

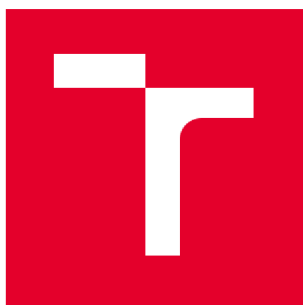
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2023

Bc. Jana Veselá



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM VLIVU OXIDU UHELNATÉHO NA ELEKTRICKÝM VÝBOJEM INICIOVANÉ PROCESY V PREBIOTICKÝCH ATMOSFÉRÁCH

INFLUENCE OF CARBON MONOXIDE ON ELECTRICAL DISCHARGE INITIATED PROCESSES IN PREBIOTIC
ATMOSPHERES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jana Veselá

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1837/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Jana Veselá**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium vlivu oxidu uhelnatého na elektrickým výbojem iniciované procesy v prebiotických atmosférách

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je studium vlivu molekul oxidu uhelnatého na chemické procesy iniciované elektrickými výboji v prebiotických atmosférách. Oxid uhelnatý patří k nejběžnějším molekulám ve vesmíru a jeho přítomnost v planetárních atmosférách je zcela běžná. Ve směsích s jinými plyny může být vhodným prekurzorem pro syntézu molekul, které jsou považovány za přímé prekurzory života. Dílčí úkoly práce jsou následující:

1. Seznamte se s problematikou plazmatu generovaného v plynech a jeho optickou diagnostikou
2. Naučte se ovládat hmotnostní spektrometr s reaktivní ionizací a vyhodnocovat hmotnostní spektra
3. Prostudujte vliv oxidu uhelnatého a plyných příměsí na plazmatem generované sloučeniny

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Jana Veselá
studentka

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na studium elektrickým výbojem iniciovaných procesů v prebiotických atmosférách na bázi oxidu uhelnatého. Cílem práce bylo posoudit vliv složení reakční směsi oxidu uhelnatého s plynnými příměsemi na druh a množství plazmatem generovaných produktů. Složení vznikajících plynných směsí bylo zkoumáno pomocí hmotnostní spektrometrie PTR-TOF a složení reaktivních částic ve výbojích metodou optické emisní spektroskopie. Hmotnostní spektrometrií bylo zjištěno, že největší množství produktů vznikalo ve směsi skládající se z 200 sccm oxidu uhelnatého s příměsí 4 sccm vodíku a 4 sccm dusíku. Mezi vznikajícími látkami převažovaly uhlovodíky, kyano a amino sloučeniny, aldehydy a alkoholy. Optickou spektroskopií bylo určeno, že na chemické syntéze se podílely atomární vodík, uhlík a kyslík, molekuly C₂ a CN radikály. Stanovené vlastnosti mohou být využity k rozšíření znalostí o prebiotické atmosféře Země a chemických procesů v mezihvězdné hmotě a atmosférách exoplanet, neboť oxid uhelnatý je jedna z nejběžnější se vyskytujících molekul ve vesmíru.

ABSTRACT

This work focuses on discharge-initiated processes in prebiotic atmospheres based on carbon monoxide. The aim of this work was to determine how the composition of different reaction mixtures consisting of carbon monoxide with gaseous additives influences type and amount of plasma-generated products. The compositions of gaseous products formed by a chemical reaction were investigated using mass spectrometry (proton transfer reaction ionisation with time-of-flight detector). The compositions of reactive particles presented in plasma were determined by using optical emission spectroscopy. The presence of many hydrocarbons, nitriles, amines, aldehydes and alcohols was confirmed by means of mass spectrometry in mixture containing 200 sccm carbon monoxide, 4 sccm hydrogen and 4 sccm nitrogen. Optical emission spectroscopy has shown that the main reactive particles in plasma were atomic hydrogen, carbon and oxygen, C₂ molecule and CN radical. The presented properties can for example be used for enrichment of existing knowledge about prebiotic Earth atmosphere, chemical processes in interstellar mass and atmospheres of exoplanets. That's because carbon monoxide is one of the most common molecules present in universe.

KLÍČOVÁ SLOVA

doutnavý výboj, atmosféra CO, prebiotická atmosféra, PTR-TOF MS, OES plazmatu

KEYWORDS

glow discharge, carbon monoxide atmosphere, prebiotic Earth atmosphere, PTR-TOF MS, OES of plasma

VESELÁ, Jana. *Studium vlivu oxidu uhelnatého na elektrickým výbojem iniciované procesy v prebiotických atmosférách*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148648>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce panu prof. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D za jeho vedení, poskytnuté rady, vstřícnost a trpělivost při měření a zpracovávání této práce. Také chci poděkovat Ing. Stanislavu Chudjákovi, Ph.D za pomoc při prvních měřeních.

OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 PLAZMA GENEROVANÉ V PLYNECH	8
2.2 PLAZMA V ATMOSFÉŘE.....	9
2.3 SLOŽENÍ A PODMÍNKY ATMOSFÉR.....	12
2.3.1 Atmosféry planet a měsíců Sluneční soustavy.....	12
2.3.2 Atmosféra Titanu	13
2.3.3 Teorie vzniku života a prebiotická atmosféra Země.....	13
2.3.4 Organické látky objevené ve vesmíru	15
2.4 DIAGNOSTIKA PLAZMATU.....	16
2.4.1 Optická emisní spektroskopie plazmatu	17
2.4.2 Hmotnostní spektrometrie.....	19
2.5 ZKOUMÁNÍ MODELOVÝCH ATMOSFÉR	20
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
3.1 PRVNÍ MĚŘENÍ SE STEJNOSMĚRNÝM ZDROJEM NAPĚTÍ.....	23
3.1.1 Uspořádání experimentu	23
3.2 PRVNÍ MĚŘENÍ S VYSOKOFREKVENČNÍM ZDROJEM NAPĚTÍ	26
3.2.1 Uspořádání experimentu	26
3.2.2 Měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí.....	27
3.3 DRUHÉ MĚŘENÍ S VYSOKOFREKVENČNÍM ZDROJEM NAPĚTÍ.....	28
3.3.1 Uspořádání experimentu	29
3.3.2 Měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí.....	30
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
4.1 PRVNÍ MĚŘENÍ S VYSOKOFREKVENČNÍM ZDROJEM NAPĚTÍ	32
4.1.1 Hmotnostní spektra	32
4.1.2 Optická emisní spektra.....	34
4.2 DRUHÉ MĚŘENÍ S VYSOKOFREKVENČNÍM ZDROJEM NAPĚTÍ.....	40
4.2.1 Hmotnostní spektra	40
4.2.2 Optická emisní spektra.....	49
5 ZÁVĚR.....	51
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	52
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	57

7.1 POUŽITÉ ZKRATKY.....	57
7.2 POUŽITÉ SYMBOLY	57

1 ÚVOD

Elektrické výboje v plynných reakčních směsích lze v laboratorních podmínkách využít ke studiu vzniku a složení atmosfér na jiných vesmírných tělesech. Nebo k modelování procesů v prebiotické atmosféře Země, kdy ve směsích jednoduchých anorganických látek po iniciaci elektrickým výbojem vznikají složité organické molekuly. Podmínky různých atmosfér závisí především na teplotě, tlaku, chemickém složení a použitém výboji (jeho druh, výkon). V současnosti je nejvíce dostupných dat o atmosférách Titanu (směsi dusíku a methanu) a Marsu (směsi oxidu uhličitého a dusíku).

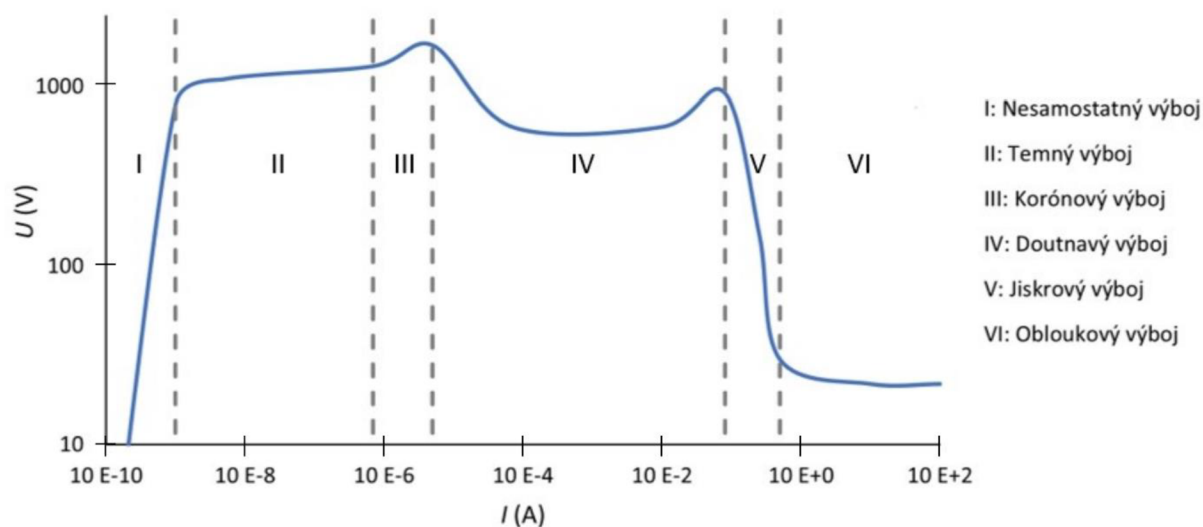
Práce si klade za cíl v teoretické části představit základní druhy výbojů, které mohou vznikat v plynech. Dále jsou v teoretické části uvedeny možné metody měření vlastností plazmatu a poté v experimentální části jejich aplikace na měření a vyhodnocení látek vznikajících v závislosti na složení reakční směsi.

Oxid uhelnatý je molekula běžně se vyskytující ve vesmírném prostoru i planetárních atmosférách. Z některých článků vyplývá, že ve směsích s jinými plyny může být oxid uhelnatý vhodným prekurzorem pro syntézu složitějších organických molekul považovaných za přímé prekurzory života.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma generované v plynech

Vlastnosti výbojů v plynech závisí na tlaku a složení plynu, tvaru a materiálu elektrod, také na druhu a vlastnostech zdroje napětí. Mezi nejčastější typy výbojů patří korónový výboj, doutnavý výboj a obloukový výboj [1]. Typická napětí a proudy a jim odpovídající druh výboje a přechody mezi nimi jsou znázorněny v grafu *Obr. 1*.



Obr. 1: Volt-ampérová charakteristika jednotlivých druhů výbojů [1]

Korónový výboj

Korónový výboj lze vytvořit pouze v nehomogenním elektrickém poli při tlacích plynu vyšších než 1 kPa a ne příliš velkém proudu, kdy dochází k přechodu na jiný druh výboje. Toho je dosaženo konfigurací elektrod, kdy jedna má tvar tenkého hrotu nebo drátu a druhá je plochá nebo válcová, lokální intenzita elektrického pole na elektrodě s malým poloměrem křivosti se potom pohybuje v řádu stovek kV/cm [1].

Doutnavý výboj

Doutnavý výboj vzniká při tlacích plynu v rozmezí 1–10 000 Pa, kdy proud procházející elektrodami může nabývat hodnot 0,1–100 mA a napětí je v řádu stovek voltů. Výboj je možné vytvořit i v atmosférickém tlaku při dostatečně velkém napětí, ale nízkém proudu, jinak přechází v obloukový výboj. Minimální vzdálenost elektrod, která umožňuje existenci tmavého katodového prostoru a tím i výboje, je dána materiálem katody a plynem, ve kterém výboj existuje [1]. Tento druh výboje nachází využití v analytických metodách [2], při úpravě povrchů [3, 4], nebo v osvětlovací technice.

Obloukový výboj

Obloukový výboj může existovat při všech tlacích, napětích v řádu desítek voltů a při proudech vyšších než přibližně 1 A [1]. Obloukový výboj je využíván k přípravě různých druhů nanočástic [5, 6] nebo pro svařování.

Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj lze vytvořit aplikací střídavého vysokého napětí s frekvencí v jednotkách až desítkách kHz na dvě elektrody, kdy alespoň jedna z nich je izolovaná vrstvou dielektrika. Vrstva dielektrika zamezuje tvorbě obloukového výboje, namísto toho vzniká plazma tvořené mnoha velmi tenkými výbojovými vlákny. Tento druh výboje může existovat za atmosférického i sníženého tlaku.

Jedná se o nízkoteplotní neizotermické plazma, ve kterém mají elektrony vysokou energii, zatímco těžké částice (neutrální plyn a ionty) mají teplotu blízkou laboratorní teplotě. Tato vlastnost umožňuje ošetřování i tepelně citlivých materiálů. Výhodou tohoto typu výboje je také, že elektrody mohou být upraveny do různých tvarů a velikostí, čímž lze dosáhnout optimalizace pro danou aplikaci. Dielektrický bariérový výboj nachází využití k úpravám vlastností povrchů, sterilizaci, čištění odpadní vody nebo vzduchu a generaci ozonu [7].

2.2 Plazma v atmosféře

Korónové výboje nebo dielektrické bariérové výboje mohou v laboratorních podmínkách simulovat v přírodě se nacházející **Eliášův oheň**. Tento jev vzniká vybitím statické elektřiny ze špičatých částí objektů. Projevuje se jako spontánně emitovaný záblesk vycházející z daného objektu [8].

Jiskrový a obloukový výboj svými vlastnostmi odpovídá bleskům v atmosféře. **Blesky** mohou vznikat v oblacích, kdy srážkami částic ledu a kapalné vody vznikají těžší záporně nabitě částice, které klesají ke spodní části oblaku, a kladné lehčí částice stoupající v oblaku výše. Při dostatečném nahromadění záporného náboje je odváděn jako výboj ve formě plazmového kanálu z oblaku směrem ke kladně nabitě zemi. Tento záblesk má krátkou dobu života a nese velmi velkou energii [9]. Blesky jsou také spojené i s vulkanickou činností. Hlavním zdrojem blesků je statická elektřina, která vzniká intenzivním třením prachových částic v hustých mračnecích popela v nižších vrstvách atmosféry. Druhou příčinou je, pokud sopečný mrak dosáhne stratosféry a dochází tak k mrznutí vodní páry, tření ledových částic jako u bouřkových oblaků [10].

Stratosférické výboje vznikají v oblasti mezi ionosférou a horní částí oblaků. Tyto jevy se souhrnně označují jako nadoblačné výboje nebo také přechodné světelné jevy. Výzkum těchto výbojů začal po roce 1989, kdy byly poprvé vyfotografovány [11]. Přehled jednotlivých výbojů je schematicky uveden na Obr. 2. Mezi nejčastější z těchto jevů patří **červené přízraky (sprites)**. Jedná se o výboje sahající ze spodní části ionosféry (80 až 90 km) do výšky 50 km nad zemí. Ve výbojích jsou formovány plazmové streamery s průměrem přibližně 150 m. Tento jev trvá v řádu desítek milisekund. Hlavní horní část má červenou barvu odpovídající emisi přechodů molekul neutrálního dusíku. Spodní část svojí modrou barvou odpovídá emisi N_2^+ iontů. Obvykle se červené přízraky vyskytují současně ve větším počtu. Před jejich vznikem bývá někdy pozorován difuzní výboj ve výšce 80 až 90 kilometrů, jedná se o vodorovný načervenalý kruhový útvar o průměru přibližně 50 kilometrů, tzv. haló. Vzniká slabou ionizací, kdy není přítomné dostatečně silné elektrické pole pro lavinovitou ionizaci, která je nutnou podmínkou pro vznik červeného přízraku. Dalším příbuzným plochým červeným kruhovým výbojem jsou tzv. **elfové (elves)**. Tyto

výboje jsou méně svítivé, mají větší průměr (okolo 400 km) než výše zmíněné haló a zároveň se vyskytují ve větších výškách (90 až 100 km). Doprovázejí je nízkofrekvenční elektromagnetické vlny. Doba jejich trvání se pohybuje v řádu jednotek milisekund [11, 12]. Posledním druhem výboje jsou **modré výtrysky (blue jets)**. Tento výboj vzniká nad bouřkovými oblaky, odkud jako zářící kužel postupuje od horní části oblaku směrem k ionosféře do výšky okolo 50 km. Délka výboje může být až sekunda. Malý nevyvinutý modrý výtrysk se nazývá modrý spouštěč. Výboje, které dosahují délky 50 až 60 km se nazývají obří výtrysky [11].



Obr. 2: Elektrické výboje v atmosféře Země [11]

Polární záře vzniká vlivem pohybu elektronů v magnetickém poli Země. Tyto elektrony jsou uvolněny ze Slunce ve formě Slunečního větru. V atmosféře dochází k rotaci elektronů okolo magnetických siločar Země a jejich srážkám s částicemi kyslíku nebo dusíku. Barva polární

záře je dána druhem a energií elektronového přechodu. Emisi kyslíku odpovídá zelená (vlnová délka vyzářeného fotonu 557,7 nm) nebo červená barva (vlnová délka vyzářeného fotonu 630,0 nm). Pro přechody neutrálního dusíku z excitovaných stavů dochází k emisi červeného nebo fialového záření. Modré barvě odpovídá emise N_2^+ iontů [13]. V laboratorních podmínkách polární záři odpovídá korónový nebo doutnavý výboj.

