Dependence of N_2^+ and CN vibrational temperatures on the discharge current for various CH_4 content.

The vibrational temperature (4800–6200 K) of the N_2^+ ion is found to decrease with increasing CH_4 content and increased with the discharge current until it showed a rapid fall at 40 mA (Fig. 7). The plasma power and CH_4 molar ratio have a significant effect on the CN vibrational temperature, with values from 4200 to 6500 K and was directly proportional to the current (Fig. 7). The vibrational temperature of the nitrogen C state increased both with methane content and applied energy. The vibrational temperature of carbon diatomic molecule increased both with carbon content and applied power (Fig. 8). It should be noted that the data obtained for 2.0% methane in a nitrogen mixture was significantly different from the other data.

3.3 Determination of the electron density and specific input energy

Using the simplified relation:

$$j = \frac{I}{\frac{1}{4}\pi\Phi^2}, \quad (3)$$

it was possible to estimate the current density within an order of magnitude. It should once again be noted that the plasma was not gliding due to the low gas flow rate, just the electrode configuration was similar to that of gliding arc; a stable glow plasma channel occurred at the shortest electrode distance only! Therefore, the electric field did not vary along the glow sheet.

The typical glow plasma channel in CH_4/N_2 gas mixture at discharge current $I = 15$ mA has a diameter $\Phi = 1$ mm and length 2 mm, $j = 1.9$ A/cm². The electron number density n_e is a very important parameter in characterizing the plasma and can be derived from the measured current density and reduced electric field E/N , when N is the gas density for given T . The simplest estimate of n_e can be then obtained using the expression for the current density:

$$j = en_e v_d, \quad (4)$$

where e is the elementary charge and v_d is the electron drift velocity. The electron drift velocity is given by the electron mobility μ_e and the electric field strength E :

$$v_d = \mu_e E, \quad (5)$$

where E was approximately measured from the applied voltage (400 V) and the plasma column length (2 mm). The reduced electron mobility $\mu_e p$ can be considered constant in our experimental conditions i.e. $\mu_e p = 5.87 \times 10^7$ cm² Pa V⁻¹ s⁻¹ [32]. The pressure should be better represented by the gas density N to accommodate for the elevated gas temperatures T_g (to $T_r \sim T_g \sim 2700$ –3700 K) at $p = 101$ kPa atm, similar to representing the reduced field as E/N rather than E/p . In N -representation, $\mu_e N$ reached values in range from 1.2×10^{22} to 7.8×10^{22} cm⁻¹ V⁻¹ s⁻¹. This value could be then used in the expression of the electron drift velocity and the electron density can be calculated [33]:

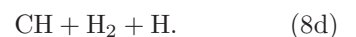
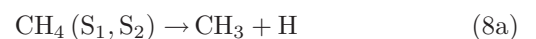
$$n_e = \frac{j}{e\mu_e N \frac{E}{N}}. \quad (6)$$

Such that n_e was estimated to be of the order of $\sim 10^{13}$ cm⁻³. With increasing current the electron density increased resulting in a more conductive plasma, which was confirmed by the observation of a slight decrease in the applied voltage and an increase in the ion signal.

4 Discussion of experimental results

4.1 Plasma processes – First steps leading to an organic chemistry

Within a CH_4/N_2 plasma discharge, electron-molecule interactions dominate leading to the formation of a large number of chemically reactive species. For example the two lowest excited singlet states $CH_4(S_1)$ (9.6 eV) and $CH_4(S_2)$ (11.7 eV), formed in electron-methane collisions rapidly dissociate into radicals such as CH_3 , CH_2 , CH , C [34]:



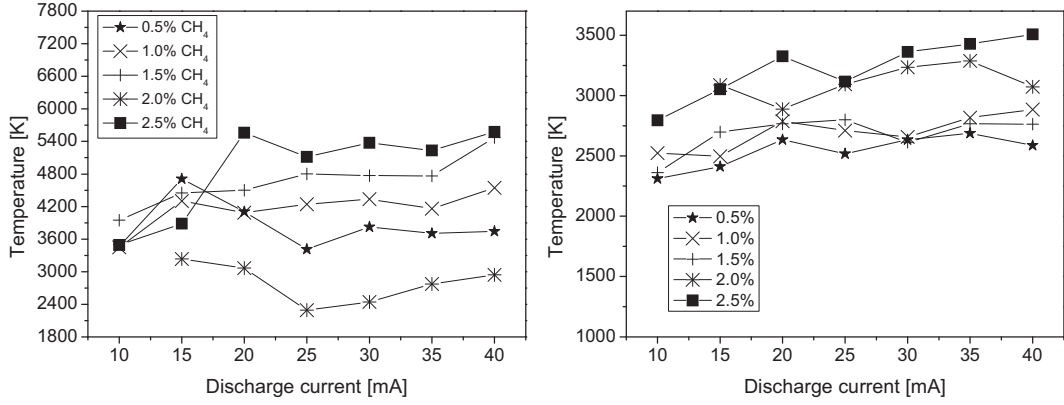
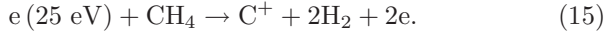
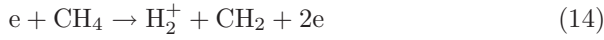
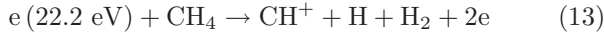
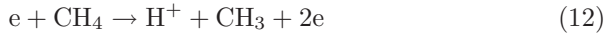
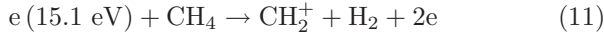
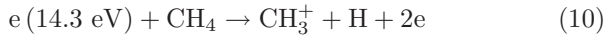
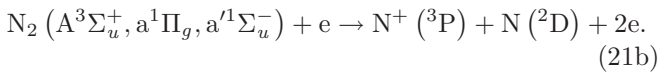
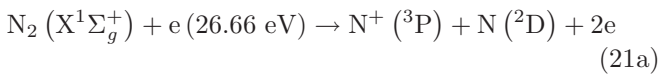
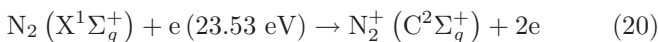
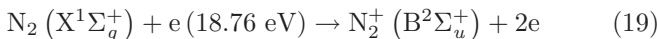
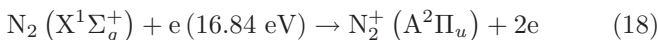
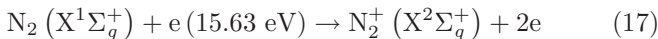
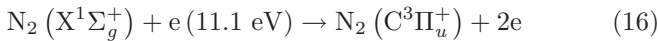


Fig. 8. Vibrational temperatures calculated from the nitrogen second positive $\Delta v = -1$ sequence (left) and C₂ Swan system $\Delta v = +1$ sequence (right).

If the electron energy is higher than 12.75 eV, ionization of CH₄ occurs in the discharge [10,35,36]:



Since bands of excited and ionic nitrogen are dominant and lines of atomic nitrogen were also observed in the OES spectra, electron impact ionization and dissociation of N₂ molecule clearly also has a significant role in the reaction kinetics [34]:



The population of N₂ (C³Π_u) states (upper level of the detected second positive system) is mainly due to direct electron impact excitation from the ground state X¹Σ_g⁺ [37,38], which is a result of the collision with electrons via reaction (16), whose energy is above the excitation threshold (11.1 eV). Reaction (19) is responsible for the electron impact excitation of N₂ molecule from

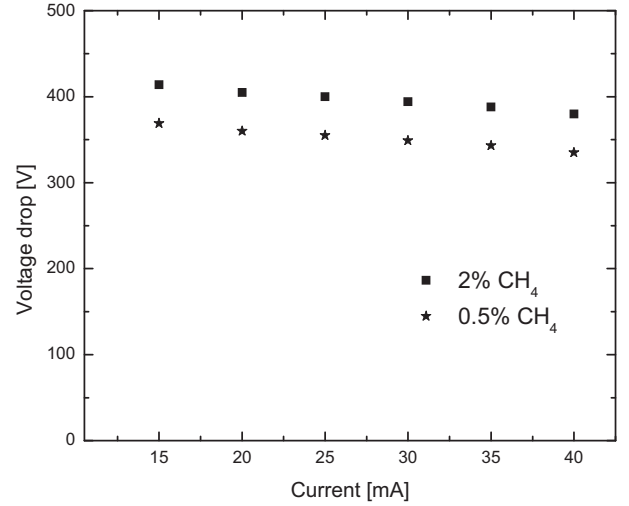


Fig. 9. Current-voltage characteristics in CH₄/N₂ plasma for 0.5 and 2% CH₄ content.

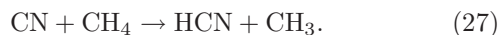
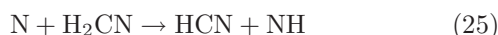
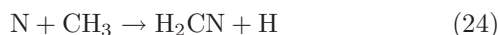
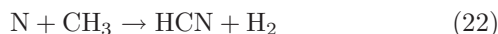
ground state to N₂⁺ (B²Σ_u) excited state, which is the upper level of the detected first negative system. The measured spectra also contain a weak line of N⁺ ion, which either suggests that the discharge contains energetic electrons with energies up to 26 eV (reaction (21a)) or N⁺ is generated by stepwise processes via nitrogen metastables (reaction (21b)). Note, usually in atmospheric pressure discharges direct electron impact processes of high energy threshold are less important but in our case due to a high intensity of local electric field near the shaped electrode surface they must be taken into the account. Moreover, excited states of N₂ can also induce CH₄ dissociation into its lower radicals [10,39]. Thus electrons are the primary initiators of the organic chemistry induced by the discharge.

4.2 Processes leading to the synthesis of the observed HCN, C₂H₂ and NH₃

The formation of the observed products HCN, C₂H₂, and NH₃ is assigned to a complex plasma-chemistry.

Therefore, here we will discuss only the most important reaction channels with the highest reaction rates leading to the observed organic chemistry, which occur after the aforementioned electron induced CH₄ dissociation and N₂ excitation/ionization channels.

Atomic N and CH₂/CH₃ radicals, play an important role in the production of the detected HCN. Its formation can be direct (reactions (22) and (23)) [10,35,39] or/and indirect by a two-step process (24)–(25) through a highly unstable intermediate product, H₂CN [10,39]:



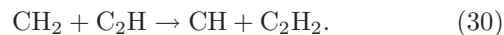
In our case a faster, two-step process (26)–(27) is assumed to be a most possible source of HCN due to a high concentration of CN radicals measured by OES analysis. This assumption is in good accordance with experimental data which show an increasing HCN concentration with increasing intensity of CN violet system?

However, due to the absence of CH radicals in the glow region (lack of CH bands in the OES spectra), the reaction of CH_x radicals are assumed to be likely in the afterglow/recombination zone and most of the HCN formation is assumed to be due to reactions of primary CN radicals from the glow region with CH₄.

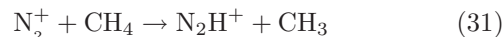
Because no C₂H₆ was observed during the measurements and C₂H₆ is expected to be predominantly formed by reactions of CH₃ radicals with each other, reactions (24) and (25) and other CH₃-depended processes can be neglected due to the lack and high instability of CH₃ radicals, which are possibly dissociated to lower radicals by high energy electrons. Note the mutual collision frequency of CH₃ radicals is much lower (~3–4 orders of magnitude) than collision frequency of CH₃ with other species.