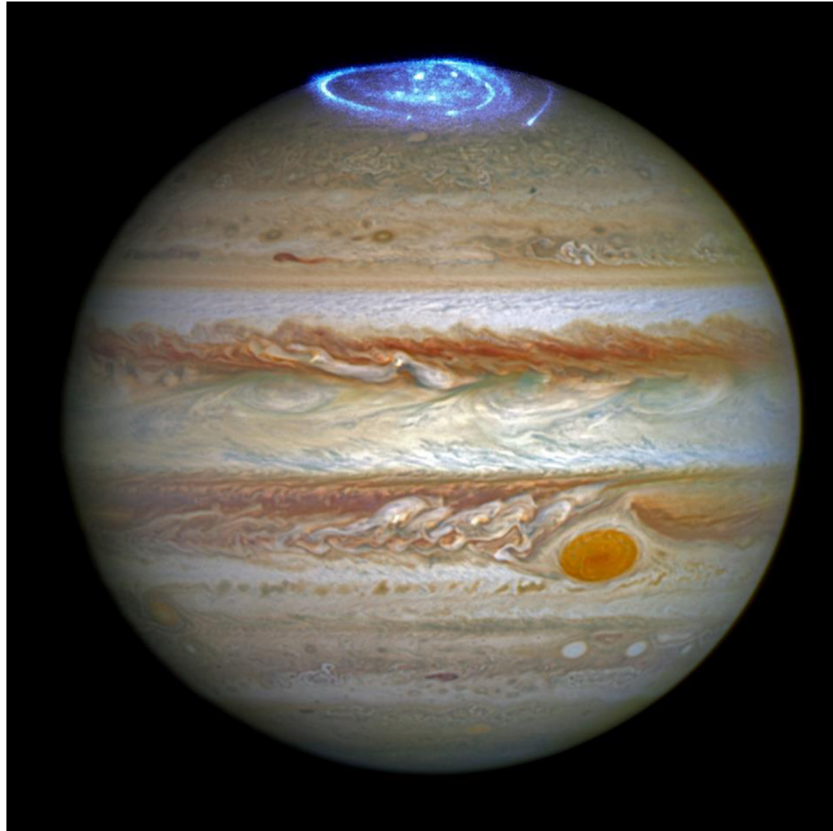
Výboje v planetárních atmosférách jsou poměrně častým jevem. Ve Sluneční soustavě byly pozorovány výboje typu blesků v podstatě na všech planetách s hustší atmosférou, tj. na Venuši, Jupiteru, Saturnu, Uranu i Neptunu. Jejich výskyt se předpokládá i na Saturnově měsíci Titanu [14].

První detekované záblesky v atmosféře Venuše byly pozorovány již v roce 1978 pomocí sondy Veněra 11. Mezi další sondy zkoumající atmosférické jevy na Venuši patřily Pioneer Venus, Galileo nebo v letech 2006 až 2012 evropská sonda Venus Express. Je známo, že atmosféra Venuše obsahuje 96 % oxidu uhličitého. Díky skleníkovému efektu dosahuje její povrch teploty 480 °C a tlak u povrchu se pohybuje okolo 90 atm. Pozorované vlastnosti zdejších blesků jsou podobné těm vyskytujícím se na Zemi [14].

Jupiter je složen převážně z vodíku a hélia, jeho hustota má hodnotu 1,4 g/cm³. Na Jupiteru i Saturnu byly pozorovány elektrické výboje podobné stratosférickým výbojům vyskytujícím se na Zemi (modré výtrysky, červené přízraky). Blesky na Jupiteru dosahují řádově až stokrát vyšších hodnot proudů než ty pozorované na Zemi. Na výzkumu výbojů v atmosféře Jupiteru se výrazně podílela např. sonda Galileo, která Jupiter zkoumala od roku 1995 do roku 2003, kdy byla záměrně navedena do atmosféry planety [14].

Výskyt vulkanických blesků na jiných planetách dosud nebyl doložen. Blesky však mohou provázet zvláštní druh sopečné činnosti, při němž je sopkou vyvrhována hmota o velmi nízké teplotě, označovaný jako kryovulkanismus [15]. Předpokládá se výskyt tohoto jevu na Saturnově měsíci Titanu, kde dochází pomocí kryovulkanismu k úniku methanu a argonu na jeho povrch [16]. Na Neptunově měsíci Triton dochází během kryovulkanismu k uvolňování částic pevného dusíku [17]. Na Jupiterových měsících Europě a Enceladu se naproti tomu předpokládá uvolňování vodního ledu [18].

V atmosférách ostatních planet byl potvrzen také výskyt polárních září. Příkladem může být Jupiter, v jehož atmosféře vznikají polární záře vlivem Slunečního větru, ale mimo to přispívá k jejich vzniku navíc významná vulkanická činnost jeho měsíce Io. Ionty uvolňující se vulkanismem z povrchu Io jsou poté silným magnetickým polem vtahovány do atmosféry Jupiteru [19]. Na Obr. 3 je jedna z Jupiterových polárních září, kterou se podařilo v roce 2016 zachytit pomocí Hubbleova teleskopu.



Obr. 3: Polární záře v atmosféře Jupiteru [19]

2.3 Složení a podmínky atmosfér

Tvorba atmosféry planet začíná již při jejich vzniku z protoplanetárního disku akrecí v něm přítomných plynů. Následná úprava atmosféry je dána geologickými procesy, jako jsou vulkanické erupce, při kterých také dochází k uvolnění plynů do atmosféry. Na dalším dlouhodobém vývoji se podílí další vnější zdroje, chemie atmosféry, magnetické pole, dopadající záření z hostitelské hvězdy a schopnost dané planety zabránit úniku plynů do okolního vesmíru. Únik plynů z atmosféry ovlivňuje složení atmosféry, velikost gravitační síly samotné planety, teplota a aktivita hvězdy, kdy jejím vlivem může dojít k odfouknutí horních vrstev atmosféry [20].

Detekováním a popisem exoplanet a charakterizací jejich atmosfér se zabývají nebo dříve zabývaly projekty jako Hubbleův teleskop, CHEOPS (CHaracterizing ExOPlanet Satellite), EELT (European Extremely Large Telescope), Gemini Observatory nebo CARMENES [20]. V současnosti bylo objeveno více než 5300 exoplanet, u většiny však zůstává složení atmosféry úplně neznámé, u dosti z nich je neznámá i velikost nebo jejich hmotnost [21].

2.3.1 Atmosféry planet a měsíců Sluneční soustavy

Obří plyné planety Jupiter, Saturn, Uran a Neptun dokáží díky své velké gravitaci a nízké teplotě udržet ve své atmosféře i nejllehčí prvky vodík a helium. Během vývoje těchto planet docházelo k zachytávání vodíku a helia za tvorby velmi husté atmosféry s převahou těchto dvou prvků. Naproti tomu kamenné planety Merkur, Venuše, Země, Mars a většina měsíců Sluneční soustavy ztrácí vodík i helium ze svých atmosfér [20].

Venuše a Země zadržují v atmosféře všechny plyny těžší než Helium. Atmosféry Země a Venuše stejně jako atmosféry velkých plyných planet obsahují kyslík a methan. Naproti tomu z atmosféry Marsu dochází i k uvolňování vodní páry, která je proto přítomna pouze ve stopovém množství. To je vysvětlováno absencí magnetosféry, která umožňuje fotodisociaci vody a nízkou gravitací. Hlavní součástí atmosfér Marsu a Venuše je oxid uhličitý, ten společně s methanem a vodní párou patří mezi tzv. skleníkové plyny [20].

Také na Jupiterově měsíci Europa se nachází methan v atmosféře, ta je ale vlivem nízké gravitace velmi tenká. Podle některých odhadů je možné, že Europa obsahuje další látky, které mají ve své struktuře dusík, vodík a uhlík. Na trpasličí planetě Pluto se kvůli nízké teplotě vyskytuje methan pouze na povrchu v pevné formě. Hlavní složkou atmosféry planety Pluto a také Neptunova měsíce Triton je dusík. Ostatní potenciální složky jejich atmosfér se vlivem nízké teploty nacházejí ve zmrzlém stavu na jejich povrchu. Stejně jako na povrchu Europy byla na povrchu Pluta a Tritonu doložena přítomnost ledu tvořeného methanem, amoniakem a vodou [20].

2.3.2 Atmosféra Titanu

Na výzkumu podmínek na Saturnově měsíci Titanu se podílela především sonda Cassini-Huygens. Titan je druhý největší měsíc Sluneční soustavy, zároveň se jedná o jediný měsíc, který má hustou atmosféru. A jediné jiné těleso kromě Země, na jehož povrchu se nachází kapalné řeky, jezera a moře. Navíc se předpokládá existence podpovrchového oceánu [20, 22].

Struktura Titanu se skládá z pěti vrstev. Jádro tvořené křemičitou horninou obklopuje slupka tvořená ledem typu IV, který vzniká pouze za velmi vysokých tlaků. Následuje vrstva slané vody, na jejíž hladině se nachází další vrstva tvořená ledem. Na povrchu je vrstva tvořená kapalnými a prašnými organickými částicemi, které se zde usadily poté, co vznikly v husté atmosféře [22].

Bylo zjištěno, že dusík je hlavní složkou atmosféry Titanu (95 %). Předpokládá se, že jeho hlavním zdrojem byla fotolýza amoniaku, který se nacházel v jeho rané atmosféře. Dalším možným zdrojem byly komety přinášející jiné těkavé látky. Atmosféra Titanu obsahuje také methan (5 %), který je v atmosféře přítomný díky jeho uvolňování do atmosféry z velkých podpovrchových kapalných zdrojů pomocí kryovulkanismu. V atmosféře je přítomno ještě malé množství uhlikatých sloučenin [20, 22].

V nejvyšších vrstvách atmosféry Titanu dochází vlivem dopadajícího UV záření k fotolýze methanu a dusíku. Takto vzniklé reaktivní částice rekombinují za vzniku řady organických sloučenin. Část těchto produktů vytváří oranžovohnědý opar, který komplikuje pozorování samotného povrchu. Těžší sloučeniny, především uhlovodíky, potom klesají na povrch ve formě pevných částic [22].

2.3.3 Teorie vzniku života a prebiotická atmosféra Země

Jako nejpravděpodobnější hypotéza vzniku života se v současnosti jeví teorie evoluční abiogeneze. Tato teorie předpokládá vznik jednodušších organických látek, z anorganických látek (CO, CO₂, CH₄, NH₃, H₂, N₂, H₂O, SO₂, H₂S), ze kterých následně vznikly základní

stavební látky organismů (aminokyseliny, lipidy, sacharidy a nukleové kyseliny). Následovala replikace nejjednodušších útvarů pomocí RNA a poté evolučním vývojem vznikaly postupně první živé organismy a následně jejich složitější formy [23].

Prvním experimentem zabývajícím se praktickým ověřením teorie abiogeneze, přesněji její první částí – chemickou evolucí, byl Miller-Ureyho experiment v roce 1953. Reakční směs byla tvořena methanem, amoniakem, vodní parou a vodíkem. Syntéza byla iniciována jiskrovým výbojem simulujícím blesk. Během tohoto experimentu se podařilo vytvořit a detekovat pomocí papírové chromatografie jednoduché aminokyseliny: glycin, alanin a kyselinu asparagovou [24].

Miller-Ureyho experiment jako první prokázal možnost abiogenního vzniku organických sloučenin v podmínkách předpokládaných na rané Zemi. Jakým způsobem z těchto sloučenin mohl vzniknout život, bylo a je otázkou pozdějších experimentů. V současnosti existuje několik teorií, které však ještě nebyly experimentálně doloženy [25].

Mezi teorie vzniku života patří teorie světa lipidů, kdy jako první měly být samovolně vytvořeny buněčné membrány tvořené lipidovou dvojvrstvou. Tyto útvary mohly do svého nitra pohlcovat a uzavřít organické látky z okolí, které spolu poté reagovaly. Další hypotézou je teorie světa RNA, ta předpokládá vznik molekul RNA, které nesly první genetickou informaci, a u kterých samovolně docházelo k jejich replikaci. Jednodušší verzí RNA světa je tzv. PNA teorie (peptidových nukleových kyselin) [25].

Po Miller-Ureyho experimentu následovala řada podobných experimentů, které jsou vedeny až do současnosti. V těchto výzkumech jsou používány různé reakční směsi, které mohou obsahovat především CO, CO₂, CH₄, NH₃, H₂, N₂, H₂O, SO₂ nebo H₂S. Experimenty se od sebe také liší tlakem a teplotou, při kterých jsou prováděny, a zdrojem, který chemické procesy iniciuje. Jedná se o různé druhy elektrických výbojů, iniciaci vysokou teplotou, UV zářením nebo ozařování proudem různých částic (protony, elektrony, ...) [25].

V laboratorních experimentech jako byl Miller-Ureyho experiment (H₂, H₂O, CH₄ and NH₃) a v jiných podobných experimentech, které zapojují do reakcí také CO, CO₂, H₂S nebo SO₂, byla prokázána možnost simulovat dané procesy i v laboratorních podmínkách. Mezi vzniklými sloučeninami při těchto experimentech byly mimo jiné ve vesmíru již pozorované látky jako kyanovodík, isokyanovodík, formaldehyd, močovina, acetylen, kyanoacetylen, kyselina mravenčí nebo formamid atd. Podle některých teorií a výpočtů se předpokládá, že formamid sehrál klíčovou roli při tvorbě sloučenin obsahujících peptidovou vazbu, tj. aminokyselin a dusíkatých bází RNA (uracil, cytosin, adenin a guanin) [26].

Přesné složení prebiotické atmosféry Země není známé. Většina modelů atmosféry v době vzniku života je založena na předpokladu, že tehdejší atmosféra byla tvořena z většiny vulkanickými plyny, které měly stejné nebo podobné složení jako ty, které se uvolňují v současnosti. Tyto modely proto předpokládají, že většinu atmosfér tvořil CO₂. Pro vznik biogenních sloučenin jsou však podstatné redukční vlastnosti atmosféry. Již dříve bylo zjištěno, že z plynné směsi CO, CO₂, N₂ a H₂O vzniká řada těchto sloučenin [27]. Také bylo

zjištěno, že z redukční atmosféry CH_4 , N_2 a H_2O vznikalo o šest řádů větší množství aminokyselin než z CO_2 , N_2 a H_2O směsi [28].

Z některých výzkumů vyplývá, že ukládání CO_2 do oceánů ve formě uhličitanů začalo o mnoho dříve, než vznikl život, což vedlo ke snížení koncentrace CO_2 v atmosféře. Větší množství CO_2 mohlo být do atmosféry přineseno dopadem vesmírných těles na povrch tehdejší Země. Možností je také více redukovaný oxidační stav svrchního zemského pláště a tím i uvolňovaných sopečných plynů. Atmosféra mohla také obsahovat CH_4 vzniklý z CO_2 a NH_3 vzniklý z dusíku [28].

Bylo zjištěno, že podmínky atmosféry se mohly lišit od převažující jen lehce redukční atmosféry obsahující především CO_2 a N_2 po silně redukční atmosféru v oblastech úniku sopečných plynů. Při syntéze organických látek ve vodě velmi záleží na jejím pH a také salinitě. Významný vliv má i teplota [29].

2.3.4 Organické látky objevené ve vesmíru

V současnosti bylo v mezihvězdné hmotě objeveno již 256 různých sloučenin, mezi nimi i složité organické sloučeniny, které jsou považovány za prebiotické. Organické molekuly byly ve vesmíru nacházeny především během posledních tří let, jak v blízkosti Sluneční soustavy, tak v rámci celé Mléčné dráhy, blízkých galaxiích i některých kvasarech vzdálených miliardy světelných let. Detekce těchto molekul je možná díky velké citlivosti přístrojů zachycujících radiofrekvenční záření. Toto záření odpovídá rotačním přechodům daných molekul. Přijímaný signál má však velmi nízkou intenzitu [30].

Vznik detekovaných organických sloučenin se předpokládá z jednoduchých anorganických sloučenin (CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2 , N_2 , H_2O , SO_2 , H_2S), které byly již po vzniku prvních galaxií rovnoměrně roztroušeny ve vesmíru. Z nich pak vznikají organické molekuly, mezi nimi i aromatické sloučeniny, které jsou považovány za prekurzory dusíkatých bází RNA [30].

Složitější organické sloučeniny (například polyaromatické uhlovodíky) mohou ve vesmíru vznikat podle jedné teorie kondenzací jednodušších uhlovodíků vzniklých z jednoduchých anorganických sloučenin. Podlé jiné teorie mohou také vznikat odlučováním z větších částic grafitu vlivem dopadajícího silného UV záření. UV záření většinou vede ke štěpení a rozpadu složitějších sloučenin, v některých případech však může v mezihvězdném materiálu docházet k jeho stínění [30].

Mezi potvrzenými organickými látkami v mezihvězdných oblacích patří organické látky, u kterých se předpokládá, že sehrály roli v prebiotických procesech: aldehydy (formaldehyd, thioformaldehyd a acetaldehyd), iminy (methanimin), aminy (methylamin), kyanidy (vinyl kyanid), amidy (formamide, močovina), alkoholy a thioalkoholy (methanol, methyl merkaptan) nebo kyselina mravenčí. Fyzikální podmínky v mezihvězdném prostoru, jako hustota a teplota, však nejsou dostatečné pro jejich další reakce [30].

Mezi důležité látky pro vznik biogenních sloučenin patří také kyanovodík HCN , který umožňuje tvorbu biopolymerů pomocí peptidové vazby, nebo voda, která slouží jako polární rozpouštědlo, společně tak umožňují vznik složitých uspořádání molekul. Díky nim potom

mohou vznikat organické molekuly jako formaldehyd, formamid, methanol, ethanol, močovina atd. [30].

Organické látky se také mohou snadno formovat na pevných tělesech, jako jsou planety a komety. Příkladem mohou být látky detekované na kometě Churyumov-Gerasimenko pomocí sondy Rosetta [30]. Seznam pozorovaných látek je uveden v Tab. 1.

Tab. 1: Seznam sloučenin detekovaných na kometě Churyumov-Gerasimenko sondou Rosetta v roce 2019 [30]

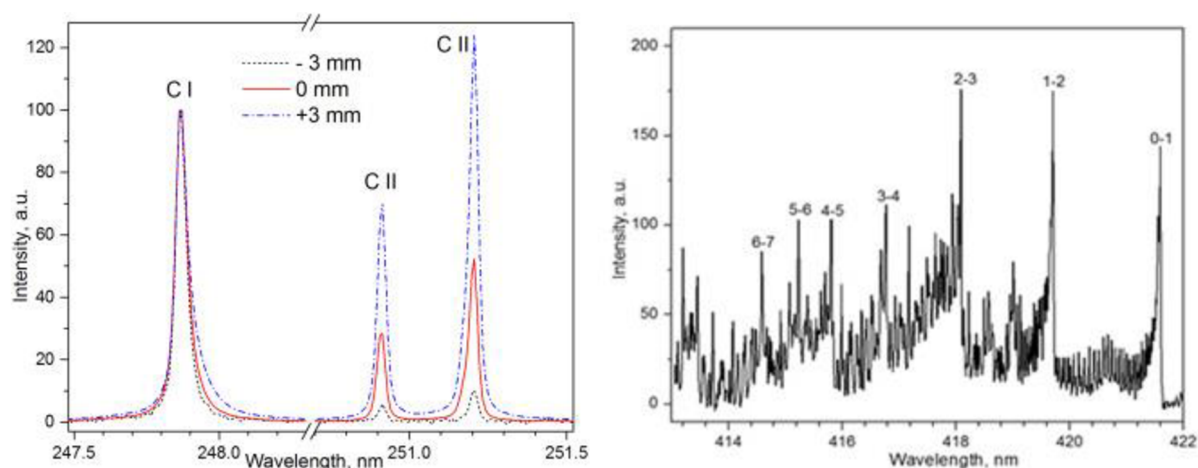
Anorganické látky:	Lineární uhlovodíky:	Kyslíkaté sloučeniny:
Sodík	Methan	Kyselina mravenčí
Draslík	Ethan	Kyselina octová
Křemík	Propan	Formaldehyd
Hořčík	Butan	Acetaldehyd
Fosfor	Pentan	Ethyleneglykol
Síra	Hexan	Propylenglykol
Argon	Heptan	Dusíkaté sloučeniny:
Krypton	Acetylen	Kyanovodík
Xenon	Aromatické sloučeniny:	Acetonitril
Dusík	Benzen	Glycin
Kyslík	Toluen	Methylamin
Peroxid vodíku	Xylen	Ethylamin
Oxid uhelnatý	Kyselina benzoová	Butanamid
Oxid uhličitý	Naftalen	Sloučeniny obsahující síru:
Fluorovodík	Alkoholy:	Methanthiol
Chlorovodík	Methanol	Ethanthiol
Bromovodík	Ethanol	Thiformaldehyd
Amoniak	Propanol	
Karbonylsulfid	Butanol	
Sirovodík	Penthanol	
Sirouhlík	Další:	
Oxid sirnatý	Methyl chlorid	
Oxid siřičitý	Kyanogen	

2.4 Diagnostika plazmatu

Mezi sledované vlastnosti plazmatu při jeho diagnostice patří: koncentrace nabitých částic, kinetická energie (resp. teplota) nabitých částic, chemické složení, intenzita elektrického a magnetického pole. K analýze kvality částic se využívá optických nebo korpuskulárních metod. Ke kvantitativní analýze plyných složek je možné použít měření tlaku, optické nebo korpuskulární metody. K měření nabitých částic slouží různé druhy sond. Teplotu lze buď určit celkově pomocí termočlánků, nebo častěji využívaným způsobem je výpočet parciálních teplot (elektronů, neutrálních částic, vibrační a rotační teploty) na základě optických emisních nebo absorpčních měření. Předkládaná práce se bude především věnovat optické diagnostice plazmatu. Dále se bude zabývat korpuskulární charakteristikou pomocí hmotnostní spektrometrie.

2.4.1 Optická emisní spektroskopie plazmatu

Lze zkoumat emisní i absorpční spektra. Nevýhodami absorpční spektroskopie jsou možné ovlivňování dějů v plazmatu dopadajícím zářením, nízká intenzita signálu vlivem malého počtu absorbujících částic a častá nehomogenita zkoumaného plazmatu. Tyto problémy je možné řešit uspořádáním měření, které prodlouží optickou dráhu paprsku jeho opakovaným průchodem plazmatem, nebo měřením sekundárního děje nastávajícího po absorpci, tj. fluorescence z excitovaných stavů nebo Ramanův rozptyl. Jako výhodnější se proto nabízí měření emisních spekter samotného plazmatu. Velkou výhodou této metody je, že neovlivňuje plazma, je poměrně snadno realizovatelná pro plazmový reaktor, ale vyhodnocení naměřených spekter je poměrně složité. K vyhodnocení se využívá poznatků z kvantové fyziky, kdy daným přechodům každé látky odpovídá určitá energie. Pro atomy je emisní spektrum tvořeno atomárními čarami, u molekul vznikají molekulové pásy díky kvantování energie různých vibračních a rotačních stavů. Rozdíl mezi spektrem atomu a molekuly je zachycen na Obr. 4.



Obr. 4: Elektronové přechody v atomárním spektru (vlevo), vibrační přechody o vyšší energii a rotační přechody molekuly (vpravo) [31]

Daný elektronový stav molekuly obsahuje řadu vibračních hladin a ty dále obsahují řadu rotačních hladin. Rotační spektra nesou přesné informace o geometrii molekul, vibrační spektroskopie je většinou využívána pro kvalitativní analýzu organických sloučenin. Molekula se může nacházet v energetickém stavu, který odpovídá některé z diskrétních energetických hladin vycházejících z kvantové teorie dané strukturou molekuly. Početnost obsazení jednotlivých hladin závisí na rozdílu hodnot energií mezi hladinami a především na teplotě. Obsazenost hladin v závislosti na teplotě je za podmínek lokální termodynamické rovnováhy popsána Boltzmannovým rozdělovacím zákonem. Přehled energií jednotlivých hladin, odpovídající část elektromagnetického spektra a jejich obsazení při laboratorní teplotě jsou uvedeny v tabulce Tab. 2 [30].

K měření jemné struktury elektronově-vibračně-rotačních spekter molekul je potřebné použít měřicí přístroj s velkým rozlišením (v řádu méně než nm). Tato spektra lze využít k analýze plazmatu, kdy na rozdíl oproti stavu za standardních podmínek, při kterých jsou obsazeny pouze nejnižší energetické hladiny, dochází k výskytu různých elektronových stavů

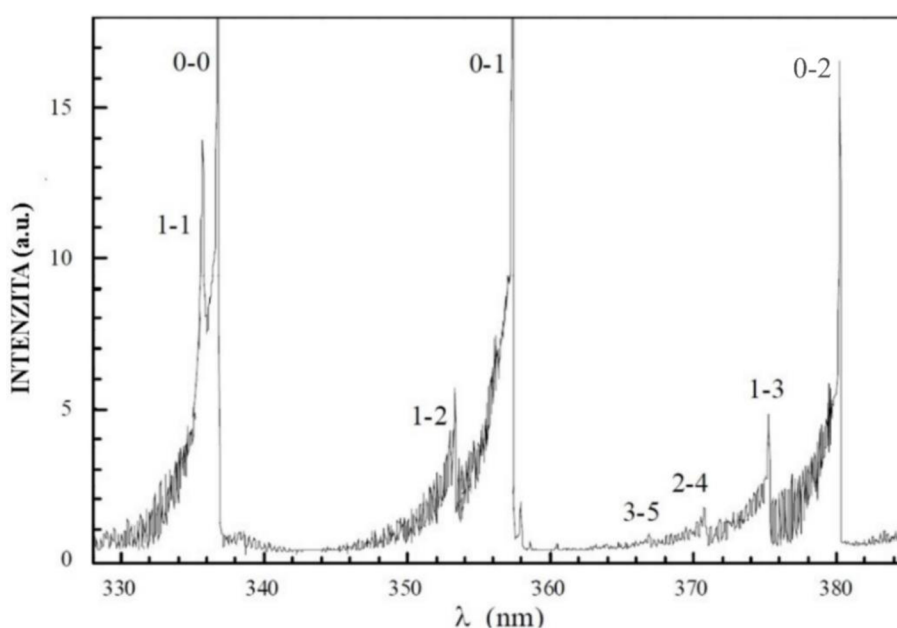
a rotačních i vibračních rozdělání. Příklad části emisního spektra molekuly dusíku je uveden na Obr. 5 [30].

K optické diagnostice plazmatu se využívá záření plazmatu v důsledku přechodu z excitovaných stavů do nižších energetických stavů v plazmatu přítomných atomů, molekul a iontů ve viditelné, UV a IČ oblasti vlnových délek. Z optického emisního spektra lze potom určit chemické kvalitativní složení z polohy charakteristických spektrálních čar a z intenzit čar je možné stanovit relativní koncentrace. Měření může komplikovat samoabsorpce dané vlnové délky, proto je výhodnější využívat k analýze záření ve viditelné oblasti. Pro plazma v lokální termodynamické rovnováze lze dále z intenzit vybraných spektrálních čar určit teplotu [1, 32, 33].

K další analýze je také možné využít tvar a šířku spektrálních čar. Tato metoda nalézá uplatnění především v astrofyzice. Jako příklad využití lze uvést zkoumání Slunce, kdy jsme schopni určit chemické složení sluneční atmosféry, teplotu povrchu, rychlost proudění sluneční hmoty i intenzitu magnetického pole pomocí Zeemanova jevu [1].

Tab. 2: Přehled energetických hladin v molekule [30]

Typ hladin	E (J/mol)	Oblast elektromagnet. záření	Rovnovážné obsazení hladin při 25 °C
Hladiny elektronového uspořádání (valenční elektrony)	10^5-10^6	UV, VIS	Obsazené nejnižší hladiny
Vibrační hladiny	10^3-10^4	Blízká IČ	90 % v nejnižších, 10 % ve vyšších hladinách
Rotační hladiny	$10^{-1}-10^2$	Daleká IČ	Nižší hladiny početněji obsazené
Hladiny jaderných orientací	$10^{-3}-10^{-2}$	Radiofrekvenční	Prakticky rovnoměrné obsazení



Obr. 5: Část optického emisního spektra molekuly dusíku [30]

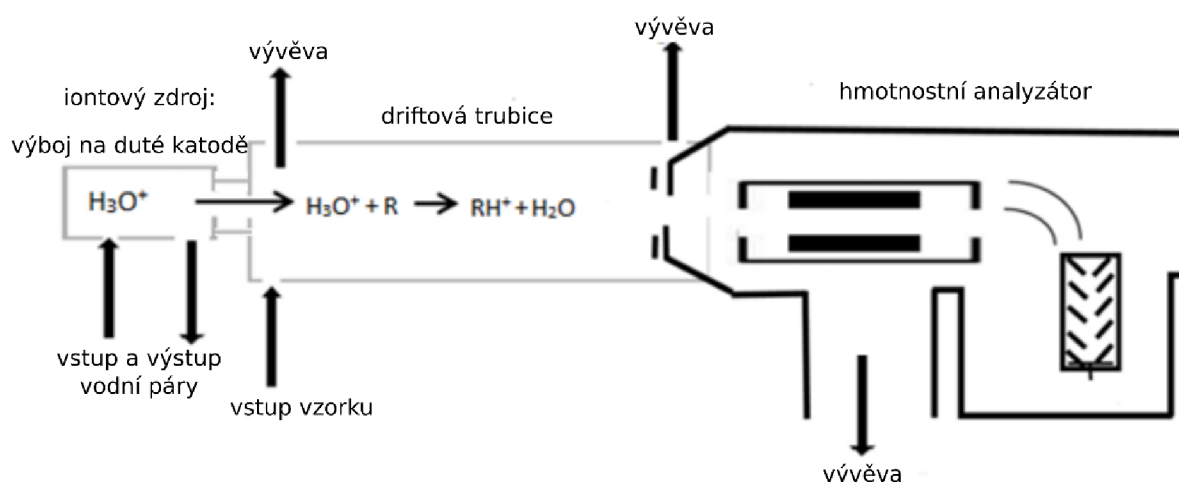
2.4.2 Hmotnostní spektrometrie

Korpuskulární diagnostika je metoda, kterou lze využít k určení chemického složení. Dochází při ní k extrakci částic z plazmatu do vysokého vakua pomocí proudícího plynu, tam je složení potom identifikováno například pomocí hmotnostní spektrometrie [1], ve které jsou částice separovány podle jejich m/z , na základě čehož je možné určit, o jaké látky se jedná. Při dobrém rozlišení píků, které nesmí být saturované je možné hmotnostní spektrometrii použít i ke kvantitativní analýze na základě velikosti píků.

K analýze plynné směsi vznikající ve výboji z dodávaných plynných reaktantů lze hmotnostní spektrometrie použít, to lze uvést na příkladu, kdy ke zkoumání chování plynných směsí vodíku, oxidu uhelnatého a methanu ve výboji byl použit kvadrupolový hmotnostní spektrometr [34].

Metoda PTR-TOF MS

PTR (Proton Transfer Reaction) metoda je založena na chemické ionizaci většinou pomocí H_3O^+ iontu, ten je v přístroji vytvářen ionizací vodní páry pomocí výboje s dutou katodou. H^+ z dodávaného iontu přestupuje na analyzovanou látku s vyšší protonovou afinitou, než má voda (697 kJ/mol). Na Obr. 6 je uvedeno schéma hmotnostního spektrometru založeného na principu PTR-TOF (Time of flight detektor).



Obr. 6: Schéma hmotnostního spektrometru PTR-TOF [35]

Ionizace pomocí přenosu protonu vykazuje velkou efektivitu ionizace, díky tomu je možné sledovat vznik organických sloučenin i o velmi nízkých koncentracích. Tento druh ionizace patří mezi velmi měkké, kdy buď nedochází k tvorbě žádných fragmentů, nebo probíhá jen malá fragmentace, na rozdíl od jiných používaných ionizačních metod. Další výhodou PTR MS metody je, že nevyžaduje předseparaci vzorků pomocí plynové chromatografie. Díky těmto vlastnostem lze PTR MS využít k měření vznikajících organických látek v reálném čase. Vysokou citlivost také umožňuje skutečnost, že při této metodě nejsou potřebné nosné plyny, které by ředily málo koncentrovaný vzorek, ani nedochází ke ztrátám iontů při jejich cestě hmotnostním filtrem mezi iontovým zdrojem a driftovou trubicí [36].

Při chemické ionizaci pomocí H_3O^+ iontů nedochází k ionizaci hlavních složek přítomných ve vzduchu, vlivem nízké protonové afinity oproti vodě, které proto neruší měření. Díky

nepřítomnosti fragmentace se velmi zjednodušují naměřená spektra a jejich interpretace. K ionizaci lze také použít NO^+ , O_2^+ , NH_4^+ , Kr^+ nebo Xe^+ ionty. Volbou vhodného iontu jako ionizačního činidla je možné rozlišit jednotlivé izomery, nebo dosáhnout detekce látek, které by kvůli své nízké protonové afinitě nemohly být naměřeny pomocí ionizace H_3O^+ iontem [36].

Hlavní výhodou použití analyzátoru doby letu (TOF) oproti často používanému kvadrupólovému detektoru je lepší separace sloučenin a píků ve spektru díky vyššímu hmotnostnímu rozlišení. Druhou podstatnou výhodou je rychlost měření, kdy v případě TOF dochází naráz k naměření celého spektra, zatímco u kvadrupólu jen jedné hodnoty m/z [36].

Metody hmotnostní spektroskopie s jiným druhem ionizace a kvadrupólovým detektorem je také možné použít ke studiu procesů v modelových atmosférách planet. Z článku [37] je patrné, že v tomto případě je zvolená měřicí metoda časově náročnější a identifikace spekter komplikovanější.