C₂H₂, as the only stable hydrocarbon detected by ex-situ FTIR analysis, can possibly be formed by reactions of reactive C, CH and CH₂ radicals via the one-step (reaction (28)) or/and two-step processes (29)–(30). Reaction (29) is supported by our experimental results since the intensity of carbon lines increases with increasing C₂H₂ concentration, furthermore, the total dissociation of CH₄ to C atoms is verified with a brownish-black deposit observed at the electrodes. Unfortunately, surface analysis of this deposit could not be made due to technical reasons. The fast consummation of CH₂ radicals within the plasma could explain the lack of expected C₂H₄ in our FTIR spectra. Since emission lines of CH radicals were not present in the OES spectra and only H, C lines and C₂ Swan bands have been detected in the glow region, we can assume that reactions leading to C₂H₂ production only occur in the afterglow and recombination zones of the discharge reactor

where energetic electrons are no longer present and excited states play the role of energy reservoirs.



NH₃ is produced in several steps, first CH₄ and its radicals react with N₂⁺ to form NH radicals in the glow region, described by reactions (31) and (32) [18,19,34,40]. These reactions are probably the major route due to their highest rate constant [34]. N atoms adhered to the electrodes may also react with any free hydrogen to form NH radicals [18,19,40]. These NH radicals can then form NH₃ in the afterglow region via reaction (33) [34,40]. Note, process (33) is a catalytic reaction therefore NH₃ synthesis is probable predominant near the electrode surface in the afterglow region where it is not dissociated by the active heavy species or by electron collisions. This is the reason, why could not detect NH lines in the emission spectra. Since electrons are mainly consumed in CH₄ dissociation and N₂ excitation, only a smaller part can contribute in reaction (32), leading to a low NH₃ concentration measured.



It should be noted that FTIR spectra of the gaseous mixture did not indicate the presence of any other stable carbon-nitrogen compounds in the gaseous phase. The major part of the plasma chemistry is expected to occur in the glow region where active radicals and ions are present. However the radical products may also undergo heterogeneous reactions between the electrode surfaces and the gas, not to mention the homogeneous reactions in the afterglow and recombination zone, where active radicals and metastables of nitrogen with long lifetimes play an important role. A brown deposit (composed from C_xN_y, $x \approx y$) was observed on the knife electrodes and the outlet holes due to the increasing content of C radicals but none was observed on the KCl windows in the measurement cell. These observations led us to consider the hypothesis that such a deposition is due to charged particles moving in the discharge electrode gap causing a set of homogeneous (in the active discharge volume) and heterogeneous (plasma catalyst on the electrode surface) reactions creating soot/deposit formation. In other words, only a small amount of the solid particles produced escape from the discharge reactor. This deposit is most likely formed from nitrogen compounds, especially CN which is also known as a precursor of polymer films and aerosols [15–17]. The most likely primary processes leading to the polymer formation is a transport of active CN and C/C₂ radicals onto the electrode surfaces where they are neutralized before undergoing a series of homogeneous reactions with other radicals leading to deposit formation. Moreover, it is postulated that negative ions may play a key role in the formation of such deposits [23].

4.3 Influence of the initial CH₄ content and specific input energy on the NH₃ and HCN formation

The concentration of most of the detected products was found to increase with increasing CH₄ content. For example NH₃ concentrations increased with increasing CH₄ content until it reached values between 200 and 350 ppm while HCN concentrations increased up to 1250 ppm proportionally to additional CH₄. This phenomena can be explained by the high density of active CN radicals within the glow region which consume the missing H atoms to produce HCN faster than stepwise reaction channels of NH₃ formation in the recombination zone. The rising density of these products can also be explained by the increasing density of electrons as in equation (6).

Because we could not measure the electron temperature T_e directly due to low H β line intensity and non-equilibrium conditions in the plasma we can not accurately estimate the reaction branching ratios and the relative of importance of electrons and excited/charged nitrogen molecules in the formation of organic products. However, the absence of larger hydrocarbons indicates that, in our discharge conditions, the radicals of CH₄ are more reactive with nitrogen than with themselves, thus resulting higher contribution in N-reach product formation.

5 Conclusions

In this paper we present the results of both a FTIR and OES study of the gaseous products and radicals formed in a glow discharge fed by four different atmospheric pressure mixtures of N₂:CH₄ (0.5, 1, 1.5 and 2% CH₄) operated in a flowing regime at different discharge currents (from 15 up to 40 mA). FTIR analysis of the gaseous products showed that HCN, C₂H₂, NH₃ are the main products of our CH₄/N₂ abnormal glow plasma. The yields of these compounds are such that HCN > NH₃ > C₂H₂. The discharge current has a significant effect on the product synthesis and electron density. The continuous glow discharge was “hot” with T_g reaching 3200 K, since most of electron energy is converted into gas heating. The plasma was close to LTE but not close enough to assume a Maxwell distribution. Using our OES study we could estimate temperatures T_r and T_v which – together with the electrical parameters – allowed us to calculate the current and electron number densities in the discharge with typical values of 1.9–5.1 A/cm² and $n_e \sim 10^{13}$ cm⁻³.

Such experiments can provide information that can aid our understanding of processes in Titan’s atmosphere. Within the discharge we observed the formation of the same compounds as observed in Titan’s atmosphere by the Huygens surface package and by Cassini Observer. Furthermore discharges can provide relevant information on the formation of the anions [1] and have therefore allowed of the anions observed by Cassini to be identified. However, we note that different discharges have different sources of ions/excited molecules and thus when using discharges as a simulation mimic it is necessary to carefully define the plasma conditions and their relevance to specific regions of Titan’s atmosphere.

This research project was supported by the Slovak Grant Agency, Slovak Research and Development Agency, Grant UK/381/2009 and UK/389/2008, VEGA 1/0051/08, project SK-CN-0029-07, APVV 0365-07, ESF COST Actions CM0601, CM0805 and EIPAM, EUROPLANET TNA2 programme and Research plan of Czech Ministry of Education No. MSM0021630501.

References

1. V. Vuitton, P. Lavvas, R.V. Yelle, M. Galand, A. Wellbrock, G.R. Lewis, A.J. Coates, J.-E. Wahlund, *Planet. Space Sci.* **57**, 1558 (2009)
2. S. Vinatier et al., *Icarus* **188**, 120 (2007)
3. G.J. Molina-Cuberos, J.J. López-Moreno, R. Rodrigo, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1351 (2000)
4. E.L.O. Bakes, C.P. McKay, C.W. Bauschlicher, *Icarus* **157**, 464 (2002)
5. A.J. Coates, F.J. Crary, G.R. Lewis, D.T. Young, J.H. Waite, E.C. Sittler, *Geophys. Res. Lett.* **34**, L22103 (2007)
6. J.H. Waite, D.T. Young, T.E. Cravens, A.J. Coates, F.J. Crary, B. Magee, J. Westlake, *Science* **316**, 870 (2007)
7. V. Vuitton, R.V. Yelle, P. Lavvas, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2009), doi:10.1098/rsta.2008.0233
8. J.M. Bernard, E. Quirico, O. Brissaud, G. Montagnac, B. Reynard, P. McMillan, P. Coll, M.J. Nguyen, F. Raulin, B. Schmitt, *Icarus* **185**, 301 (2006)
9. C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora, M. Touzeau, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, 463 (1999)
10. C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, J. Correia, P. Coll, *Planet. Space Sci.* **54**, 394 (2006)
11. H. Imanaka, B.N. Khare, J.E. Elsila, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, D.P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui, R.N. Zare, *Icarus* **168**, 344 (2004)
12. Y. Sekine, H. Imanaka, T. Matsui, B.N. Khare, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, S. Sugita, *Icarus* **194**, 186 (2008)
13. P. Coll, D. Coscia, M.C. Gazeau, E. de Vanssay, J.C. Guillemin, F. Raulin, *Adv. Space Res.* **16**, 93 (1995)
14. C. Ponnampuruma, F. Woeller, *Nature* **203**, 272 (1964)
15. R.N. Gonzalez, S.I. Ramirez, *Adv. Space Res.* **19**, 1121 (1997)
16. R.N. Gonzalez, S.I. Ramirez, J.G. de la Rosa, P. Coll, F. Raulin, *Adv. Space Res.* **27**, 271 (2001)
17. S.I. Ramirez, R.N. Gonzalez, P. Coll, F. Raulin, *Adv. Space Res.* **36**, 274 (2005)
18. J.M. Bernard, P. Coll, A. Coustenis, F. Raulin, *Planet. Space Sci.* **51**, 1003 (2003)
19. K. Plankensteiner, H. Reiner, B.M. Rode, T. Mikoviny, A. Wisthaler, A. Hansel, T.D. Mark, G. Fischer, H. Lammer, H.O. Rucker, *Icarus* **187**, 616 (2007)
20. A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H.K. Song, *Energy* **31**, 2986 (2006)
21. M. Młotek, J. Sentek, K. Krawczyk, K. Schmidt-Szałowski, *Appl. Catal. A: Gen.* **366**, 232 (2009)
22. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran>
23. G. Horvath, J.D. Skalny, N.J. Mason, M. Klas, M. Zahoran, R. Vladioiu, M. Manole, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 034016 (2009)
24. M.A. Hafez, M.A. Khedr, F.F. Elaksher, Y.E. Gamal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 185 (2003)
25. A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1375 (1999)

26. C.V.V. Prasad, P.F. Bernath, C. Frum, Engleman, J. Mol. Spectrosc. **151**, 459 (1992)
27. J. Luque, D.R. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99-009, 1999
28. Specair Version 2.1, <http://www.specairradiation.net>
29. F.R. Gilmore, R.R. Laher, P.J. Espy, J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 1005 (1992)
30. C.O. Laux, Radiation Nonequilibrium Collisional-Radiative Models, von Karman Institute Lecture Series 2002-07, *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*, edited by D. Fletcher, J.-M. Charbonnier, G.S.R. Sarma, T. Magin (Rhode-Saint-Genèse, Belgium, 2002)
31. R.B. King, *Astrophys. J.* **108**, 429 (1948)
32. Yu.P. Raizer, *Gas Discharge Physics* (Springer, New York, 1991)
33. Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovsky, L. Lestinska, V. Foltin, V. Martisovits, M. Morvova, J. Mol. Spectrosc. **243**, 194 (2007)
34. M. Bai, Z. Zhang, X. Bai, H. Gao, Plasma Chem. Plasma Process **15**, 87
35. J. Loureiro, A. Ricard, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 163 (1993)
36. J. Loureiro, C.M. Ferreira, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1680 (1989)
37. Z.Lj. Petrovic, P. Tochikubo, S. Kakut, T. Makabe, J. Appl. Phys. **73**, 2163 (1993)
38. F. Debal, M. Wautelet, J. Bretagne, J.P. Dauchot, M. Hecq, Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 1 (2000)
39. Y.L. Yung, M. Allen, J.P. Pinto, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **55**, 465 (1984)
40. M. Bai, Z.T. Zhang, X. Bai, N. Wang, IEEE Trans. Plasma Sci. **31**, 1285 (2003)

To access this journal online:
www.edpsciences.org

CPP

Contributions to Plasma Physics

www.cpp-journal.org

Editors:

M. Bonitz, Kiel (Editor-in-Chief)
T. Klinger, Greifswald
K.-H. Spatschek, Düsseldorf

Associate Editors:

C. Franck
E. Kovacevic
A. v. Keudell

Managing Editors

D. Naujoks

Coordinating Editor

M. Dewitz

WILEY-VCH

REPRINT

Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere

L. Torokova^{1,2*}, J. Watson³, F. Krcma¹, V. Mazankova¹, N.J. Mason², G. Horvath^{2,4}, and S. Matejčík⁴

¹ Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

² Department of Physics and Astronomy, Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom

³ Planetary and Space Sciences Research Institute, Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom

⁴ Department of Experimental Physics, Comenius University, Mlynska dolina F-2, 842 48 Bratislava, Slovakia

Received 19 August 2014, revised 22 December 2014, accepted 06 January 2015

Published online 25 March 2015

Key words Atmospheric pressure glow discharge, nitrogen-methane gas mixture, gas chromatography analysis.