2.5 Zkoumání modelových atmosfér

Studiu vzniku a složení atmosfér na jiných vesmírných tělesech v laboratorních podmínkách a modelování procesů v prebiotické atmosféře na Zemi je věnována pozornost především v posledních dvaceti letech, díky rostoucímu množství poznatků a výzkumů týkajících se exoplanet.

Mezi jinými studii se autoři článků [38–43] věnovali vlivu doutnavého výboje na plynou směs tvořenou methanem a dusíkem, která svým složením odpovídá právě atmosféře Titanu. Stejným směrem doutnavým výbojem za atmosférického tlaku vznikají elektrony, ionty a neutrální radikály. Lze jím napodobit podmínky v atmosféře planet, kde dochází ke vzniku blesků. Předpokládá se, že právě blesky jsou nejpravděpodobnějším iniciátorem chemických reakcí v atmosférách [38]. Doutnavý výboj byl proto zvolen jako iniciace chemických reakcí v experimentální části této práce. Článkům využívajícím doutnavého výboje bude tudíž věnována pozornost.

Studie [38] se věnovala analýze pomocí plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií organických sloučenin vznikajících ve směsi dusíku obsahující 1–5 % methanu. To odpovídá různým částem atmosféry měsíce Titanu. Měření probíhalo za laboratorní teploty a tlaku. Výboj vznikl uprostřed reaktoru mezi dvěma elektrodami z nerezové oceli ve tvaru a konfiguraci pro klouzavý obloukový výboj. Vzniklé plazma však nemělo klouzavý charakter díky nízkému průtoku plynu a nízké vkládané energii. Mezera mezi elektrodami byla 2 mm. Bylo zjištěno, že vznikalo nejvíce C_2H_2 , HCN a CH_3CN . Výskyt většiny ze vzniklých látek byl již dříve potvrzen v atmosféře Titanu (viz Tab. 3).

Tab. 3: Vznikající látky [38]

Vzorec	Název
C ₂ H ₂	acetylen
C ₂ H ₄	ethen
C ₂ H ₆	ethan
C ₃ H ₆	propen
C ₃ H ₈	propan
C ₃ H ₄	propyn
C ₃ H ₄	propa-1,2-dien
C ₄ H ₈	2-buten
C ₄ H ₄	but-1-en-3-yn
C ₄ H ₆	but-2-yn
C ₄ H ₂	buta-1,3-diyn
C ₄ H ₆	buta-1,3-dien
C ₄ H ₆	buta-1,3-dien; butyn
C ₆ H ₆	benzen
C ₇ H ₈	toluen
HCN	kyanovodík
CH ₃ CN	acetonitril
C ₂ N ₂	dikyan
C ₂ H ₃ CN	akrylonitril
C ₂ H ₅ CN	propannitril
C ₃ H ₅ CN	2-methylpropennitril
C ₃ H ₇ CN	2-methylpropannitril

V článku [39] byly za stejného uspořádání elektrod a reaktoru jako v případě studie [38] zkoumány vznikající látky ve směsi dusíku obsahujícího 1–4 % methanu pomocí PTR hmotnostní spektrometrie (viz str.17, kap. 2.4.1). Navíc byl zkoumán vliv výkonu dodávaného do výboje v rozsahu 4–15 W. Bylo zjištěno, že mezi hlavní produkty patřil HCN a CH₃CN. V menším množství byly detekovány také hydrazin, methanimin, methyldiazén, ethylamin, cyclohexadien, pyrazineacetylen, ethylen, propyn nebo propen. Stanovené látky také korespondovaly se složením atmosféry Titanu. Při zvyšování proudu výbojem bylo zjištěno, že klesala koncentrace HCN i CH₃CN až na polovinu hodnoty při nejnižším zkoumaném výkonu.

V článku [40] byl navíc zkoumán vliv přídavku CO₂ do reakční směsi. Analýza produktů byla prováděna IČ spektroskopií s Fourierovou transformací. Bylo zjištěno, že docházelo k výraznější tvorbě HCN oproti směsi obsahující pouze N₂ a CH₄. Dále byly detekovány molekuly C₂H₂, CO a NH₃. Bylo také zjištěno, že nedocházelo k tvorbě formaldehydu ani oxidu nitrilů. To je v rozporu s teoretickým modelem, ale stejných výsledků dosáhly i jiné výzkumné skupiny [41, 42]. Aldehydy jsou však důležitými prekurzory pro syntézu aminokyselin v nebiotických atmosférách.

K rychlé analýze plynných produktů vznikajících v elektrickém výboji lze využít PTR-TOF hmotnostní spektrometrie (viz str.17, kap. 2.4.1), jak bylo ukázáno ve studii [43] Touto metodou byla v reakční směsi dusíku a methanu stanovena řada alifatických i aromatických uhlovodíků, také mnoho kyano a amino sloučenin.

Ve studii [28] zkoumali vliv oxidu uhelnatého na tvorbu sloučenin důležitých pro vznik života na Zemi. Jako iniciátor reakcí zvolili urychlené vysokoenergetické protony, které jsou hlavní součástí kosmického záření. Důvodem bylo, aby iniciátor měl dostatečnou energii pro disociaci silné chemické vazby oxidu uhelnatého. Reakční směs se skládala z CO, N₂ a H₂O, byly detekovány některé aminokyseliny a nukleové báze adenin, guanin a uracil.

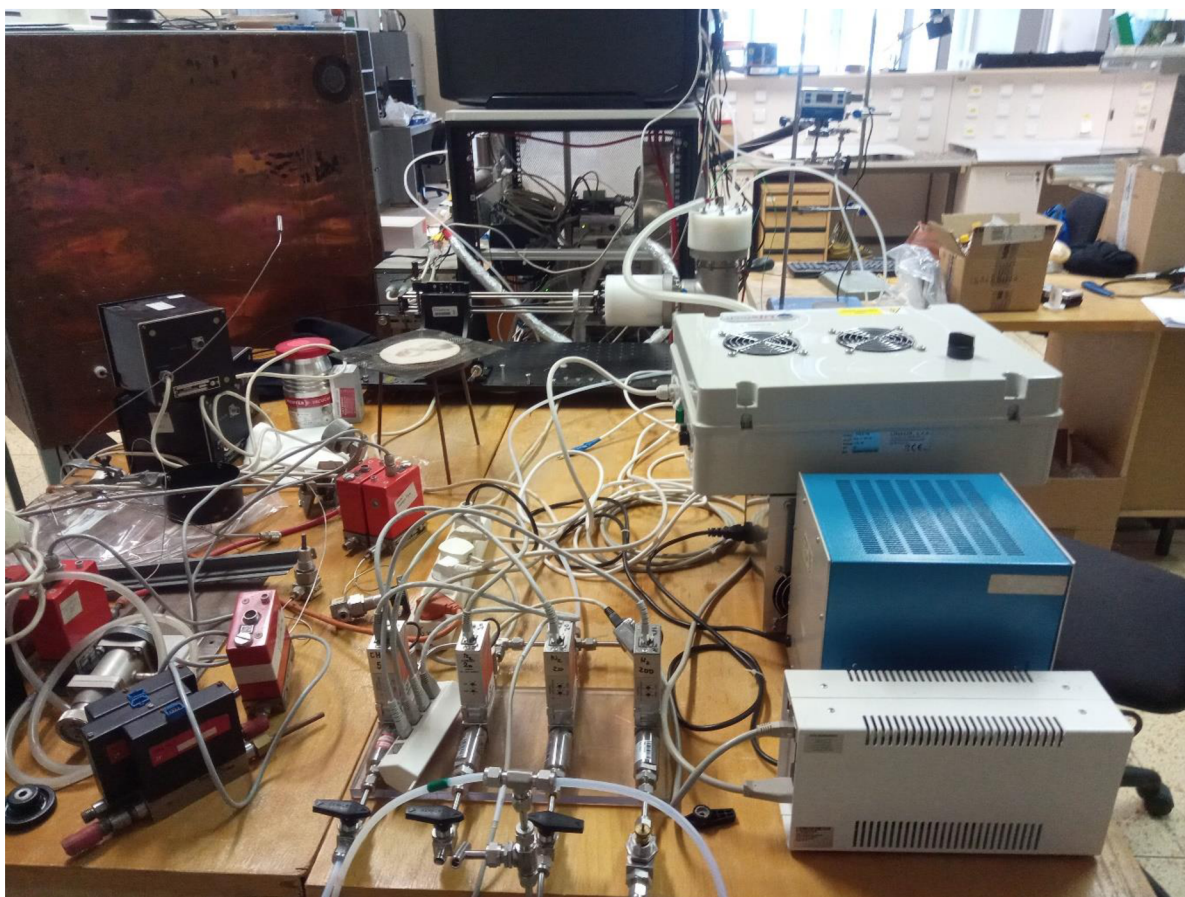
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 První měření se stejnosměrným zdrojem napětí

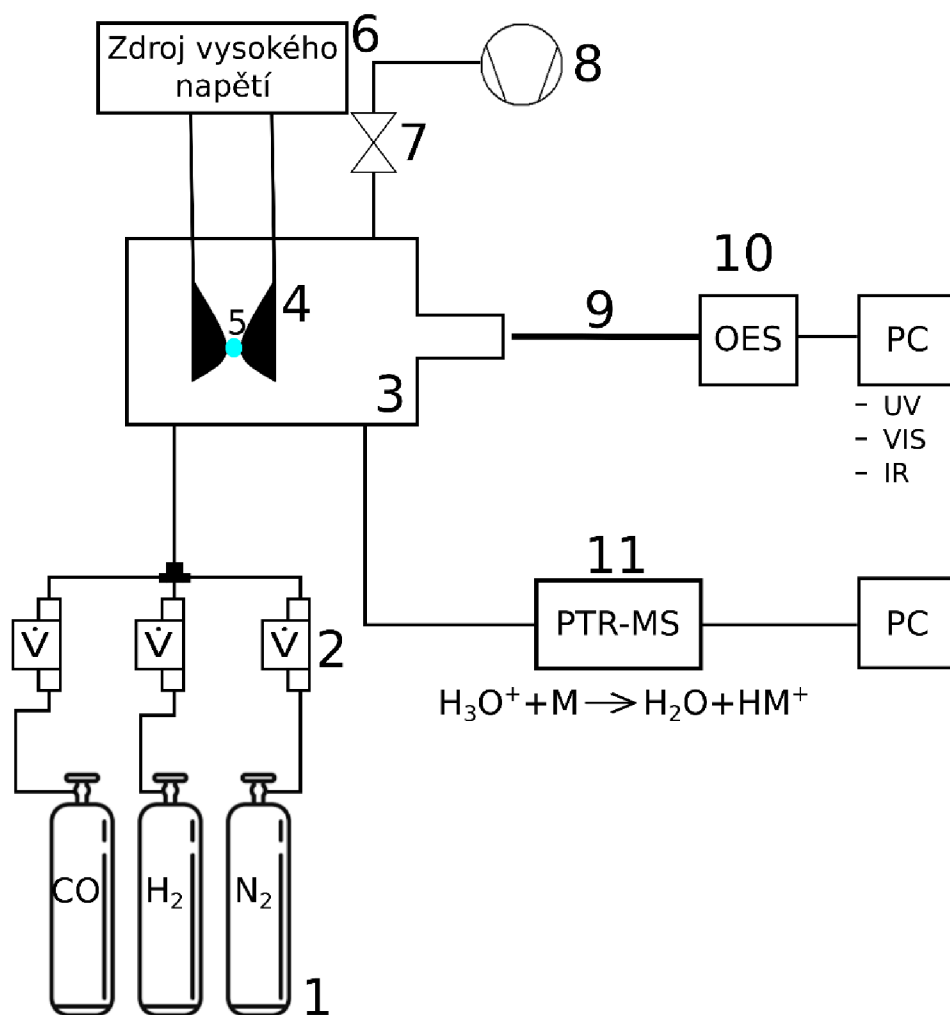
První experiment spočíval v měření MS a OES spekter oxidu uhelnatého s plazmatem generovaným stejnosměrným zdrojem napětí, který byl používán již při dřívějších experimentech napodobujících atmosféru Titanu (N_2 s příměsí methanu) viz [43].

3.1.1 Uspořádání experimentu

Měření bylo prováděno za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Experiment byl realizován v plazmovém reaktoru z nerezové oceli, který byl zkonstruován na Fakultě chemické VUT v Brně. Měřicí aparatura a její schéma jsou zobrazeny na Obr. 7 a Obr. 8. Do reaktoru byla přiváděna reakční směs sestávající z oxidu uhelnatého o průtoku 200 sccm. Aby se předešlo kontaminaci v průběhu experimentu, bylo měření prováděno až po ustálení hmotnostních spekter, kdy byly z reaktoru odstraněny nečistoty. Reaktor obsahuje dvě elektrody, mezi kterými vznikal doutnavý výboj ($I_{\text{výbojem}} = 30 \text{ mA}$). Po ustálení složení směsi (přibližně po 15 min od začátku napouštění reakční směsi) v reaktoru byl spuštěn zdroj napětí a měření hmotnostních a emisních spekter. Nastavení hmotnostního spektrometru je shrnuto v Tab. 3.



Obr. 7: Měřicí aparatura

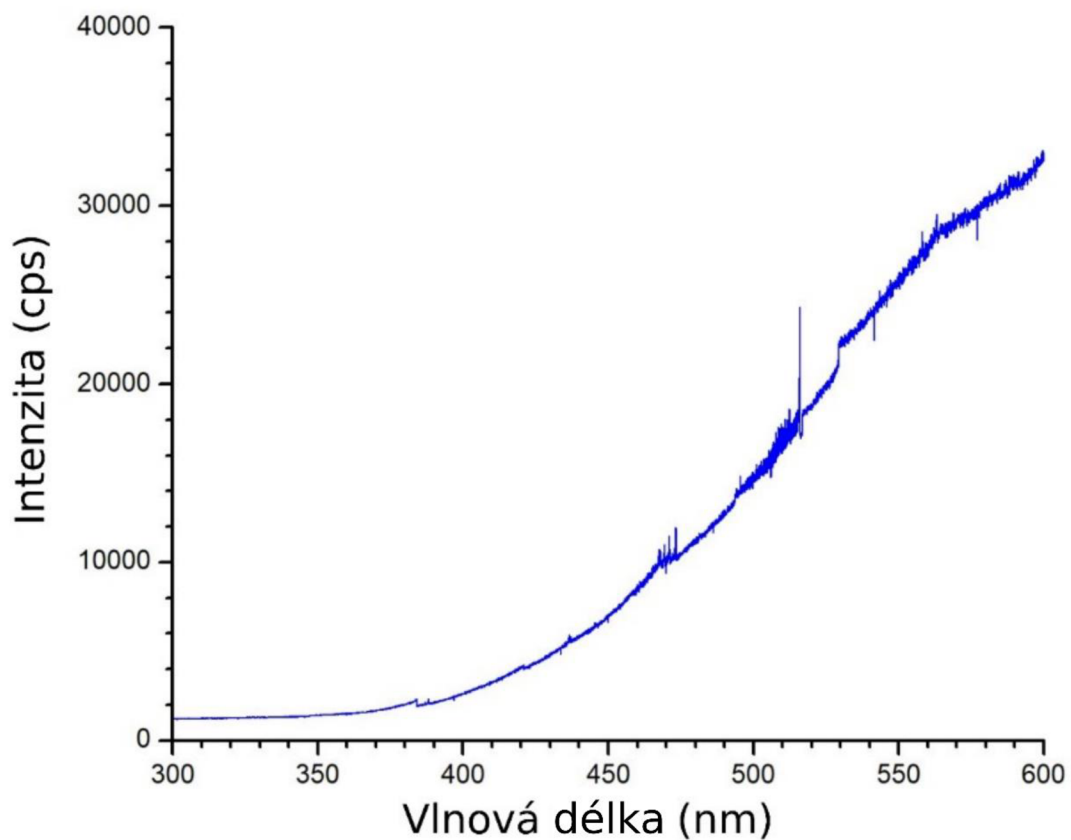


Obr. 8: Schéma měřicí aparatury (1 – zásobní láhve s oxidem uhelnatým, dusíkem a vodíkem, 2 – regulátory hmotnostního průtoku, 3 – plazmový reaktor, 4 – elektrody, 5 – doutnavý výboj, 6 – zdroj vysokého napětí, 7 – ventil, 8 – rotační olejová vývěva, 9 – optický kabel, 10 – optický spektrometr, 11 – hmotnostní spektrometr)

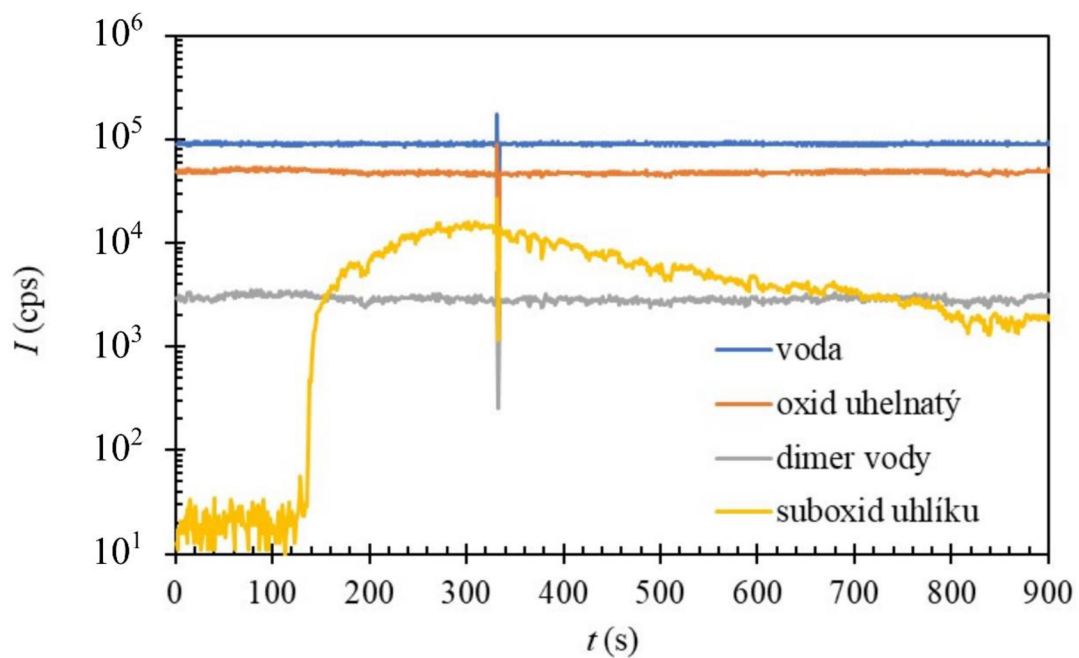
Tab. 3: Nastavení hmotnostního spektrometru

$p_{\text{vstupní}}$	180,0 mbar
p_{drift}	2,30 mbar
$Q_{\text{vodní páry}}$	6,0 ml/min
$U_{\text{iontového zdroje}}$	461 V
$I_{\text{iontového zdroje}}$	5 mA

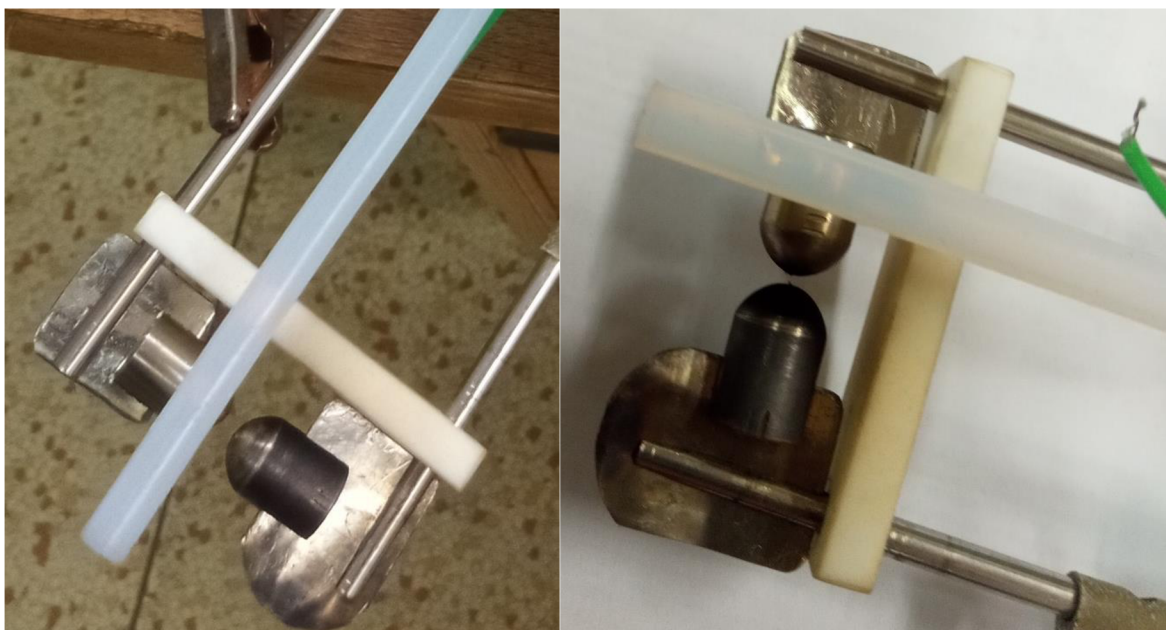
Přibližně po třech minutách od zapálení doutnavého výboje však došlo k propojení elektrod vlivem v plazmatu vzniklých uhlíkových vláken a zániku doutnavého výboje. To bylo pozorováno i na optickém emisním spektru, jehož tvar se z diskrétních píků změnil na spojitě záření černého tělesa (Obr. 9). Doba změny je také patrná na hmotnostních spektrech jako chvilkový propad velikosti signálu v naměřených závislostech přítomných molekulových hmotností na čase (viz Obr. 10). Při otevření reaktoru byly pozorovány změny na povrchu elektrod a vzniklé vlákno (viz Obr. 11 vpravo). Na Obr. 11 vlevo je uvedeno porovnání s čistými elektrodami.



Obr. 9: Optické emisní spektrum pro VIS oblast po vytvoření uhlíkového vlákna



Obr. 10: Závislost koncentrace přítomných látek na čase z hmotnostní spektrometrie

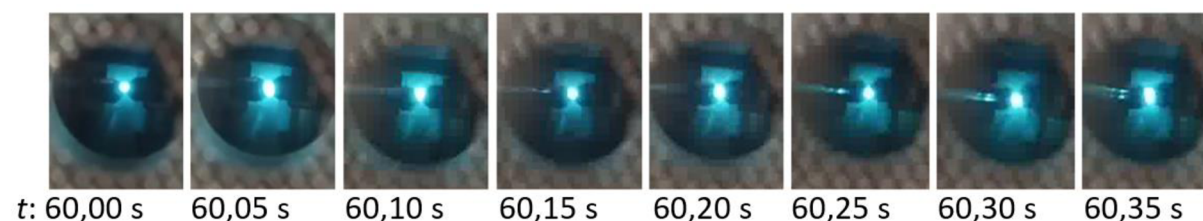


Obr. 11: Čisté elektrody (vlevo), elektrody se znečištěným povrchem propojené vzniklým vláknem (vpravo)

Měření bylo po důkladném vyčištění reaktoru, pro vyloučení možnosti přítomnosti případných nečistot z dřívějších experimentů prováděných v reaktoru usnadňujících depozici produktů, opakováno se stejným výsledkem. Ukázalo se tedy, že pro realizaci práce není možné původně plánovaný stejnosměrný výboj použít.

3.2 První měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Při aplikaci střídavého zdroje napětí dochází k neustálým změnám polarity elektrod, tím se také docílí neustálého měnění elektrody, na které dochází k růstu vlákna, uhlík se totiž redukuje pouze na elektrodě představující katodu. Navíc vysokofrekvenční výboj nehoří beze změny, ale v čase se mírně pohybuje po elektrodách a roste a klesá jeho intenzita, jak lze vidět na záznamu z části měření na Obr. 12. Díky těmto dvěma faktorům lze zabránit tvorbě vlákna, které vede k propojení elektrod a tím zániku výboje.



Obr. 12: Výboj vzniklý v reakční směsi při použití vysokofrekvenčního zdroje napětí v čase t od zapálení výboje

3.2.1 Uspořádání experimentu

Měření bylo prováděno za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Experiment byl realizován v plazmovém reaktoru z nerezové oceli, který byl zkonstruován na Fakultě chemické VUT v Brně (viz Obr. 7). Schéma měřicí aparatury je zachyceno na Obr. 8.

Do reaktoru byly přiváděny reakční směsi o složení viz Tab. 4. Přesné množství plynů bylo řízeno průtokoměrem kalibrovaným na průtok dusíku, proto bylo nutné pro ostatní používané plyny (oxid uhelnatý a vodík) vypočítat jejich reálný průtok podle vztahů [44]

$$Q_{CO} = Q_{nastavený} \cdot 1,001, \quad (1)$$

$$Q_{vodík} = Q_{nastavený} \cdot 1,021. \quad (2)$$

3.2.2 Měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Do reaktoru byly přiváděny reakční směsi. Aby se předešlo kontaminaci v průběhu experimentu, bylo měření prováděno až po ustálení hmotnostních spekter, kdy byly z reaktoru odstraněny nečistoty a bylo postupováno od nižší koncentrace příměsí k vyšší. Reaktor obsahuje dvě elektrody, mezi kterými vznikal doutnavý výboj. Po ustálení složení směsi v reaktoru byl spuštěn vysokofrekvenční zdroj napětí a měřena hmotnostní a emisní spektra. Nastavení hmotnostního spektrometru je shrnuto v Tab. 3. Před zahájením každého měření s novou příměsí, je potřebné nechat protékat nastavenou reakční směs aparaturou po dobu minimálně 15 min. Mezi jednotlivými měřeními s různou koncentrací, je nutné ponechat protékat nově nastavenou koncentraci alespoň 5 min, aby došlo k odstranění produktů vzniklých předešlou reakcí z aparatury. Samotné měření každé koncentrace pak probíhalo 60 s měřením pozadí hmotnostních spekter bez zapnutého výboje. Poté byl zapnut výboj, kdy po ustálení hmotnostních spekter přibližně vždy po 1200 s byla naměřena optická emisní spektra a v čase cca 1500 s byl vypnut výboj a měřen postupný pokles koncentrace vzniklých produktů hmotnostním spektrometrem.

K tvorbě vláken propojujících elektrody a narušujících měření, jako v případě stejnosměrného zdroje napětí, nedocházelo. To bylo způsobeno jak neustálým střídáním polarit elektrod, tak pulzováním a pohybem výboje po elektrodách, díky čemuž byla tvorba vlákna dostatečně zpomalena. Také mohla mít vliv větší vzdálenost elektrod, která je pro tento výkonnější zdroj přípustná. Vzdálenost elektrod však nesmí být příliš velká, jinak dochází k tvorbě výboje proti stěně reaktoru.

Tab. 4: Složení měřených reakčních směsí

Směs č.	Průtok CO (ml/min)	Průtok N ₂ (ml/min)	Relativní průtok H ₂ (ml/min)	Průtok H ₂ (ml/min)
1	100	0	0	0
2	200	0	0	0
3	200	2	0	0
4	200	4	0	0
5	200	0	2	2,042
6	200	0	4	4,084

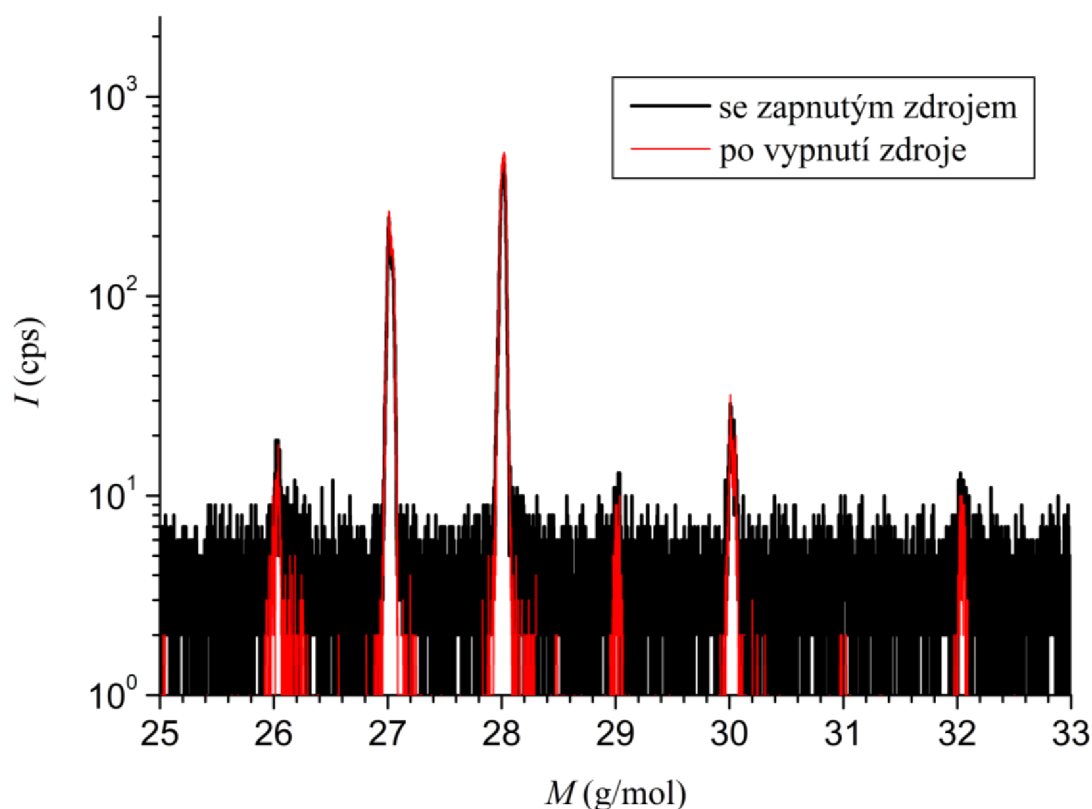
Pomocí hmotnostního spektrometru PTR-TOF Ionicon byla měřena hmotnostní spektra vznikajících látek. PTR metoda využívá ionizaci pomocí H₃O⁺ iontu, kdy H⁺ přestupuje na látku s vyšší protonovou afinitou, než má voda (697 kJ/mol), díky čemuž lze z naměřeného spektra vyloučit látky s protonovou afinitou nižší.

Pomocí optického emisního spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550 byla snímána spektra plazmatu v UV, VIS a IČ oblasti. Nastavení spektrometru pro jednotlivé měřené oblasti spekter je shrnuto v Tab. 5.

Tab. 5: Nastavení optického emisního spektrometru

Oblast	Rozsah vlnových délek	Difrakční mřížka (vrypů/mm)	Šířka vstupní štěrbinu (μm)	Integrační doba (s)
UV	200–350	3600	30	1
VIS	270–600	1200	30	1
IČ	550–900	1200	30	1

Během experimentů však bylo zjištěno, že použitý vysokofrekvenční zdroj generuje elektromagnetické pole, které ruší měřící přístroje. U hmotnostního spektrometru zvyšuje šum o jeden řád (viz Obr. 13) a u optického emisního spektrometru způsobuje nepředvídatelné chování a poruchy funkčnosti počítačové myši. Proto bylo nutné vytvořit dostatečně kvalitní stínění celé aparatury.



Obr. 13: Pokles šumu po vypnutí zdroje

3.3 Druhé měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Po předchozích zjištěních viz kapitoly 3.1 a 3.2 byly pro následující experiment zvoleny podmínky, během kterých byl jako zdroj vysokého napětí pro tvorbu výboje použit vysokofrekvenční zdroj bránící depozici uhlíkových vláken a tím propojení elektrod vodivou cestou za zániku výboje. Zároveň bylo nutné vyrobit stínění, aby generované elektromagnetické pole nerušilo používané měřící přístroje a bylo tak možné spolehlivě vyhodnotit získaná data.

3.3.1 Uspořádání experimentu

Měření bylo prováděno za atmosférického tlaku a laboratorní teploty se stejnou aparaturou jako v případě měření viz kapitola 3.2.1 pouze s přidáním stínění elektromagnetického pole. Stínění (viz Obr. 14, Obr. 15) bylo vytvořeno na principu Faradayovy klece s využitím velmi hustého kovového pletiva. Samostatný plech byl přidán přímo k PTR-TOF přístroji pro další snížení úrovně elektromagnetického rušení.



Obr. 14: Měřicí aparatura



Obr. 15: Stínění AC zdroje, reaktoru a odstínění MS a OES přístrojů

Do reaktoru byly přiváděny reakční směsi o složení uvedeném v Tab. 6. Přesné množství plynů bylo řízeno průtokoměrem kalibrovaným na průtok dusíku, proto bylo nutné pro ostatní používané plyny (oxid uhelnatý a vodík) vypočítat jejich reálný průtok.