In this paper, we report presence of various organic products formed in a flowing atmospheric glow discharge fed by gas mixture containing 1-5 % of methane in nitrogen, which mimics the Titan's atmosphere. Gaseous products from the discharge exhaust were analysed by Gas Chromatography with Mass Spectrometry (GC-MS). The experimental results revealed C₂H₂, HCN, and CH₃CN as the major products. Various hydrocarbons and nitriles were the other determined gaseous products. Whilst many of these compounds have been predicted and/or observed in the Titan atmosphere, the present plasma experiments provide evidence of both the chemical complexity of Titan atmospheric processes and the mechanisms by which larger species grow prior to form the dust that should cover much of the Titan's surface.

© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

Simple organic molecules play an important role in the formation of complex organics in planetary atmospheres. Recently, several lower hydrocarbons and nitriles have been confirmed in the atmosphere of Titan, the largest satellite of the Saturn. The first detailed information was brought by Voyager space mission in 1980. More important complex information about Titan atmosphere was obtained from Cassini-Huygens mission in 2005. Its atmosphere composition is principally nitrogen with 2-6 % methane and some trace gases as nitriles (HCN, HC₃N, HC₅N, and C₂N₂) and lower molecule hydrocarbons (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₄) as well as hydrogen [1, 2]. These compounds can be produced by low power discharges in the methane clouds [3, 4] or by dissociation of nitrogen and methane either by solar induced photolysis, photodissociation or by electron impact. The same processes generate also charged particles that are transported through the atmospheric clouds. Neutralization of these charged particles leads to high power discharges like lightning within the clouds which can induce other chemical reactions in the troposphere [5]. Organic radicals produced by electron impact could also supply a significant fraction of Titan's haze and surface material [6]. Lightning activity is one of the most probable initiators of organic molecules formation on Titan lower atmosphere and has also been suggested as a mechanism for triggering the prebiotic chemistry on Earth [7], for which the lower atmosphere of Titan may be a good mimic [8-11]. The possibility of lightning on Titan is supported by theoretical models and observations of Titan's troposphere during the last decade, which indicate that methane droplets may suddenly condense and undergo vertical motions in the Titan's atmosphere [12].

Titan's chemical and physical properties are similar to the assumed prehistoric properties of the Earth. The Titan's tropospheric temperature is in such range that methane exists in three phases, like as water on the Earth.

* Corresponding author. E-mail: xctorokova@fch.vutbr.cz

Methane on Titan thus probably plays a role similar to that of water on Earth, and hydrologic cycles based on methane are possible [13-16]. The methane raindrops may evaporate before they reach the ground [6, 17]. The atmospheric temperature falls from its surface value of 94 K at the pressure of 1.5 bar to a minimum of 71 K at the height of 42 km and pressure of 0.128 bar at the tropopause. It is therefore impossible that nitrogen clouds can be formed in the Titan's atmosphere [5]. At low temperatures measured on the Titan surface (about 94 K), it is hard to imagine an origin of life [18]. The physical state of methane is liquid on the surface; between particles are Van der Waals intermolecular forces. The bigger particles in the atmosphere are formed by negatively charged organic aerosol covered with hydrocarbon dust [19].

Several theoretical models of the Titan's atmosphere were used, many of which consider three-body electron attachment to radicals or collisional charging of aerosols as the source of negatively charged species [5, 20]. Ionic chemistry is presented in [21] by a theoretical model with a scheme of reactions forming many interesting compounds on Titan (like HCN, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₈, or C₆H₆).

Finally, the last approach to study the chemistry in the Titan's atmosphere is an experimental simulation in laboratories. Most of the experiments reproduce a gas mixture close to the Titan's atmosphere, or at least to a part of its atmosphere, and then supply energy into this gas mixture to induce chemical reactions. Different plasma discharges have been shown to be good mimics to a planetary atmosphere providing insights into both physical and chemical processes of such atmosphere. Various studies of electron-molecule and ion-molecule reactions in the planetary atmosphere were presented recently. Namely results obtained by corona discharge were presented in [9, 22], by DBD discharge in [23], by glow discharge in [24-26], by microwave discharge in [27], and by RF discharges in [10, 28, 29].

However, the mechanisms of such organic chemistry are still unclear. Several researchers used plasmas to simulate the Titan's atmosphere and generate solid aerosols (named tholins) [6, 30-32] that cause haze which covers the Titan's surface. In order to understand formation of these aerosols, it is necessary to explore the chemistry of such plasmas. Tholins are consisting mainly of polymeric sets of C_xH_yN_z compounds [33, 34].

The present work is focused on the experimental study of gaseous products produced in the atmospheric pressure glow discharge fed by a CH₄-N₂ gas mixture with CH₄ contents in the range from 1 % to 5 %. The gaseous products were measured qualitatively as well as quantitatively in dependence on different methane concentration in nitrogen by gas chromatography coupled with mass spectrometry. This study will help to understand the gaseous phase chemistry on Titan's atmosphere.

2 Experimental setup

2.1 Plasma reactor

The experimental setup schematic drawing is shown in Fig. 1. The special high vacuum stainless steel reactor was constructed for our experiments to prevent any oxygen contamination during the experiments.

Methane and nitrogen flows were automatically controlled by MKS mass flow controllers. The measurements were carried out at two total gas flows (100 sccm and 200 sccm) at atmospheric pressure and laboratory temperature. The discharge electrode system had the standard configuration of the gliding arc discharge. A pair of stainless steel electrodes was positioned in parallel at the reactor centre but created plasma was not gliding due to the low supplied energy as well as a low flow rate. The discharge was formed in the stable abnormal glow regime, and plasma was occurred between the electrodes at their shortest distance of 2 mm in the form of a plasma channel of 1 mm in its diameter. The reactor chamber volume was 0.5 l.

Electrical parameters were measured by a Tektronix two channel oscilloscope TDS2012. Applied high voltage was determined using a high voltage probe Tektronix P6015A, current was measured as a voltage drop on a 10 Ω ballast resistor. The discharge was supplied by a DC stabilized HV source. Discharge breakdown voltage was 5500 V, a stable plasma channel was operating at 400 V at current of 30 mA during all presented experiments. The measurements were performed for different CH₄-N₂ ratios in the range from 1 % to 5 % of methane in nitrogen (both gases having quoted purities of 99.995 %).

The reactor was cleaned before every change of experimental conditions, and the system was evacuated by a rotary oil pump down to base pressure of 1 Pa for one hour to obtain oxygen free conditions. The stable reaction gas mixture at the flow rate of 200 sccm was obtained within 20 min due to gas flow and reactor chamber volume;

40 min were needed at the flow rate of 100 sccm. The same times were applied after the discharge ignition to obtain stable conditions as it was confirmed recently by in situ PTR-MS measurements [35].

The exhaust gas was sampled using the cold trap technique. The liquid nitrogen stainless steel trap (diameter of 15 mm, length of 165 mm, the total volume of 116 cm³) was mounted at the outlet of the reactor, as it is shown in Fig. 1, as a side removable arm. The sampling time was 5 min and all gas products were subsequently analysed by GC-MS. The sampling efficiency closed to 100 % was confirmed by in situ FTIR done behind the sampling point (see description of experimental device given recently in [36]). Sampling time was adjusted based on preliminary experiments to avoid saturation at GC-MS measurements.

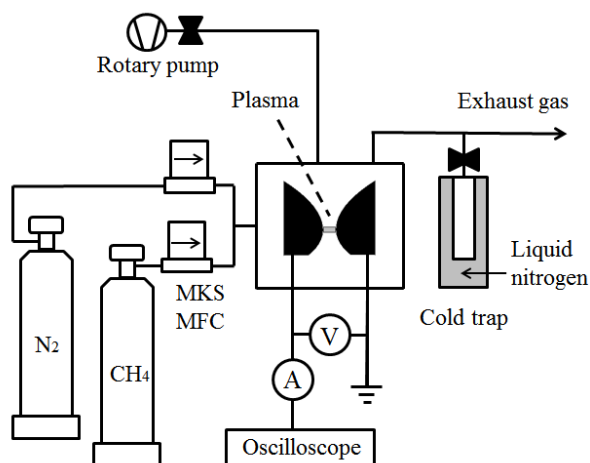


Fig. 1 Schematic diagram of the plasma experimental apparatus.

2.2 Analysis of gaseous products

GC-MS analysis of discharge exhaust gas was performed in all experiments. Gaseous samples immersed in liquid nitrogen trap were heated to the laboratory temperature and the resultant gas sample for GC-MS analysis was taken using a lock syringe just before being immediately analysed.

Before sample injection, a blank experiment was performed under the same analytical conditions. No specific contamination was detected in the blank except usual column releases. Only water traces were detected in the blank, which is present in the system all the time.

GC-MS analysis was carried out using an Agilent Technologies 6890 gas chromatograph coupled to a quadrupole mass spectrometer 5973. Separation was performed on a J & W GS-Q PLOT column (30 m length, 0.32 mm internal diameter) using helium flow of 2 sccm as the carrier gas. Injection was at a 5:1 split and injector temperature was 220 °C. The GC oven temperature was held for 2 min at 35 °C and then increased with the step of 10 °C min⁻¹ to 220 °C, whereas the final temperature was held for 5 min. The MS was operated in an electron impact (70 eV) mode and scanned between 12-120 amu at approximately 11 scans per second.

3 Results and discussion

3.1 Evolution of the gas products in the gas mixture

Three identified chromatograms given in Fig. 2a-c) corresponding to three experiments at 1 %, 3 % and 5 % of CH₄ in N₂ are shown as typical examples. All the peaks have been identified using their retention time in the sequence and their mass spectra using the program MSD Chemistry with the NIST MS library [37]. The topological formulas of hydrogen cyanide compound and its experimental mass spectrum compared to theoretical one from NIST database are shown in Fig. 3. This comparison showed a good agreement between peaks at masses of 26, 27 and 28. This means the NIST database can be correctly used for the identification of all products.

The peaks corresponding to nitrogen and methane as the original gas mixture were recorded at retention times under 2 minutes and thus they are not depicted in Fig. 2. The other peaks of the highest intensity in these chromatograms can be attributed to lower hydrocarbons and nitrile compounds. The dominant peak corresponds to

hydrogen cyanide (HCN), the second dominant peak is acetylene (C_2H_2) and the third main product is acetonitrile (CH_3CN). Other abundant determined products were ethane (C_2H_6), ethylene (C_2H_4), cyanogen (C_2N_2), propenenitrile (C_2H_3CN), and propanenitrile (C_2H_5CN). Totally, more than 20 species (see in Table 1), including a lot of nitriles, many hydrocarbons, and even two aromatic compounds, have been detected from the analysis of all obtained chromatograms independently on the methane concentration.

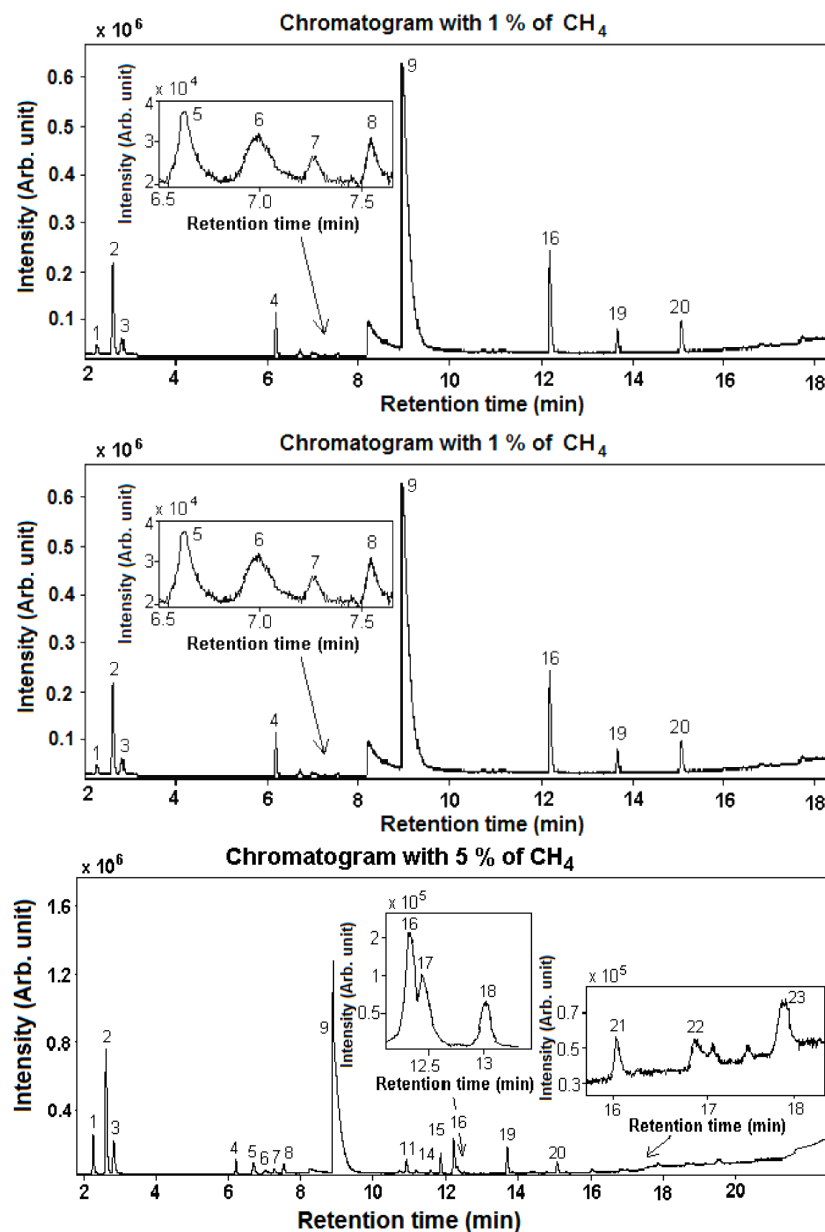


Fig. 2 Chromatograms from GC-MS analysis of gas samples trapped during experiments with 1% -5% of CH_4 in the gas mixture. Peaks are numbered according to Table 1. Minor peaks are shown in the immersed graphs.

The chromatograms for samples produced with 1% and 3% of CH_4 in the mixture seem to be similar, with just a small increase of the peak intensities. In contrary, new peaks can be observed in the chromatogram analysing exhaust gas in nitrogen with 5% of CH_4 . These peaks were identified as hydrocarbons based on their retention time and their mass spectra. Hydrocarbons containing three carbon atoms (C_3 complex) are eluted as propene, propane, propyne and propadiene. C_4 hydrocarbons are identified as butene-3-yne, 1,3-butadiyne,

1,3-butadiene and the last is 1,2-butadiene. A small signals corresponding to heavier complex C_xH_yN compounds (like 2-propenenitrile, propanenitrile, 2-methylpropenenitrile and the last 2-methylpropanenitrile) were detected, too.

The higher hydrocarbons can be also detected for retention times longer than 16 min. Two aromatic compounds were detected as benzene and toluene in this case. As it was pointed above, the list of all determined gaseous compounds is given in Table 1. No oxygen containing compounds were detected because of our special high vacuum reactor preserved any oxygen contamination.

Besides gaseous discharge products, the formation of small amount of solids was detected, too. These deposits were observed at the electrode surfaces as well as on the discharge reactor bottom. The electrode deposits were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy that confirmed their composition from nitrogen and carbon; it was impossible to carry out their full structure analysis because of their small amount and structural non-uniformity.

Table 1 The list of detected compounds

Detected compounds in our experiment	Formula	Peak classified in chromatogram	Retention time [min]	Detected in other lab. experiments
Aliphatic hydrocarbons				
Acetylene*	C_2H_2	2	2.631	[9, 24, 28, 38]
Ethylene*	C_2H_4	1	2.284	[9, 24, 28, 38]
Ethane*	C_2H_6	3	2.854	[9, 24, 28, 38]
Propene*	C_3H_6	5	6.587	[9, 28, 38, 39]
Propane*	C_3H_8	6	7.073	[9, 24, 28, 38, 39]
Propyne*	C_3H_4	7	7.305	[24, 28, 39]
1,2-Propadiene*	C_3H_4	8	7.566	[24, 28]
2-Butene	C_4H_8	10	10.658	[9, 28, 38, 39]
Butene-3-yne	C_4H_4	11	10.970	[28, 39]
2-Butyne	C_4H_6	13	11.398	[28, 39]
1,3-Butadiyne*	C_4H_2	14	11.525	[24, 28, 39]
1,3-Butadiene*	C_4H_6	15	11.880	[28]
1,2-Butadiene	C_4H_6	12, 17	11.192, 12.461	[28]
Cyclic compounds				
Benzene*	C_6H_6	22	16.885	[24, 28, 39]
Toluene*	C_7H_8	23	17.875	[39]
Nitriles				
Hydrogen cyanide*	HCN	9	8.982	[9, 24, 28, 38]
Acetonitrile*	CH_3CN	16	12.246	[24, 28, 39]
Cyanogen*	C_2N_2	4	6.228	[24, 28]
2-Propenenitrile*	C_2H_3CN	21	16.010	[28]
Propanenitrile*	C_2H_5CN	19	13.857	[9, 24, 28, 38]
2-Methylpropenenitrile	C_3H_5CN	20	15.153	
2-Methylpropanenitrile	C_3H_7CN	18	13.031	[9, 28, 38, 39]

* Detected in Titan's atmosphere [21, 40-43].

Compounds detected in Titan's atmosphere by the instruments on the board of the Cassini-Huygens mission are also marked by * in Table 1 [21, 40-43]. Besides them, some of lower molecule hydrocarbons as 2-butene, butane-3-yne, 2-butyne and 1,2-butadiene were detected in presented laboratory experiments, but not detected on Titan, yet. Moreover, two other nitriles (2-methylpropanenitrile and 2-methylpropenenitrile) were not detected on Titan, yet.

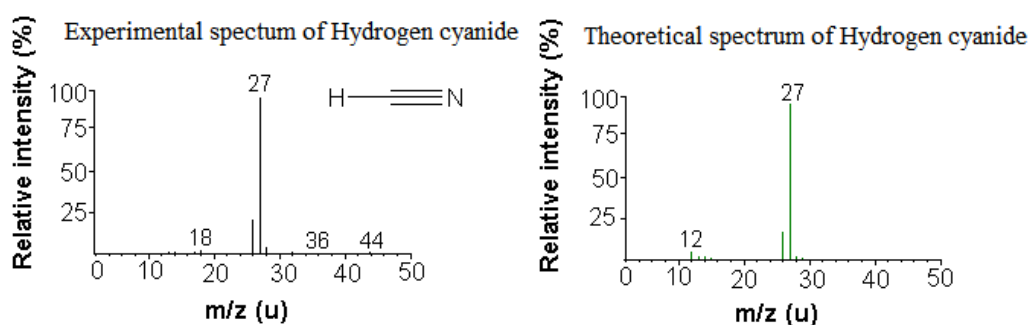


Fig. 3 Experimental (left) and theoretical (right) spectrum of hydrogen cyanide. The topological scheme of hydrogen cyanide is given in the left spectrum (NIST MS database [37]).

3.2 Relative quantifications of hydrocarbons

Relative quantifications of selected hydrocarbons were done in dependence on the methane concentration and gas mixture flow rate. The relative intensity was calculated as an area under the recorded peaks. Fig. 4 shows dependences of the calculated relative hydrocarbon intensity on methane additions for two different gas flow rates (100 and 200 sccm).

The results for selected C_2 -hydrocarbon compounds (ethane, ethylene and acetylene) are shown in Fig. 4-left. The dominant compound was acetylene and its amount increased nearly directly proportionally to the methane concentration. Ethane and ethylene show the similar trend of relative intensity but at the higher methane concentration their intensities are nearly independent.

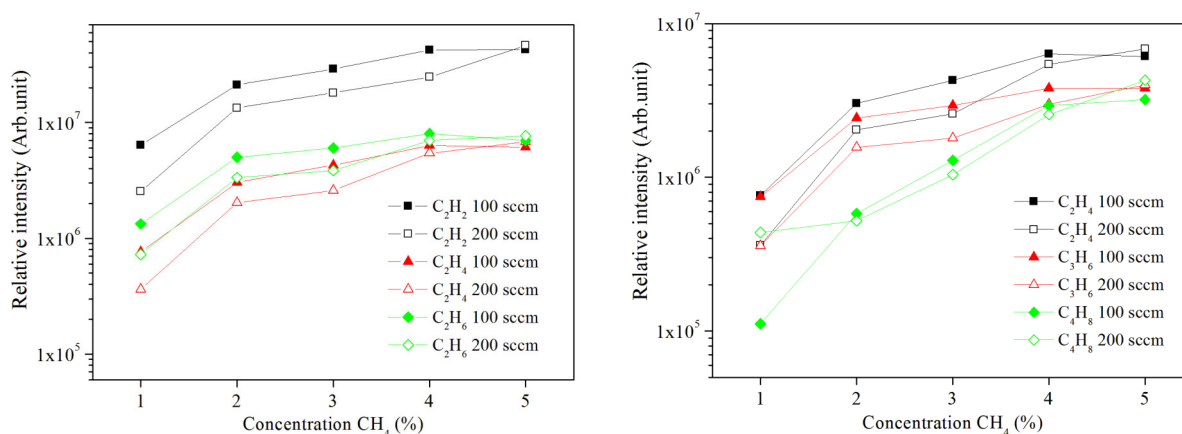


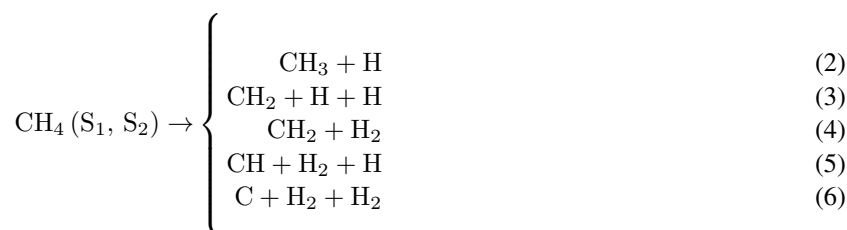
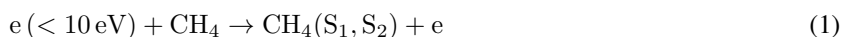
Fig. 4 The dependences of relative intensity on methane addition in nitrogen gas. Left: C_2 -hydrocarbons (ethane, acetylene and ethylene); right: C_2 , C_3 , C_4 hydrocarbons (ethylene, propene and 2-butene).