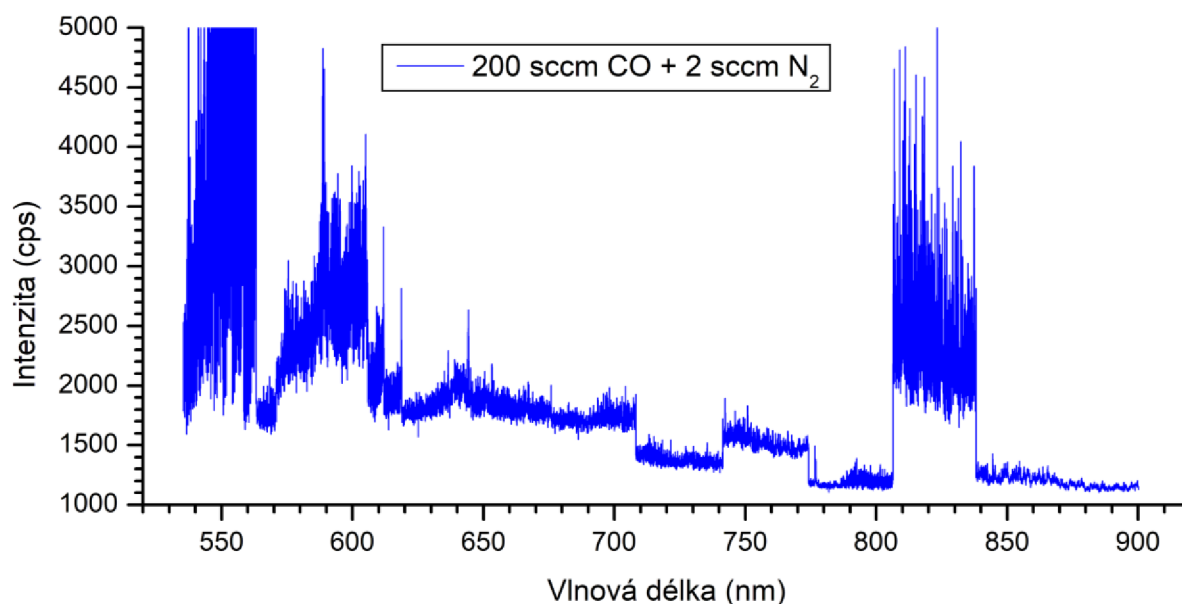
Tab. 6: Složení jednotlivých reakčních směsí

Směs č.	Průtok CO (ml/min)	Průtok N ₂ (ml/min)	Relativní průtok H ₂ (ml/min)	Průtok H ₂ (ml/min)
1	100	0	0	0
2	200	0	0	0
3	200	2	0	0
4	200	4	0	0
5	200	0	2	2,042
6	200	0	4	4,084
7	200	4	4	4,084

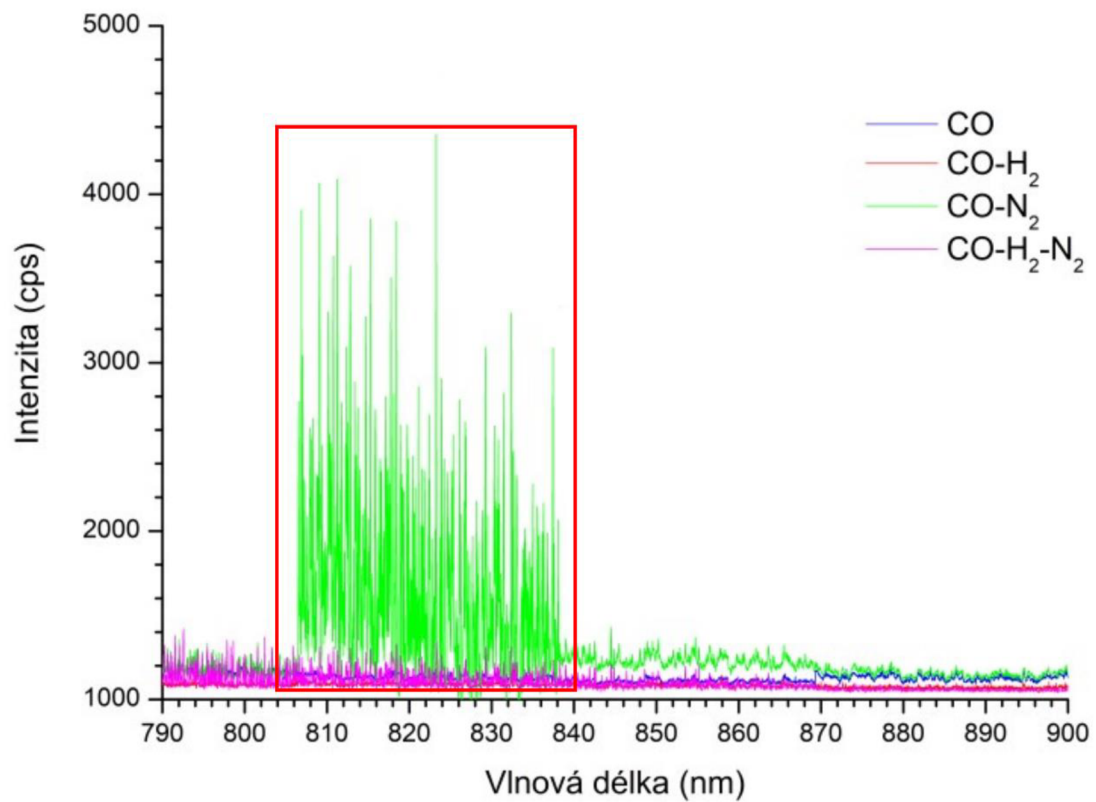
3.3.2 Měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Postup měření byl stejný jako v předchozím případě viz kap. 3.2.2.

Během měření byl šum v hmotnostních spektrech způsobený rušením generovaným elektromagnetickým polem zanedbatelný. Avšak docházelo k mírnému rušení optického spektrometru, které se projevovalo nepředvídatelným chováním při zaznamenávání dat (viz Obr. 16). To je pravděpodobně způsobené optickým kabelem, který se v tomto případě může chovat jako anténa a dochází tak k rušení měření. Elektromagnetické rušení také způsobovalo chyby detektoru projevující se zvýšeným šumem v některých částech spekter, například na Obr. 17 je šum vidět v červeně označené oblasti na křivce znázorňující směs s dusíkem. Obojí způsobovalo větší časovou náročnost pro získání správných naměřených hodnot, neboť měření spekter bylo nutné vícekrát opakovat.



Obr. 16: Ukázka chybně zaznamenaného optického spektra



Obr. 17: Ukázka optického spektra obsahujícího část s vysokým šumem

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 První měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Při tomto měření šum vznikající v důsledku elektromagnetického pole generovaného vysokofrekvenčním zdrojem napětí a výbojem samotným komplikoval vyhodnocení hmotnostních i optických emisních spekter, vlivem toho byly spolehlivě určeny pouze látky ve větších koncentracích, které měly dostatečně silný signál.

4.1.1 Hmotnostní spektra

Vyhodnocení spekter probíhalo v programu PTR-MS viewer 3, k posouzení pravděpodobnosti vzniku dané látky byla využívána data z databáze NIST, především o protonové afinitě, kdy byly vyloučeny látky s nižší hodnotou protonové afinity, než má voda (tj. 697 kJ/mol). Dále byly vyloučeny nestabilní látky a radikály.

Výjimku při vyhodnocování tvořil oxid uhelnatý. Ten má hodnotu protonové afinity (594 kJ/mol) nižší než voda, přesto byl v hmotnostních spektrech identifikován. K ionizaci části přítomného oxidu uhelnatého pravděpodobně docházelo pomocí O_2^+ iontů. O_2^+ ionty v malém množství vznikají z vodní páry díky používanému iontovému zdroji pro ionizaci přestupem protonu.

Pro průměrná hmotnostní spektra, byly k vybraným pikům (s intenzitou větší než 10 cps) přiřazeny vznikající látky s odpovídající molekulovou hmotností (Tab. 7). Píky s nižší intenzitou byly zanedbány kvůli velkému šumu (v řádu 10 cps).

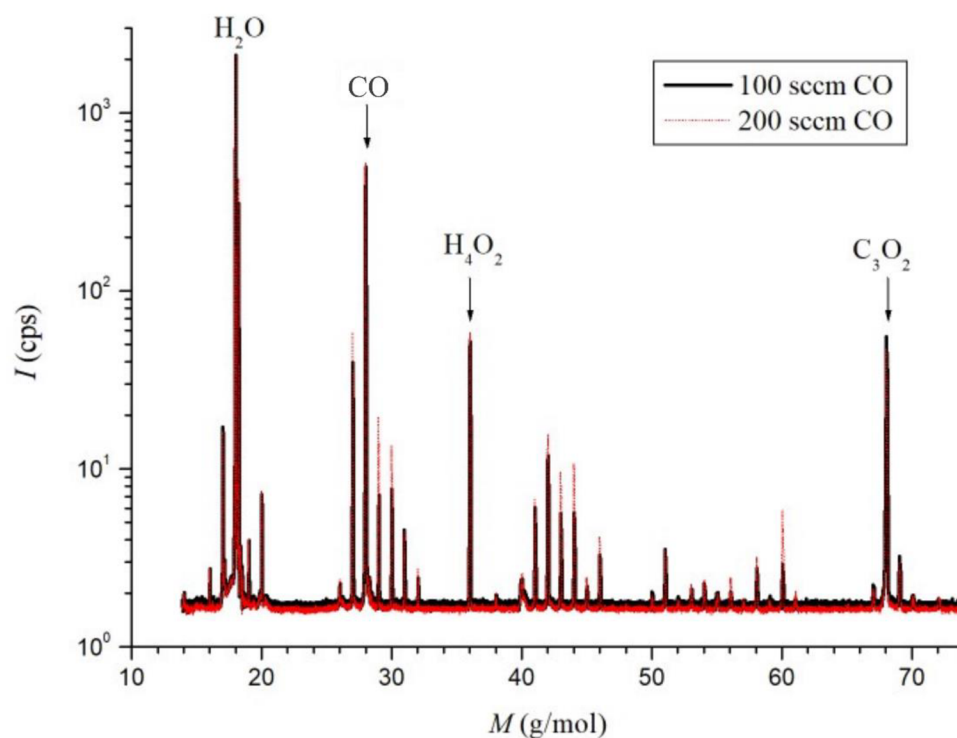
Do grafů (Obr. 18 až Obr. 20) byla pro srovnání vynesena hmotnostní spektra pro větší a menší průtok CO, resp. dané příměsi. Z naměřených spekter je patrné, že reaktor vždy obsahoval malé množství nečistot. Při přidavku dusíku vznikalo pouze málo druhů sloučenin, které vždy obsahovaly i v reaktoru v malém množství přítomný vodík, vznikaly aminy a kyanidy. Při přidavku vodíku vznikalo víc druhů jednoduchých uhlovodíků, aldehydy a dusíkaté sloučeniny (především kyano sloučeniny).

Dále je patrné, že pro průtok 4 sccm u vodíku i dusíku, vznikalo více produktů a bylo přítomno méně volného oxidu uhelnatého a vznikalo méně suboxidu uhlíku.

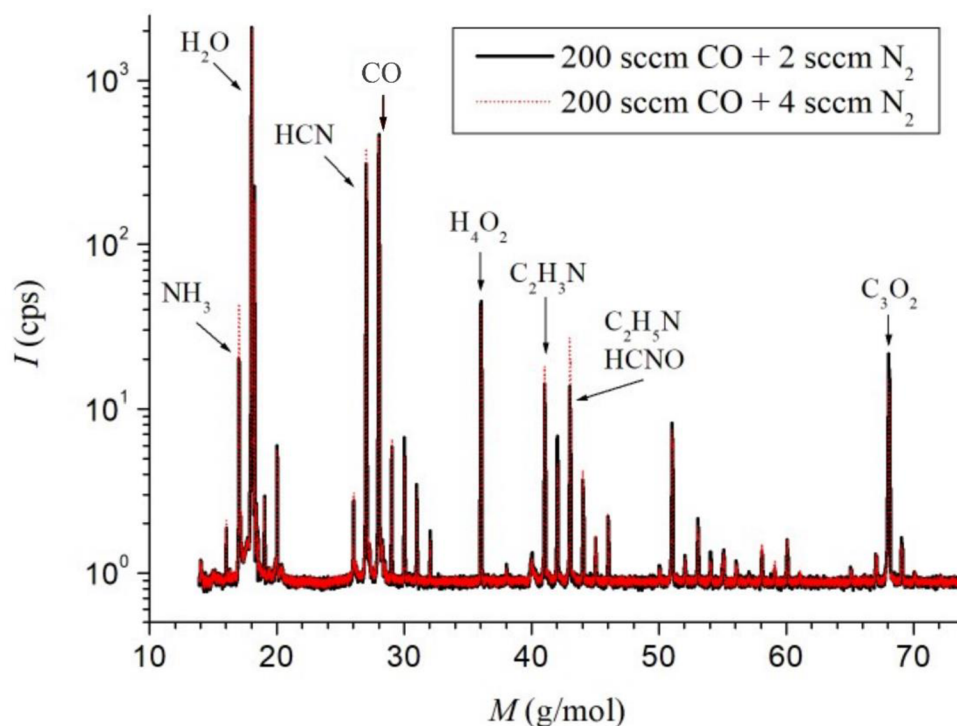
Tab. 7: Vznikající látky

Čistý CO		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
18	H ₂ O	voda
28	CO	oxid uhelnatý
36	H ₄ O ₂	dimer vody
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
Směs CO + N ₂		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík

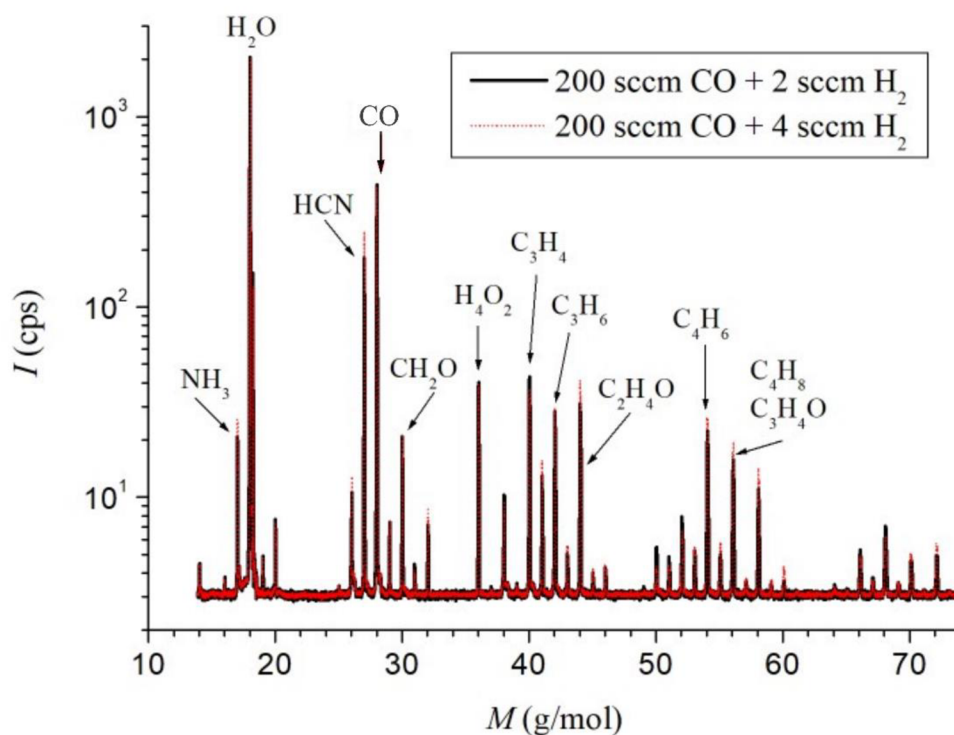
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
28	CO	oxid uhelnatý
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	C ₂ H ₃ N	acetonitril
43	C ₂ H ₅ N HCNO	ethylenimin, vinylamin kyselina isokyanatá, kys. kyanatá
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
Směs CO + H₂		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
30	CH ₂ O	formaldehyd
36	H ₄ O ₂	dimer vody
40	C ₃ H ₄	propyn, allen, cyklopropen
42	C ₃ H ₆	propen, cyklopropan
44	C ₂ H ₄ O	acetaldehyd, ethylenoxid
54	C ₄ H ₆	buta-1,3-dien, butyn
56	C ₄ H ₈ C ₃ H ₄ O	buten propenal



Obr. 18: Srovnání naměřených hmotnostních spekter pro průtok CO 100 ml/min a CO 200 ml/min



Obr. 19: Srovnání naměřených hmotnostních spekter pro průtok N_2 2 ml/min a 4 ml/min

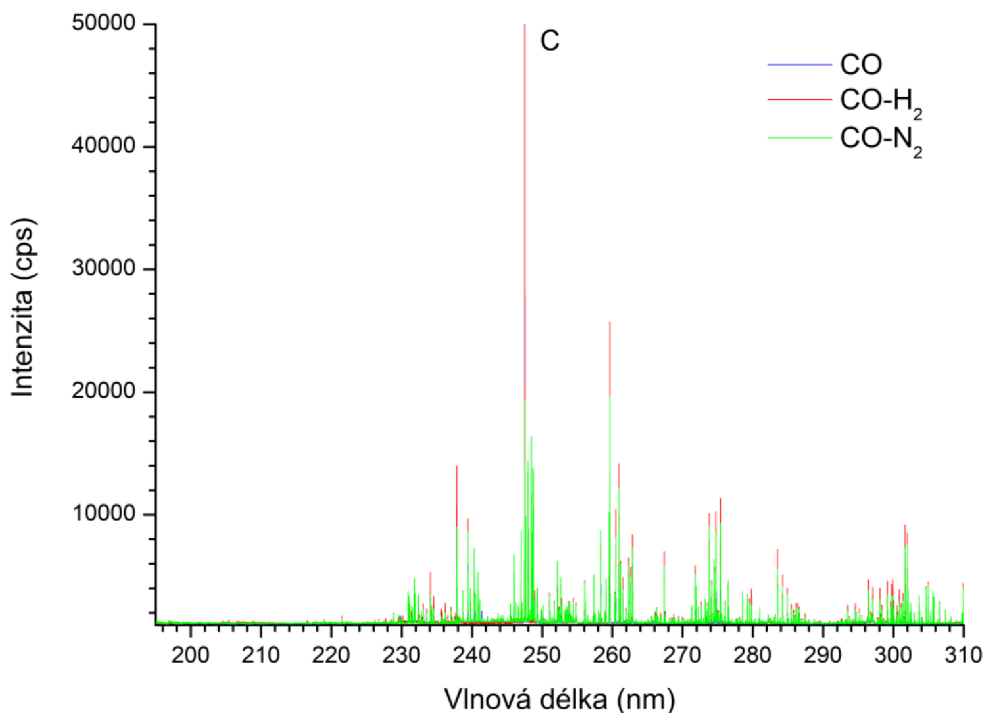


Obr. 20: Srovnání naměřených hmotnostních spekter pro průtok H_2 2 ml/min a 4 ml/min