Dependences of relative intensity for selected C_2 , C_3 , C_4 hydrocarbon compounds (ethene, propene and 2-butene) are shown in Fig. 4-right. Relative intensities of these compounds are increasing with increasing the methane concentration in nitrogen gas mixture more strongly than in case of acetylene and they show no saturation. Their amounts are about two times higher at lower gas mixture flow rate (from 100 to 200 sccm). This means that residence time in discharge channel vicinity is a key parameter for the synthetic processes. This is in a good agreement with the experiments done in stationary systems where bigger molecules or even solid deposits and soot can be synthesized effectively [31]. A different result can be observed only in the case of the 5% methane in nitrogen mixture. The relative intensity of all determined products is higher for 100 sccm than for 200 sccm gas flow. It can be assumed that some other ways of synthesis could take place and various more complex species can be created under these conditions. Thus, formation of lower molecule compounds starts to increase while production of higher complicated compounds decreases as well as some dusty hydrocarbons on the electrodes.

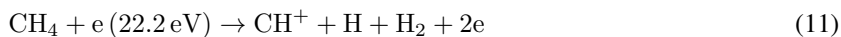
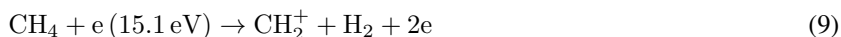
During the experiments with higher concentrations of methane the solid hydrocarbons were formed on the walls inside the reactor.

The quantity of solid hydrocarbons was increasing with the increasing of concentration of methane in nitrogen gas mixture.

The formation of various hydrocarbons is initiated by the methane dissociation. The dissociative potential of C-H bond of CH₄ is less than 4.6 eV. The excited methane S₁ (9.6 and 10.4 eV) and S₂ (11.7 eV) [44], which are formed by the electron-methane collisions, are so unstable that rapidly dissociate into radicals such as CH₃, CH₂, CH, C. The corresponding reactions are as follows [45-47]



The reactions (2) and (3) lead to rapid dissociation of CH₄. Also the reaction of charge transfer N₂⁺ + CH₄ → N₂ + CH₃⁺ + H whose rate coefficient is large contributes to dissociation of CH₄. The initial concentration of CH₄ can decrease down to 10 % [26, 48]. If the electron energy is higher than 12.75 eV, direct ionization of CH₄ by the following channels is possible [44, 49]:



The above plasma reactions might be dominant reactions for H₂ generation as well as for the formations of CH₄, CH₃, CH₂, CH radicals and CH₄⁺, CH₃⁺, CH₂⁺ ions. As it is shown in Table 1, small hydrocarbons (≤ C₄) such as ethane, ethylene, acetylene, propane, propylene, propyne, 1,2-propadiene, 2-butene, butane-3-yne, 2-butyne, 1,3-butadiene, 1,3-butadiene, 1,2-butadiene are produced by electron collision reactions and consequent recombination reactions of methyl radicals. The yield and generation rate of hydrocarbons are of the following relationship C₂H₂ > C₂H₄ > C₂H₆ > C₃H₆ > C₃H₈ > C₃H₄ > C₃H₄ > other C₄ hydrocarbons.

The formation of the observed hydrocarbon products is assigned to complex plasma chemistry. The most important role in the hydrocarbon productions could play methyl, hydrogen and also nitrogen radicals. During the electron-methane collisions, a large amount of hydrogen radicals can be produced by excited dissociation and direct ionization of CH₄. The hydrogen radicals can react with CH₄ producing CH₃ radical and CH₃ concentration increases. Also highly excited nitrogen molecules can produce CH₃ and CH₂ radicals by collisions with CH₄ and CH₃, respectively. Acetylene, as the dominate hydrocarbon detected by ex-situ GC-MS analysis, is than formed by reactions of two CH₂ radicals CH₂ + CH₂ → C₂H₂ + 2H. This reaction chain was found to be highly important [50]. The fast consumption of CH₂ radicals within the plasma could explain the lack of expected C₂H₄ and C₂H₆ in our chromatograms. Also the reactions leading to formation of C₂H₄ and C₂H₆ have lower rate coefficients than the above mentioned reaction leading to acetylene formation [47]. This could explain lower concentrations of C₂H₄ and C₂H₆.

Our experimental results are in good agreement with the results from kinetic model presented in [49]. We could not detect any heavier compounds because the used GC column was optimized for lower molecule (max. C₆ or C₇) compounds detection (J & W GS-Q PLOT column). We have also detected two aromatic compounds benzene and toluene. These aromatic compounds are less abundant than it was reported in other laboratory experiments [22, 38].

3.3 Relative quantifications of nitro-compounds

The relative abundances of selected nitro-compounds are given in Fig. 5. Relative intensities of hydrogen cyanide, acetonitrile and propanenitrile as the main detected compounds are depicted on methane concentration in the gas mixture again at both total gas flows. These compounds present various chemical structures with different number of carbon atoms.

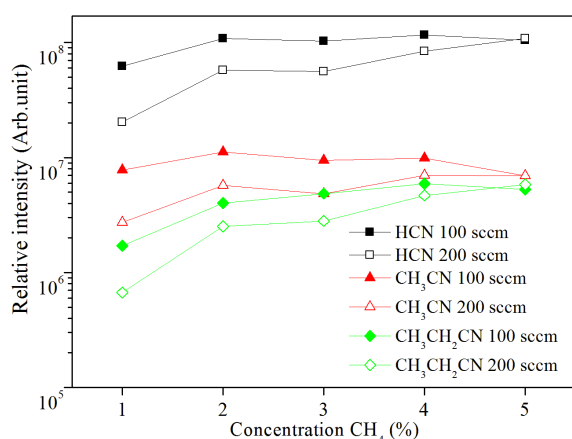
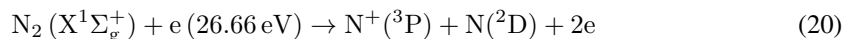
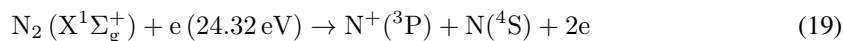
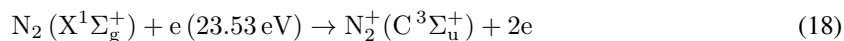
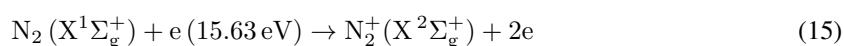
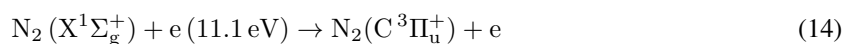


Fig. 5 The dependencies of relative intensity of hydrogen cyanide, acetonitrile and propanenitrile on methane addition in nitrogen gas.

The most dominant nitrile product was hydrogen cyanide in all cases. The profiles of all dependencies are similar with a rapid concentration increase between 1 % and 2 % of methane; abundances of hydrogen cyanide and acetonitrile are nearly independent at the higher methane concentrations. We can also observe different values at 5 % of methane in gas mixture as it was discussed before in the case of hydrocarbons. Relative intensities of nitro-compounds are increasing with increasing the methane concentration in nitrogen gas mixture and also with decreasing of the gas flow. The values are higher for 100 sccm than for 200 sccm in all experiments.

Since nitrogen is dominant component in our gas mixture, its reactions as electron impact excitation, ionization and dissociation also has a significant role in the reaction kinetics. Excitation, dissociation and ionization of N₂ molecule are described by following reactions [51]:



The population of N₂(C³Π_u) states (upper level of the detected second positive system) is mainly due to direct electron impact excitation from the ground state X¹Σ_g⁺ [52, 53]. This is a result of the collision with electrons via reaction (14), whose energy is above the excitation threshold (11.1 eV). Reaction (17) is responsible for the electron impact excitation of N₂ molecule from neutral ground state to N₂⁺(B²Σ_u) excited state, which is the upper level of the detected first negative system. Usually, the direct electron impact processes of high energy

threshold are less important in atmospheric pressure discharges but in our case they must be taken into the account due to a high intensity of local electric field near the shaped electrode surface. Moreover, the excited N_2 states can also induce CH_4 dissociation [10, 54]. Thus electrons are the primary initiators of the organic chemistry induced by the discharge.

The various nitriles formation (not only HCN, CH_3CN and C_2H_5CN presented in Fig. 5) is assigned to a complex plasma-physical chemistry. Situation is very similar as in the case of hydrocarbons. Hydrogen cyanide formation can be described by the direct reaction $CH_3 + N \rightarrow HCN + H_2$ or/and indirect by a two-step process $CH_3 + N \rightarrow H_2CN + H$; $H_2CN + N \rightarrow HCN + NH$ through a highly unstable intermediate product, H_2CN [10]. As it is shown in Table 1, nitriles such as hydrogen cyanide, acetonitrile, propanenitrile, propenenitrile, cyanogen, 2-methylpropenenitrile and 2-methylpropanenitrile are produced by electron collision reaction and recombination reaction of methyl radicals. The yield and generation rate of nitriles are of the following relationship $HCN > CH_3CN > C_2H_5CN > C_2H_3CN > C_2N_2 > C_3H_5CN > C_3H_7CN$.

The dissociation energies of N_2 , CH and CN bonds play an important role in the mechanisms of other nitrile compounds production. Knowledge of the nitriles chemistry is still to be improved. The main detected nitrile compounds were molecular structures with nitrile groups ($-CN$), amino groups ($-NH_2$, $-NH-$, and $-N<$), and/or imino groups ($-C=N-$) in our experiments. HCN, CH_3CN and C_2H_5CN have been previously detected in Titan's upper stratosphere. This suggests that the molecules identified in the upper atmosphere can be precursors of the aerosols and that knowledge of their abundance is crucial to the understanding of aerosol chemical formation pathways [12, 55]. Also in this case, there is a lot of data for the two body reactions [28, 56, 57] but such reactions play only a minor role at the atmospheric pressure.

It can be noted that ammonia was not detected in these experiments, however it was found in our previous experiments with in situ Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) products determination [36]. The explanation for this lack of NH_3 is the use of the stainless steel cold trap for the sorption of products from the reactor. Ammonia is known to be adsorbed on the stainless steel walls, thus it could be lost during the transfer to the GC-MS analysis. Another possible explanation is that ammonia could heterogeneously react with other compounds forming another nitro compounds in the liquid nitrogen trap.

The best agreement of our experimental results on nitro-compounds was obtained with the study [28].

4 Conclusions

The gas phase products formed in the atmospheric glow discharge fed by different mixtures of methane in nitrogen (from 1% to 5% of CH_4) were determined by GC-MS analysis. The discharge was operated in the flowing regime at laboratory temperature. The cold trap technique for the exhaust gas sampling was successfully used for chemical analysis to deduce the gas composition in the N_2 - CH_4 reactive gas mixture mimics of Titan's atmosphere.

Various hydrocarbon and nitrile compounds were observed in all experiments. The main hydrocarbons detected in our experimental setup were ethane, acetylene, ethene, propene, and 2-butene. The yields of these compounds are such as follows: $C_2H_2 > C_3H_6 > C_4H_8 > C_2H_6 > C_2H_4$. Acetylene is dominating hydrocarbon in our type of the discharge.

The yields of some nitrile compounds are such as follows: $HCN > CH_3CN > C_2H_5CN$. Hydrogen cyanide was dominating nitrile compound in our type of the discharge. This compound was also detected in large amounts in the Titan's atmosphere. We have also detected other nitriles such as acetonitrile, cyanogen, 2-propenenitrile, and propanenitrile. The results of our experiment are consistent with the Titan's atmospheric composition because the same compounds were detected during the Cassini-Huygens space mission. This fact clearly demonstrates that laboratory experiments, at least these which allow nitrogen dissociation, can be complementary used for prediction of both the presence and possible concentrations of compounds which have not been detected, yet. These simple organics should be tracers of the chemical groups constituting the tholins.

During the presented experiment, more than twenty compounds were detected. A few of them had never been detected in experimental simulations before, but they were expected since they had been observed in the Titan's atmosphere. The processes leading to the hydrocarbons formation were explained in many experimental and theoretical studies, based on bimolecular reactions that are dominant under low pressure conditions. The nitriles gas chemistry is still mostly unknown, and nitriles are often ignored in the Titan's atmospheric models

even though we know them both from observations and from computational models that they could be present in large amounts. Atmospheric pressure conditions could play an important role in the chemical processes of hydrocarbons and also nitriles because of high probability of three body reactions or clusters formation. The formation mechanisms of compounds detected on the Titan could be explained by two step reactions between some important intermediates. These molecules including nitrogen are also interesting in exobiology since they are known for their reactivity and as precursors of amino acids.

Acknowledgements This work has been supported by the ESF COST Actions CM0805 and EUROPLANET TNA2 and CEEPUS network AT-0063..

References

- [1] C.A. Nixon, D.E. Jennings, B. Bezard, S. Vinatier, N.A. Teanby, K. Sung K, et al., *Astrophysical Journal Letters* **776**, 14 (2013).
- [2] V.A. Krasnopolsky, *Icarus* **236**, 83 (2014).
- [3] K. L. Apli, *Surveys in Geophysics* **27**, 63 (2006).
- [4] S. Vinatier, B. Bezard, T. Fouchet, N.A. Teanby, R. de Kok, P.G.J. Irwin, et al., *Icarus* **188**, 120 (2007).
- [5] R. Navarro Gonzalez, S.I. Ramirez, *Life Sciences: Complex Organics in Space*, p. 1121-1133 (1997).
- [6] M.L. Cable, S.M. Horst, R. Hodyss, P.M. Beauchamp, M.A. Smith, P.A. Willis, *Chemical Reviews* **112**, 1882 (2012).
- [7] S.L. Miller, *Science* **117**, 528 (1953).
- [8] G. Horvath, M. Zahoran, N.J. Mason, S. Matejcik, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **31**, 327 (2011).
- [9] S.I. Ramirez, R. Navarro-Gonzalez, P. Coll, F. Raulin, *Space Life Sciences: Astrobiology: Steps toward Origin of Life and Titan before Cassini* **36**, 274 (2005).
- [10] C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, J. Correia, P. Coll, *Planetary and Space Science* **54**, 394 (2006).
- [11] E. Sciamma-O'Brien, C.L. Ricketts, F. Salama, *Icarus* **243**, 325 (2014).
- [12] P. Lavvas, R.V. Yelle, T. Koskinen, A. Bazin, V. Vuitton, E. Vigren, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110**, 2729 (2013).
- [13] S.J. Desch, W.J. Borucki, C.T. Russell, A. Bar-Nun, *Reports on Progress in Physics* **65**, 955 (2002).
- [14] H. Lammer, T. Tokano, G. Fischer, W. Stumtner, G.J. Molina-Cuberos, K. Schwingenschuh, et al., *Planetary and Space Science* **49**, 561 (2001).
- [15] B. Bézard, *Icarus* **242**, 64 (2014).
- [16] E. Lellouch, B. Bezard, F.M. Flasar, S. Vinatier, R. Achterberg, C.A. Nixon, et al., *Icarus* **231**, 323 (2014).
- [17] T. Tokano, G.J. Molina-Cuberos, H. Lallmer, W. Stumtner, *Planetary and Space Science* **49**, 539 (2001).
- [18] K. Plankensteiner, H. Reiner, B.M. Rode, T. Mikoviny, A. Wisthaler, A. Hansel et al., *Icarus* **187**, 616 (2007).
- [19] K. Rinnert, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*. **90**(ND4), 6225 (1985).
- [20] D.M. Hunten, *Nature* **443**, 669 (2006).
- [21] V. Vuitton, R.V. Yelle, M.J. McEwan, *Icarus* **191**, 722 (2007).
- [22] R. Navarro-Gonzalez, S.I. Ramirez, J.G. de la Rosa, P. Coll, F. Raulin, *Space Life Sciences: Life in the Solar System: Prebiotic Chemistry, Chirality and Space Biology*, **27**, 271 (2001).
- [23] G. Horvath, N.J. Mason, L. Polachova, M. Zahoran, L. Moravsky, S. Matejcik, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30**, 565 (2010).
- [24] J.M. Bernard, P. Coll, A. Coustenis, F. Raulin, *Planetary and Space Science* **51**, 1003 (2003).
- [25] J.M. Bernard, E. Quirico, O. Brissaud, G. Montagnac, B. Reynard, P. McMillan, et al., *Icarus* **185**, 301 (2006).
- [26] C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora, M. Touzeau, *Plasma Sources Science & Technology* **8**, 463 (1999).
- [27] Y. Sekine, H. Imanaka, T. Matsui, B.N. Khare, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, et al. *Icarus* **194**, 186 (2008).
- [28] T. Gautier, N. Carrasco, A. Buch, C. Szopa, E. Sciamma-O'Brien, G. Cernogora, *Icarus* **213**, 625 (2011).
- [29] H. Imanaka, B.N. Khare, J.E. Elsila, E.L.O. Bakes, C.P. McKay, D.P. Cruikshank et al. *Icarus* **168**, 344 (2004).
- [30] H. Imanaka, M.A. Smith, *Geophysical Research Letters* **34**, 2 (2007).
- [31] N. Carrasco, T. Gautier, E.T. Es-sebbar, P. Pernot, G. Cernogora, *Icarus* **219**, 230 (2012).
- [32] H.J. Cleaves, C. Neish, M.P. Callahan, E. Parker, F.M. Fernandez, J.P. Dworkin, *Icarus* **237**, 182 (2014).
- [33] A. Somogyi, CH. Oh, M.A. Smith, J.I. Lunine, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **16**, 850 (2005).
- [34] M.J. Nguyen, F. Raulin, P. Coll, S. Derenne, C. Szopa, G. Cernogora et al., *Advances in Space Research* **42**, 48 (2008).
- [35] L. Torokova, V. Mazankova, F. Krcma, N.J. Mason, S. Matejcik, HAKONE 2014, Zinnowitz, Germany, P2-03-06 (2014).
- [36] G. Horvath, F. Krcma, L. Polachova, K. Klohnova, N.J. Mason, M. Zahoran et al., *European Physical Journal-Applied Physics* **53**, (1) (2011).
- [37] T. Shimanouchi, *Molecular Vibrational Frequencies*, cited; <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [38] S.I. Ramirez, R. Navarro-Gonzalez, P. Coll, F. Raulin, *Space Life Sciences: Life in the Solar System: Prebiotic Chemistry, Chirality and Space Biology* **27**, 261 (2001).

- [39] B.N. Tran, J.C. Joseph, M. Force, R.G. Briggs, V. Vuitton, J.P. Ferris, *Icarus* **177**, 106 (2005).
- [40] J. Cui, R.V. Yelle, V. Vuitton, J.H. Waite, W.T. Kasprzak, D.A. Gell et al., *Icarus* **200**, 581 (2009).
- [41] P.P. Lavvas, A. Coustenis, I.M. Vardavas, *Planetary and Space Science* **56**, 67 (2008).
- [42] I.P. Robertson, T.E. Cravens, J.H. Waite, R.V. Yelle, V. Vuitton, A.J. Coates et al., *Planetary and Space Science* **57**, 1834 (2009).
- [43] J.H. Waite, D.T. Young, T.E. Cravens, A.J. Coates, F.J. Crary, B. Magee et al., *Science*. **316**, 870 (2007).
- [44] M.D. Bai, Z.T. Zhang, X.Y. Bai, H.H. Gao, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **28**, 405 (2008).
- [45] A. Oumghar, J.C. Legrand, A.M. Damiy, N. Turillon, R.I. Benaim, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **14**, 229 (1994).
- [46] A. Oumghar, J.C. Legrand, A.M. Damiy, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **15**, 87 (1995).
- [47] J.C. Legrand, A.M. Damiy, R. Hrach, V. Hrachova, *Vacuum* **52**, 27 (1999).
- [48] C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, *Advances in Space Research* **46**, 657 (2010).
- [49] M.D. Bai, Z.T. Zhang, X.Y. Bai, W. Ning, *IEEE Transactions on Plasma Science* **31**, 1285 (2003).
- [50] J.C. Legrand, A.M. Damiy, R. Hrach, V. Hrachova, *Vacuum* **50**, 491 (1998).
- [51] S.F. Yoon, K.H. Tan, Ahm. J. Rusli, *Journal of Applied Physics* **91**, 40 (2002).
- [52] F. Debal, M. Wautelet, J. Bretagne, J.P. Dauchot, M. Hecq, *Plasma Sources Science & Technology* **9**, 152 (2000).
- [53] Z.L. Petrovic, F. Tochikubo, S. Kakuta, T. Makabe, *Journal of Applied Physics*, **73**, 2163 (1993).
- [54] Y.L. Yung, M. Allen, J.P. Pinto, *Astrophysical Journal Supplement Series* **55**, 465 (1984).
- [55] Z. Peng, N. Carrasco, P. Pernot, *GeoResJ.* **3**, 33 (2014).
- [56] J.C. Legrand, A.M. Damiy, R. Hrach, V. Hrachova **37**, 521 (1997).
- [57] E. Hebrard, M. Dobrijevic, Y. Benilan, F. Raulin, *Planetary and Space Science*, **55** 1470 (2007).