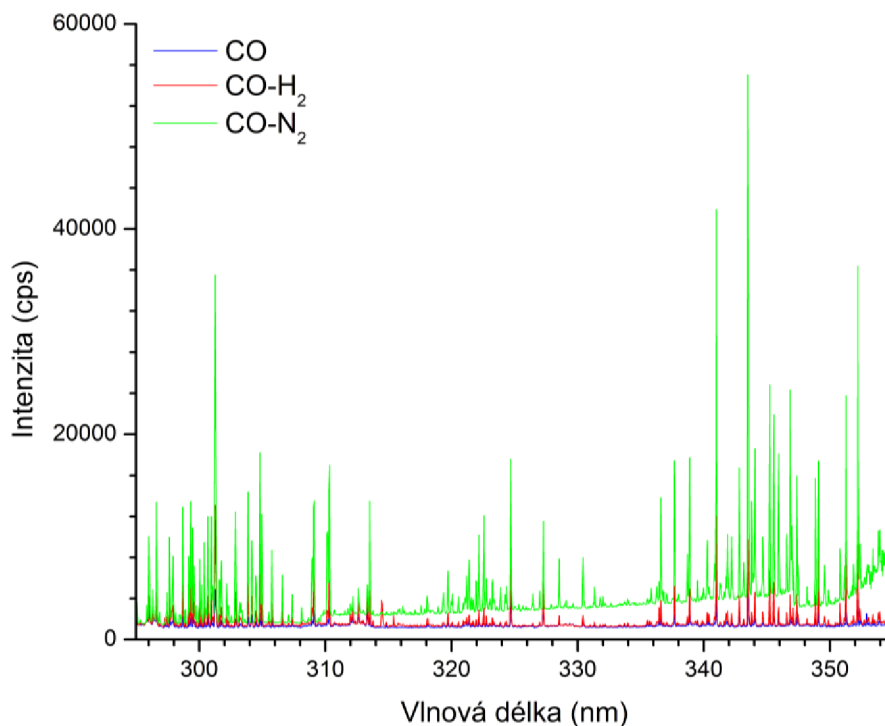
4.1.2 Optická emisní spektra

Pro všechna zkoumaná složení reakčních směsí byly identifikovány některé molekulové pásy a atomární píky. Naměřená spektra s přiřazením vznikajících látek byla vynesena pro všechna složení do grafů Obr. 21 až Obr. 30. Podařilo se určit píky náležející přechodům C_2 (Swanův systém molekuly C_2), radikálu CN (fialový systém CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$)), atomární čáry C, O

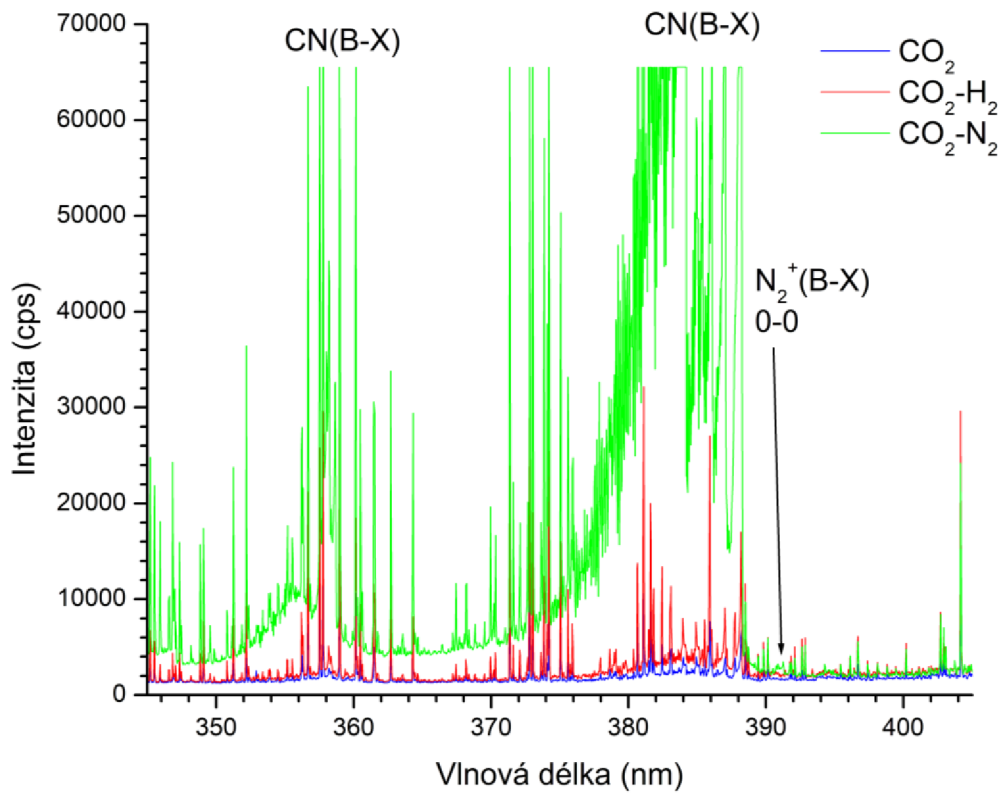
a H, také spektrální systém molekulového dusíku (první negativní systém molekulárního iontu N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$)). OH radikál přítomný nebyl. Spektra především v UV oblasti mimo jiné obsahovala velké množství atomárních čar, které se nezdařilo přesně určit. Pravděpodobné je, že se jedná o přechody neutrálního a jednou ionizovaného železa. To se mohlo odprašovat z elektrod vlivem použitého střídavého výboje, který chvilkově dosahuje velmi velké energie.



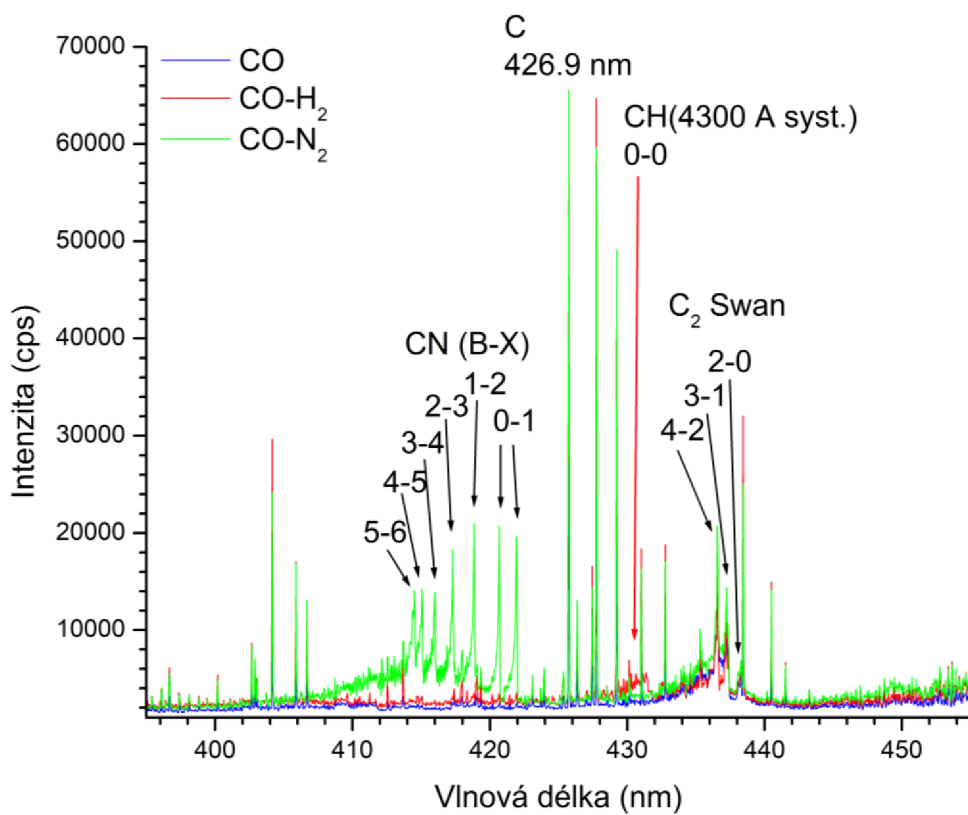
Obr. 21: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 200–300 nm



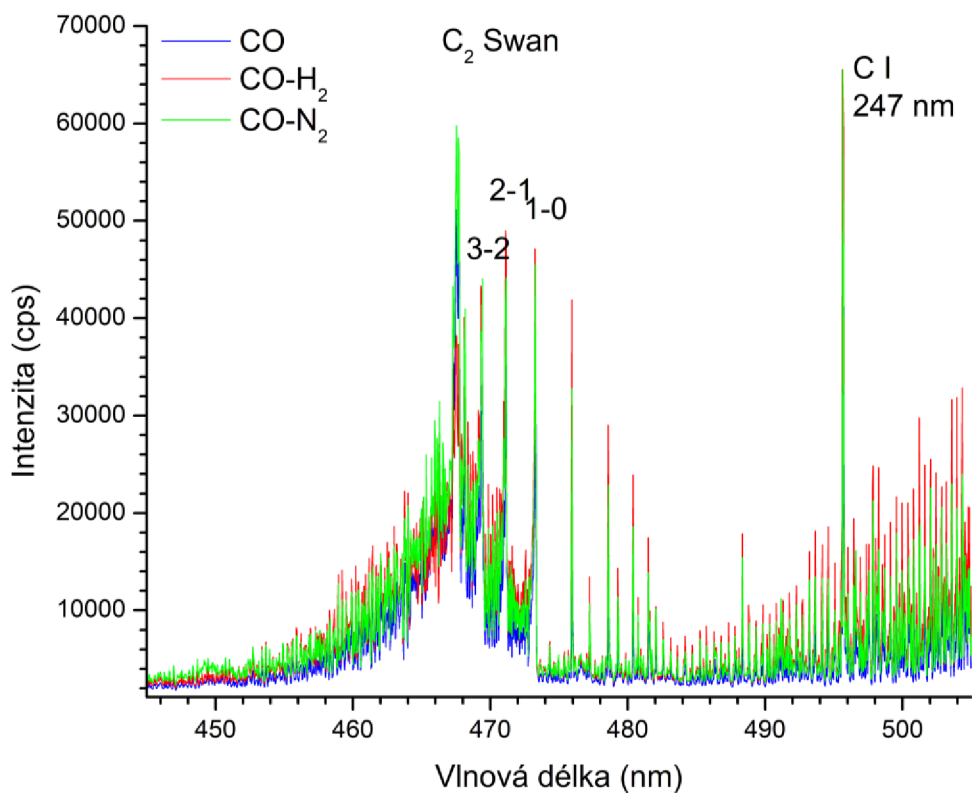
Obr. 22: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 300–350 nm



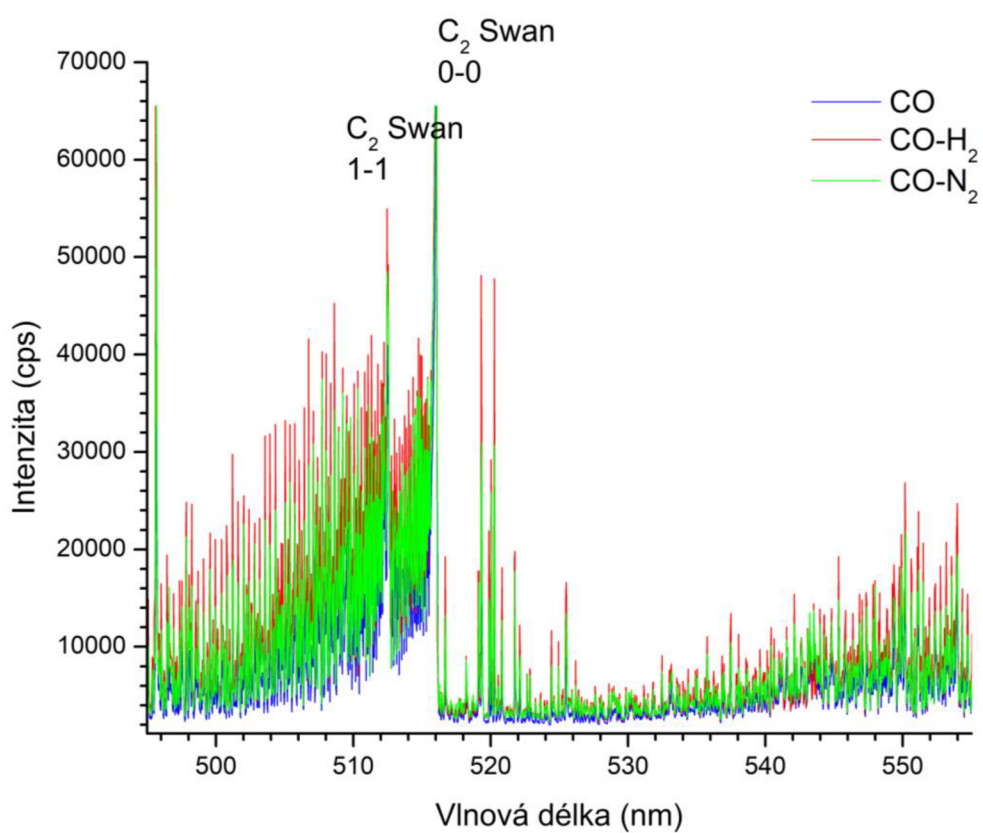
Obr. 23: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 350–400 nm



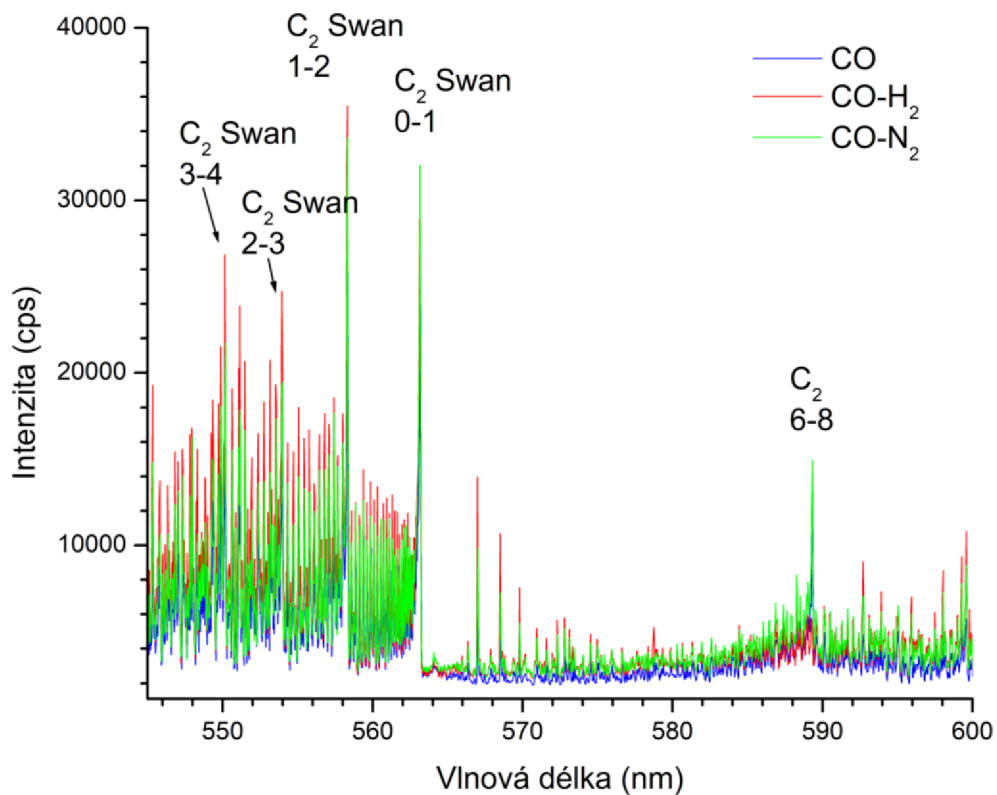
Obr. 24: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 400–450 nm