EPJ AP

Applied Physics

EPJ.org
your physics journal

Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2015) 71: 20806

DOI: 10.1051/epjap/2015150072

Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas

Lucie Torokova, Vera Mazankova, Frantisek Krcma, Nigel J. Mason, and Stefan Matejcik

 **edp sciences**

The title "The European Physical Journal" is a joint property
of EDP Sciences, Società Italiana di Fisica (SIF) and Springer

Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas[★]

Lucie Torokova^{1,2,a}, Vera Mazankova¹, Frantisek Krcma¹, Nigel J. Mason², and Stefan Matejcik³

¹ Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

² Department of Physical Science, Open University, Walton Hall, Milton Keynes MK7 6AA, UK

³ Department of Experimental Physics, Comenius University, Mlynska dolina F-2, 842 48 Bratislava, Slovakia

Received: 5 February 2015 / Received in final form: 2 April 2015 / Accepted: 17 April 2015

Published online: 15 July 2015 – © EDP Sciences 2015

Abstract. This paper reports the results of an extensive study of with the in situ mass spectrometry analysis of gaseous phase species produced by an atmospheric plasma glow discharge in N₂-CH₄ gas mixtures (with methane concentrations ranging from 1% to 4%). The products are studied using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). HCN and CH₃CN are identified as the main gaseous products. Hydrazine, methanimine, methyldiazene, ethylamine, cyclohexadiene, pyrazineacetylene, ethylene, propyne and propene are identified as minor compounds. All the detected compounds and their relative abundances are determined with respect to the experimental conditions (gas composition and applied power). The same molecules were observed by the Cassini-Huygens probe in Titan's atmosphere (which has same N₂-CH₄ gas mixtures). Such, experiments show that the formation of such complex organics in atmospheres containing C, N and H, like that of Titan, could be a source of prebiotic molecules.

1 Introduction

Atmospheric pressure glow discharges are of significant interest for a wide range of applications such as pollution control, material processing or surface treatment. Among the many different types of atmospheric pressure discharges the DC glow discharges is one of the most deeply studied [1,2]. The gliding arc configuration has been shown to be a good mimic of planetary atmospheres [3] being used to replicate physical and chemical conditions in Titan. Titan is the largest moon in Saturn's lunar system and the only one with a dense atmosphere (atmospheric pressure is approximately 1.5×10^5 Pa) and thus it has been a subject of interest to astronomers and planetary scientists for more than a century particularly since its atmospheric conditions are thought to resemble those conditions on the Earth several billion years ago [4–6]. It is the only lunar body with a substantial containing significant quantities of carbon (CH₄) and nitrogen (N₂) in its atmosphere [7–9]. Chemical processes in Titan's atmosphere are therefore able to create complex molecules containing C, N and H. This makes Titan our only

planetary-scale laboratory for the synthesis of complex organics molecules [10]. In Titan's atmosphere, the dissociation of N₂ and CH₄ by solar ultraviolet radiation initiates chemical reactions that result in the formation of complex organic molecules. The aggregation and heterogeneous chemistry of these molecules produces the aerosols responsible for Titan's orange colour and thick haze layers.

The recent (and on-going) study of Titan by the Cassini-Huygens space mission has revealed its atmosphere contains a rich cocktail are nitriles (HCN, HC₃N, HC₅N, C₂N₂) all believed to be formed as a result of dissociation of nitrogen and methane either by solar induced photolysis or by electron impact [5, 11, 12] and a large number of hydrocarbons (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₄) [11, 13, 14].

In order to induce a nitrogenous chemistry and to study electron-molecule and ion-molecule reactions in planetary atmospheres, experiments have been developed using different plasma discharges (dielectric barrier discharge, gliding arc or corona discharges) to produce the energy delivered to Titan's atmosphere that can induce the aforementioned chemistry [15–22] demonstrating that various complex compounds can be formed, for example the higher hydrocarbons, nitriles or even amino acids.

The present work is focused on the experimental study of gaseous products produced in an atmospheric pressure glow discharge fed by N₂-CH₄ gas mixtures with CH₄ concentrations in the range from 1% to 4%.

^a e-mail: xctorokova@fch.vutbr.cz

[★] Contribution to the topical issue “The 14th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XIV)”, edited by Nicolas Gherardi, Ronny Brandenburg and Lars Stollenwerk

These concentrations are typical of those in Titan's middle and lower atmosphere where pressure may actually exceed those of Earth. The gaseous products were measured qualitatively as well as quantitatively for different methane concentrations in nitrogen by proton-transfer-reaction mass spectrometry.

2 Experimental apparatus

A simplified schematic drawing of the experimental set up is presented in Figure 1. An atmospheric pressure DC glow discharge was created between two stainless steel electrodes separated by a 2 mm gap. The electrodes system had standard configuration of the gliding arc discharge but due to low applied power and low gas velocity the discharge is not moving along the electrodes. The discharge was formed in the stable abnormal glow regime with plasma channel of 1 mm in its diameter. The stainless steel vacuum chamber (volume of 1 L) was evacuated by a rotary oil pump to maintain an oxygen free system. The discharge was operated with an applied power in range 4–15 W in pure nitrogen enriched by 1–4% of CH₄ with total flow rate of 200 sccm. The flow rates through the reactor for both methane and nitrogen were regulated using MKS mass flow controllers. The exhaust gas was analysed in-situ by PTR-MS using H₃O⁺ ions. This technique allows very fast analysis of compounds with proton affinity higher than, 165 kcal/mol without any sampling, separation and with little fragmentation of the analysed species. Unfortunately, this method is very difficult to use for the absolute measurements due to difficulty in making a detailed calibration of the feed gases. Thus the presented results are only relative. Moreover, it is nearly impossible to distinguish different isomers so further (complementary) experiments using GC-MS are necessary.

3 Results

The first sets of experiments present stability analysis of gas phase products. Typical result for acetonitrile is shown in Figure 2. There is a distinct time evolution in the formation of acetonitrile recorded over 1000 scans lasting some 2 h. The first part is before the discharge ignition. It represents stabilization before measurement and it takes 70 scans. The second part takes place just after the discharge ignition and takes 200 scans during which there is a rapid increase in acetonitrile relative intensity during 20 scans, then the intensity decreases to 6.5×10^{-8} arb. unit. After this, the relative intensity is nearly constant. There is a small deviation at 600 scans which could be result of product saturation. The same dependencies were obtained for other gas products.

According to stability experiments, the PTR spectra were analysed in range 240–700 scans. Representative PTR-MS spectra for the gas-phase products formed in a plasma discharge driven by a 40 mA current, operating at laboratory temperature, in a 200 sccm gas flow, and at atmospheric pressure for 1% of methane (a) and 4% of methane in nitrogen (b) are shown in Figure 3.

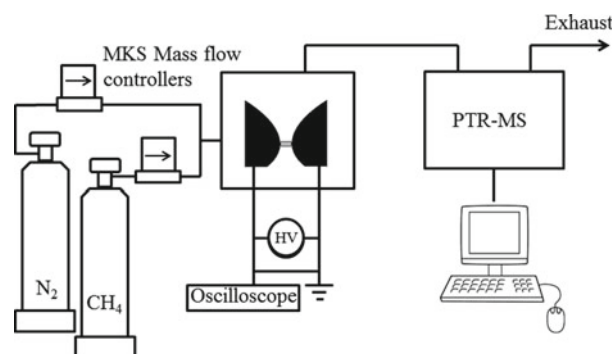


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup used for PTR-MS analysis of gaseous products of a DC glow discharge fed by various mixtures of N₂-CH₄.

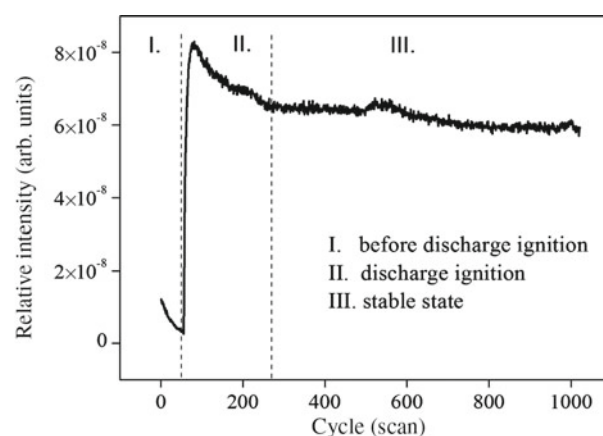


Fig. 2. The time response on the PTR-MS detector system, results for acetonitrile.

The spectra appear to be similar with just a small increase in the peak intensities between 21 and 60 protonated mass. In contrary, a higher intensity of some peaks and some new peaks in the spectra with mass higher than 60 protonated mass can be observed in spectra with 4% of methane.

A higher methane concentration in nitrogen leads to the production of higher molecular weight compounds. So new peaks with higher protonated mass were observed in spectra with 4% CH₄, see Figure 3b. Different ways of synthesis could take place and various complex species can be created under these conditions. Moreover, the solid hydrocarbons were formed on the walls inside the reactor as well as at electrodes during the experiments with higher concentration of methane. The quantity of solid hydrocarbons was seen to increase with increasing methane concentration. These deposits have not been analysed under the presented study.

The main product compounds with their protonated masses are listed in Table 1. The product compounds can be divided into two groups (i) nitrile compounds and (ii) hydrocarbons. The peaks at masses 21 and 37 are not listed there because they correspond to D₂HO⁺, and H₃O⁺-H₂O ions originating in the ionization source [23]. Small amounts of hydrocarbons in the form of acetylene,

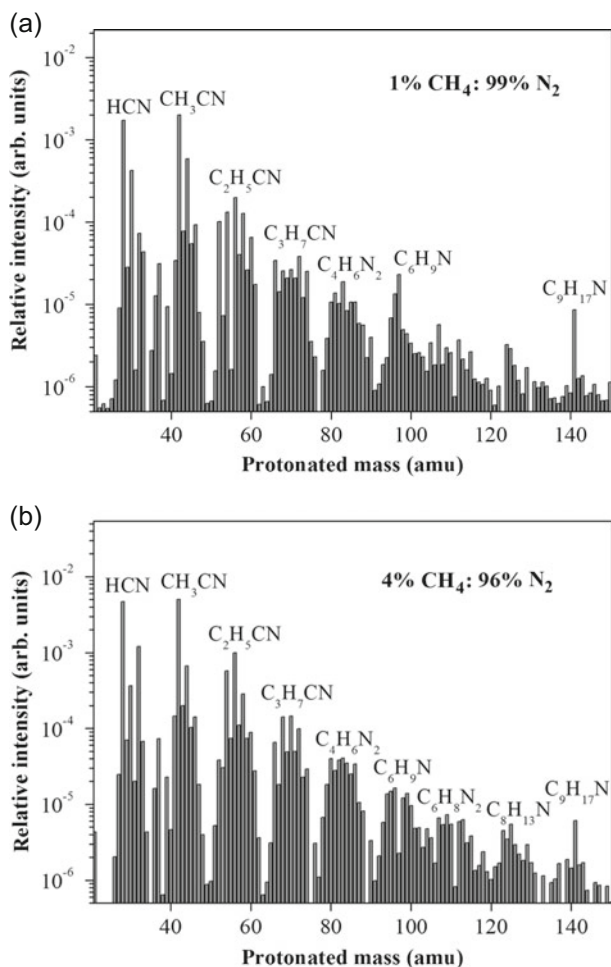


Fig. 3. PTR-MS spectra of the gas-phase products from the reaction of 1% of CH_4 in N_2 (a) and 4% of CH_4 in N_2 (b) gas mixture, flow rate 200 sccm and current 40 mA.

ethylene, propyne, propene, 2-butene and cyclohexadiene were detected. Observation of these species is in agreement with our previous experiments as well as other publications [3,24].

The major products are nitrile compounds. Hydrogen cyanide HCN (proton. mass = 28) and acetonitrile CH_3CN (proton. mass = 42) are the two major products but other nitrile compounds detected are methanimine, methylamine, hydrazine, ethenamine, methyldiazene, ethylamine, propionitrile, propenenitrile, proparylamine, 2-propanamine, butanenitrile, 4-methyl-pyrazole, 2,5-dimethyl-pyrazole and nonanenitrile. Ammonia (protonated mass is 18) was not observed because the molecular mass is lower than 21 that is the lowest limit for used PTR-MS analytical device.

A quantitative analysis of hydrogen cyanide and acetonitrile under different experimental conditions are given in Figures 4 and 5. These concentrations depend on the discharge current for different methane concentrations in the gas mixtures. Nevertheless the profiles are similar for concentrations between 1% and 4% of methane indeed abundances of hydrogen cyanide and acetonitrile are nearly independent at the higher methane concentrations. The relative intensities of these two selected nitro-compounds decrease with increasing methane concentration in nitrogen gas mixture. The trends of dependencies are similar for all cases, but there is small increasing of intensity (between 25 and 30 mA). It is probably due to experimental uncertainty, because only one measurement was performed.

The formation of various other nitriles (not only HCN and CH_3CN) is assigned to a complex plasma-physical chemistry. Hydrogen cyanide formation can be described by the direct reaction:

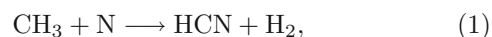


Table 1. The main determined compounds by PTR-MS.

Detected compounds	Formula	Proton. mass	Detected compounds	Formula	Proton. mass
Acetylene	C_2H_2	27	Propionitrile	C_2HCN	52
Hydrogen cyanide	HCN	28	Propenenitrile	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	54
Ethylene	C_2H_4	29	Proparylamine	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NH}_2$	56
Methanimine	CH_3N	30	Propanenitrile	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	56
Amino-methyl	CH_2NH_2	31	Vinylimine	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NH}_2$	56
Diimine	H_2N_2	31	2-Butene	C_4H_8	57
Methylamine	CH_5N	32	2-Methylpropene	C_4H_8	57
Hydrazine	H_4N_2	33	Cyclopropylamine	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$	58
Propyne	C_3H_4	41	2-Propanimine	$\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}$	58
1,2-Propadiene	C_3H_4	41	Dimethyl-diazene	$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$	59
Acetonitrile	CH_3CN	42	Propanamine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	60
Isocyano-methane	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	42	Butanenitrile	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	70
Cyclopropane	C_3H_6	43	Cyclohexadiene	C_6H_8	81
Propene	C_3H_6	43	Pyrazine	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	81
Cyanamide	H_2NCN	43	4-Methyl-pyrazole	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	83
Ethenamine	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_2$	44	Pyridinamine	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	95
Methyldiazene	$\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}$	45	Pyrazole-2,5-dimethyl	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$	96
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	46	Benzendiamine	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	124
Methylhydrazine	$\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$	47	Nonanenitrile	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$	140

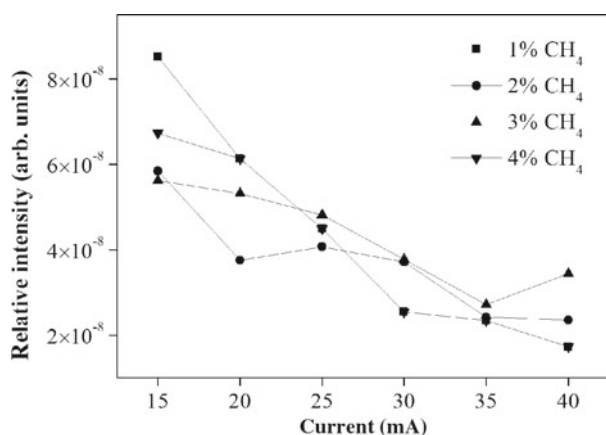


Fig. 4. The dependence of hydrogen cyanide concentrations on discharge current and composition of the gas mixture 1%–4% of methane in nitrogen.

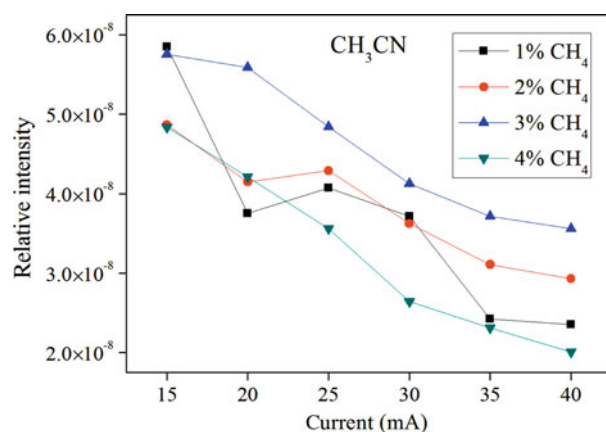
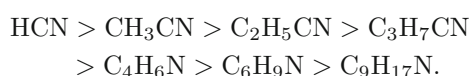


Fig. 5. The dependence of acetonitrile concentrations on discharge current and composition of the gas mixture 1%–4% of methane in nitrogen.

or/and indirect by a two-step process



through a highly unstable intermediate product H_2CN [17]. As it is shown in Table 1, nitriles such as hydrogen cyanide, methanimine, methylamine, hydrazine, acetonitrile, ethenamine, methyl diazene, ethylamine, propionitrile, propenenitrile, propylamine, 2-propanamine, butanenitrile, 4-methyl-pyrazole, 2,5-dimethyl-pyrazole and nonanenitrile are produced by electron collision reaction and consequent recombination reaction of cyano-groups. The yield and generation rate of nitriles are of the following relationship:



The dissociation energies of N_2 , CH and CN bonds play an important role in the mechanisms of other nitrile compounds production. Knowledge of the nitriles chemistry

has still to be improved. The main detected nitrile compounds were molecular structures with nitrile groups ($-\text{CN}$), amino groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, and $-\text{N}<$), and/or imino groups ($-\text{C}=\text{N}-$) in our experiments. HCN , CH_3CN and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ have been previously detected in Titan's upper stratosphere, too [5,12,25]. This suggests that the molecules identified in the upper atmosphere can be precursors of the aerosols and that knowledge of their abundance is crucial to the understanding of aerosol chemical formation pathways [5,26]. The overall chemistry is very complicated and unfortunately there is little available data for the bimolecular reactions [27–29]. In the case of atmospheric pressure discharges, these reactions play minor role, only, and more intermediate complexes are formed and thus three body reactions (or indirect reactions with formation of intermediate complexes) are more probable. Data for these reactions are unfortunately very rare.

4 Conclusion

The gaseous phase products formed in the atmospheric glow discharge fed by different mixtures of methane in nitrogen (from 1% to 4%) were determined by in situ PTR-MS analysis. The discharge was operated in the flowing regime at different discharge currents (from 15 up to 40 mA) at laboratory temperature. In situ PTR-MS technique for the exhaust gas phase sampling was successfully used for chemical analysis to deduce the gas composition in the N_2 - CH_4 reactive gas mixture mimics of Titan's atmosphere.

Various nitrile compounds and hydrocarbons were observed in all experiments. HCN and CH_3CN were identified as the two major gas phase products with different methane admixtures between 1% and 4%. Small yields of various hydrocarbons were also detected in our experiments. These results are consistent with the Titan's atmospheric composition because the same compounds were detected during the Cassini-Huygens space mission. This fact clearly demonstrates that laboratory experiments can be used for prediction of both the presence and possible concentrations of compounds which have not been detected, yet. These simple organics should be tracers of the chemical groups constituting the dusty products.

The nitriles gas chemistry is still mostly unknown, and nitriles are often ignored in the Titan's atmospheric models even though we know them from direct observations, laboratory mimic experiments and computational models suggest they could be present in large amounts. Atmospheric pressure conditions could play an important role in the chemical processes of hydrocarbons and also nitriles because of high probability of three body reactions or clusters formation. The formation mechanisms of compounds detected on the Titan could be explained by two step reactions between some important intermediates. These molecules including nitrogen are also interesting in exobiology since they are known for their reactivity and as precursors of amino acids.

This work has been supported by the ESF COST Actions CM0805, EUROPLANET TNA2 and CEEPUS network AT-0063.

References

1. Z. Machala, E. Marode, C.O. Laux, Ch. Kruger, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* **7**, 133 (2004)
2. P. Kloc, H.E. Wagner, D. Trunec, Z. Navratil, G. Fedoseev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 34 (2010)
3. L. Torokova, J. Watson, F. Krcma, V. Mazankova, N.J. Mason, G. Horvath, S. Matejcek, *Contrib. Plasma Phys.* **55** (2015), DOI: 10.1002/ctpp.201400052 (in press)
4. K.L. Aplin, *Surv. Geophys.* **27**, 63 (2006)
5. P. Lavvas et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 2729 (2013)
6. O. Shebanits, J.E. Wahlund, K. Mandt, K. Agren, N.J.T. Edberg, J.H. Waite, *Planet. Space Sci.* **84**, 153 (2013)
7. S.M. Horst, M.A. Tolbert, *Astrophys. J.* **781**, 53 (2014)
8. C.A. Nixon et al., *Astrophys. J. Lett.* **776**, L14 (2013)
9. H.B. Niemann et al., *Nature* **438**, 779 (2005)
10. S. Jagota, J. Kawai, D. Deamer, C. McKay, B. Khare, D. Beeler, *Planet. Space Sci.* **103**, 167 (2014)
11. S. Vinatier et al., *Icarus* **188**, 120 (2007)
12. B.N. Tran, M. Force, R.G. Briggs, J.P. Ferris, P. Persans, J.J. Chera, *Icarus* **193**, 224 (2008)
13. B.N. Tran, J.C. Joseph, M. Force, R.G. Briggs, V. Vuitton, J.P. Ferris, *Icarus* **177**, 106 (2005)
14. A. Coustenis et al., *Exp. Astron.* **23**, 893 (2009)
15. J.M. Bernard et al., *Icarus* **185**, 301 (2006)
16. C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora, M. Touzeau, *Plasma Source. Sci. Technol.* **8**, 463 (1999)
17. C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, J.J. Correia, P. Coll, *Planet. Space Sci.* **54**, 394 (2006)
18. H. Imanaka et al., *Icarus* **168**, 344 (2004)
19. Y. Sekine et al., *Icarus* **194**, 186 (2008)
20. P. Coll, D. Coscia, M.C. Gazeau, E. Devanssay, J.C. Guillemin, F. Raulin, *Prebiotic Chemistry in Space* **16**, 93 (1995)
21. C. Ponnampuruma, F. Woeller, *Nature* **203**, 272 (1964)
22. R. Navarro Gonzalez, S.I. Ramirez, *Life Sciences: Complex Organics in Space. Book Series: Advances in Space Research-Series* **19**, 1121 (1997)
23. T. Shimanouchi, *Molecular Vibrational Frequencies*. Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
24. G. Horvath et al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **53**, 11001 (2011)
25. S. Vinatier et al., *Icarus* **205**, 559 (2010)
26. Z. Peng, N. Carrasco, P. Pernot, *GeoResJ.* **3**, 33 (2014)
27. T. Gautier, N. Carrasco, A. Buch, C. Szopa, E. Sciamma-O'Brien, G. Cernogora, *Icarus* **213**, 625 (2011)
28. J.C. Legrand, A.M. Diamy, R. Hrach, V. Hrachova, *Contrib. Plasma Phys.* **37**, 521 (1997)
29. E. Hebrard, M. Dobrijevic, Y. Benilan, F. Raulin, *Planet. Space Sci.* **55**, 1470 (2007)