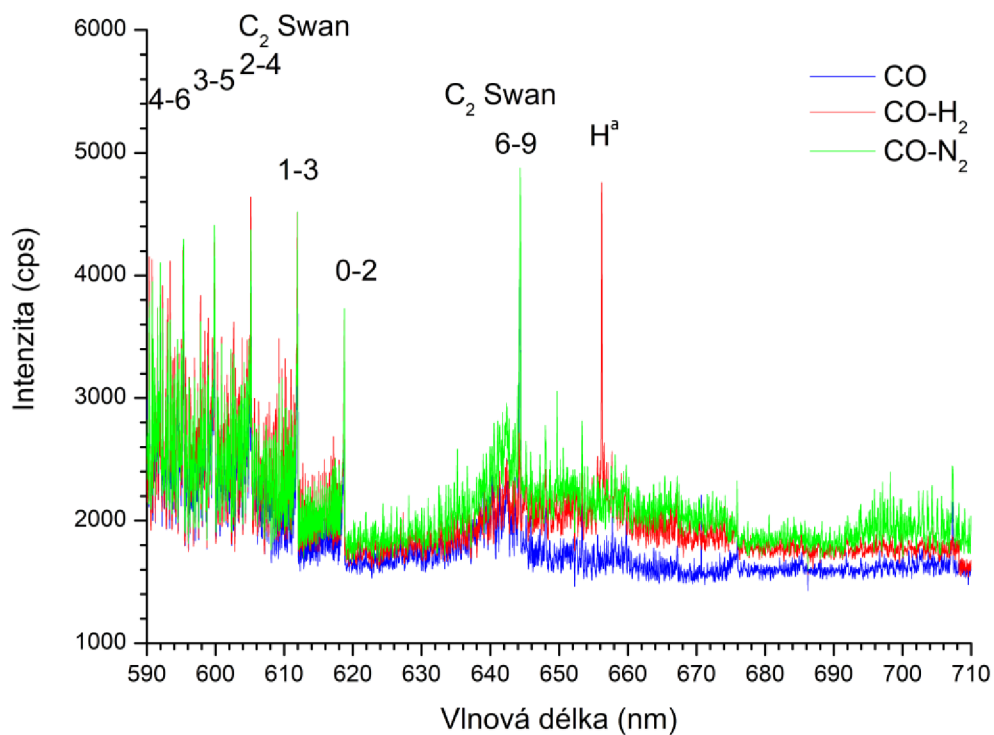
Obr. 25: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 450–500 nm



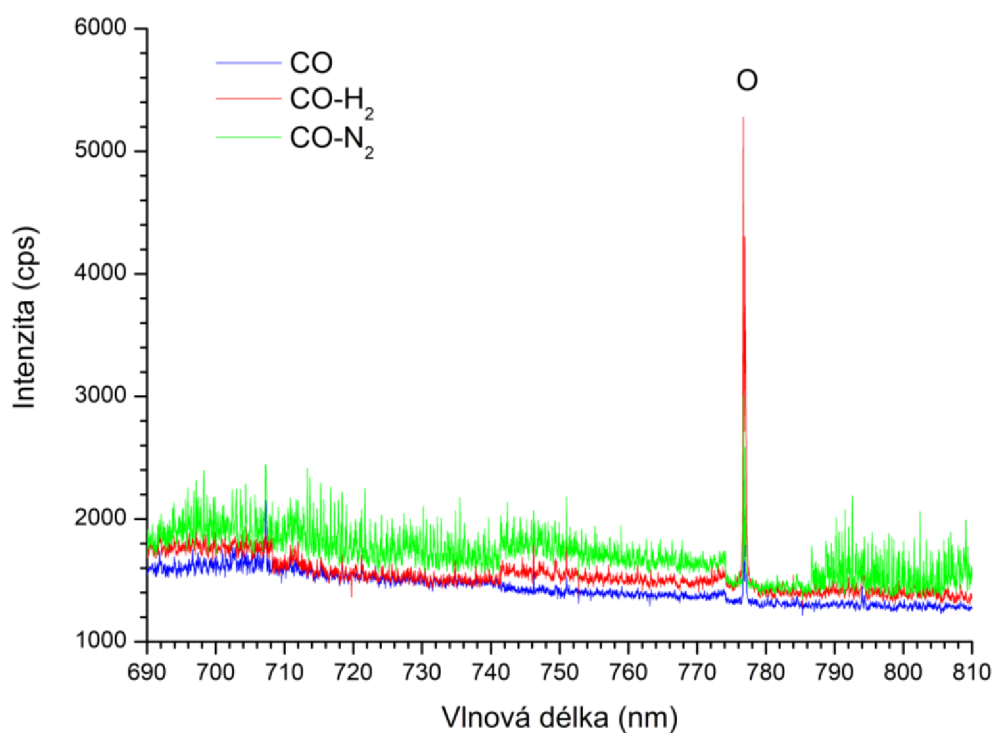
Obr. 26: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 500–550 nm



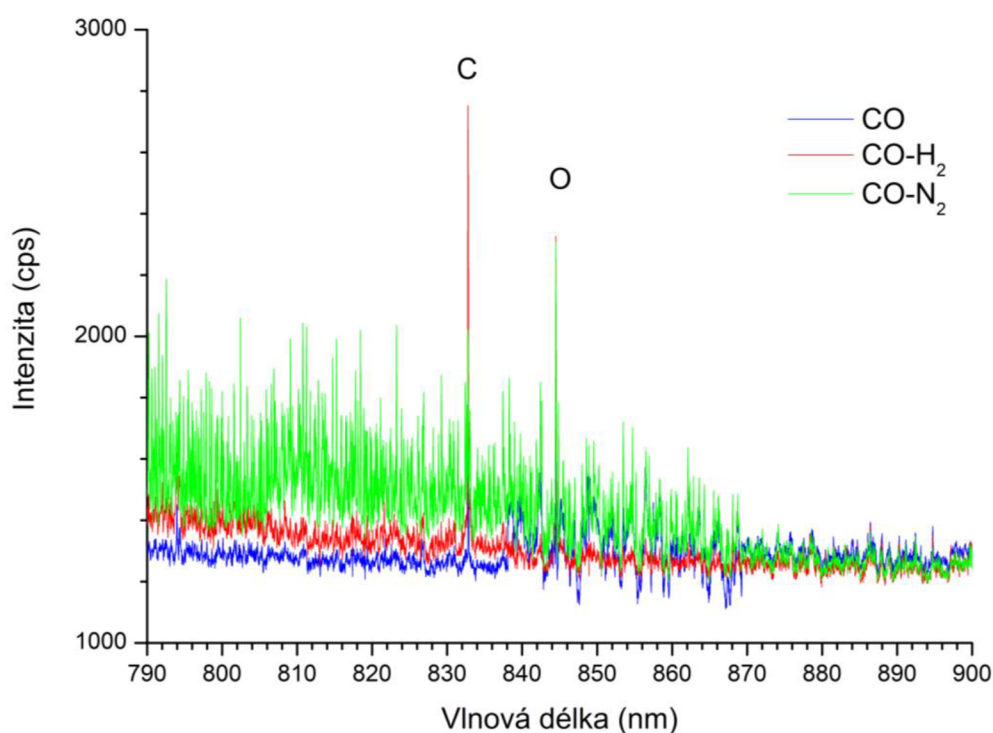
Obr. 27: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 550–600 nm



Obr. 28: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 600–700 nm



Obr. 29: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 700–800 nm



Obr. 30: Ukázka optických emisních spekter v oblasti vlnových délek 800–900 nm

Pro všechna složení reakčních směsí byla stanovena intenzita optické emise atomárních píků nebo molekulových pásů vybraných látek, jako integrál pod křivkou (viz Tab. 8).

Bylo zjištěno, že směsi skládající se z čistého CO obsahovaly nejmenší množství CN radikálu, atomárního uhlíku i kyslíku a žádný atomární vodík.

Směsi obsahující jako příměs dusík měly největší množství, tzn. o řád více, CN radikálu, ten u ostatních směsí vznikal pouze díky obsahu malého množství nečistot v aparatuře.

U směsí s příměsí vodíku byl jako u jediných zjištěn atomární vodík v detekovatelném množství. Tyto směsi také obsahovaly násobně víc atomárního kyslíku i atomárního uhlíku.

Tab. 8: Intenzity optické emise vybraných látek v závislosti na složení reakční směsi

Spektrální systém:	Intenzita optické emise (cps) pro reakční směs:					
	100 sccm CO	200 sccm CO	200 sccm CO + 2 sccm N ₂	200 sccm CO + 4 sccm N ₂	200 sccm CO + 2 sccm H ₂	200 sccm CO + 4 sccm H ₂
C 247 nm	790	920	690	370	1900	1800
CN 4-5	490	400	5700	9500	1100	870
CN 3-4	430	320	5600	9200	480	530
CN 2-3	970	860	8200	14000	1900	1400
CN 1-2	580	420	8700	16000	2600	1900
CN 0-1	730	540	10000	18000	1000	960
C ₂ 1-2	18000	17000	22000	28000	24000	23000
C ₂ 0-1	25000	23000	27000	36000	28000	26000
C ₂ 6-8	11000	10000	11000	12000	3400	2200
C ₂ 0-2	1800	1700	1700	2000	2500	2000
H 656 nm	–	–	–	–	140	320
O 777 nm	250	220	260	290	890	1100
C 833.5 nm	52	49	59	65	150	150
O 844 nm	23	76	86	84	160	140

4.2 Druhé měření s vysokofrekvenčním zdrojem napětí

Při tomto měření byl šum vznikající v důsledku elektromagnetického pole generovaného vysokofrekvenčním zdrojem napětí výrazně redukován díky stínění, proto bylo možné identifikovat především v hmotnostních spektrech více látek, které byly přítomné v nižších koncentracích.

4.2.1 Hmotnostní spektra

Vyhodnocení spekter probíhalo v programu PTR-MS viewer 3, k posouzení pravděpodobnosti vzniku dané látky byla využívána data z databáze NIST, především o protonové afinitě, kdy byly vyloučeny látky s nižší hodnotou protonové afinity, než má voda (tj. 697 kJ/mol). Dále byla vyloučena většina nestabilních látek a radikálů, kromě imidogenu. Imidogen (radikál NH) je za běžných podmínek a atmosférického tlaku velmi nestabilní sloučenina, ve zředěných plynech za nízkého tlaku se však jeho doba života výrazně prodlužuje. Může vznikat buď elektrickým výbojem v plynné směsi obsahující amoniak, nebo tepelným či fotolytickým rozkladem buď azidů za vyloučení plynného dusíku nebo izokyanátů za současného vzniku oxidu uhelnatého [45, 46]. Ve vesmíru byl imidogen pozorován v řídkém mezihvězdném prostoru i v hustším prostředí v jádru naší galaxie [47].

Pro průměrná hmotnostní spektra, byly k vybraným píkům přiřazeny vznikající látky s odpovídající molekulovou hmotností viz Tab. 9. Některým molekulovým hmotnostem

odpovídalo větší množství sloučenin, ty není možné pouze pomocí MS přesně určit. K podrobnější analýze by bylo potřeba využití plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií.

Do grafů (Obr. 31 až Obr. 34) byla pro srovnání vynesena hmotnostní spektra pro větší a menší průtok CO, resp. dané příměsi. Vynesená optická spektra jsou uvedena bez odečtení pozadí. Z naměřených spekter je patrné, že měřicí aparatura vždy obsahovala malé množství nečistot. Hlavním zdrojem nečistot byly používané plyny, které měly potravinářskou čistotu. Dobře viditelná přítomnost nečistot je především u prvních dvou měření s čistým oxidem uhelnatým.

Při přidavku dusíku vznikalo pouze málo druhů sloučenin, které vždy obsahovaly i v reaktoru v malém množství přítomný vodík, vznikaly aminy, iminy a kyanidy.

Při přidavku vodíku vznikalo víc druhů sloučenin, mezi nimi byly jednoduché, cyklické i aromatické uhlovodíky, aldehydy a několik dalších složitějších kyslíkatých sloučenin. z přítomných nečistot vznikaly také dusíkaté sloučeniny (především kyano sloučeniny). Dále je patrné že pro průtok 4 sccm u vodíku i dusíku byly produkty ve větších koncentracích než pro průtok 2 sccm.

Po přidavku obou příměsí (vodíku i dusíku) vznikalo největší i nejrozmanitější množství produktů. Dále je patrné, že jednodušší sloučeniny jako amoniak nebo suboxid uhlíku byly spotřebovávány na syntézu složitějších látek.

Ve všech případech reakčních směsí vznikaly produkty, které byly do dnešní doby již pozorovány ve vesmíru, ať už v mezihvězdném prostoru nebo v atmosférách ostatních vesmírných těles. Část z nich je navíc podle výše zmíněných (viz Teoretická část) předpokladů považována za prebiotické prekurzory.

Tab. 9: Vznikající látky pro detekované molekulové hmotnosti

Čistý CO – průtok 100 sccm		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
29	CH ₂ NH	methanimin
30	CH ₂ O	formaldehyd
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	CH ₃ CN	acetonitril
43	C ₂ H ₅ N	ethylenimin, vinylamin
	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
44	C ₂ H ₄ O	acetaldehyd, ethylenoxid
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku

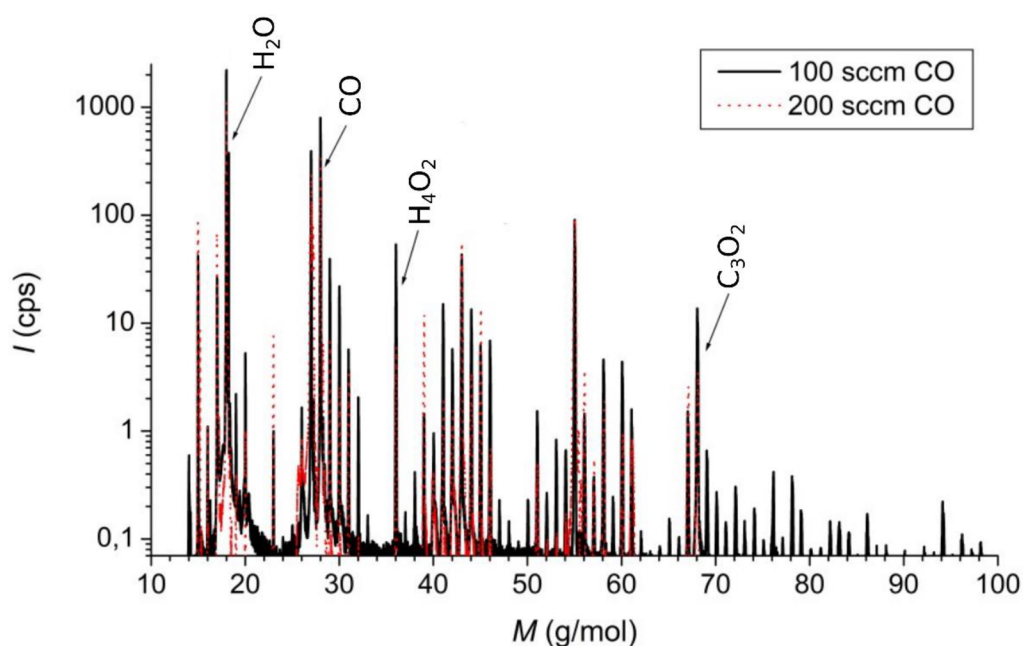
Čistý CO – průtok 200 sccm		
M (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
29	CH ₂ NH	methanimin
30	CH ₂ O	formaldehyd
31	CH ₃ NH ₂	methylamin
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	CH ₃ CN	acetonitril
43	C ₂ H ₅ N CHNO	ethylenimin, vinylamin kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
44	C ₂ H ₄ O	acetaldehyd, ethylenoxid
45	CH ₃ NO	formamide
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
67	C ₃ HNO	kyanoketen
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
Směs 200 sccm CO + 2 sccm N₂		
M (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	CH ₃ CN	acetonitril
43	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
Směs 200 sccm CO + 4 sccm N₂		
M (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
29	CH ₂ NH	methanimin
30	CH ₂ O	formaldehyd
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	CH ₃ CN	acetonitril

<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
43	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
44	CH ₄ N ₂	methyldiazene
51	C ₂ H ₃ NCN	propiolonitrile
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
Směs 200 sccm CO + 2 sccm H₂		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
26	C ₂ H ₂	acetylen
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
29	CH ₂ NH	methanimin
31	CH ₃ NH ₂	methylamin
32	CH ₃ OH	methanol
36	H ₄ O ₂	dimer vody
41	CH ₃ CN	acetonitril
43	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
58	C ₄ H ₁₀	butan
	C ₂ H ₂ O ₂	glyoxal
	C ₃ H ₆ O	aceton
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
	C ₅ H ₈	cyklopenten, isopren
68	C ₄ H ₄ O	furan
78	C ₆ H ₆	benzen
92	C ₃ H ₈ O ₃	glycerin
	C ₇ H ₈	toluen
	C ₅ O ₂	pentakarbondioxid
Směs 200 sccm CO + 4 sccm H₂		
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
26	C ₂ H ₂	acetylen
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
29	CH ₂ NH	methanimin
32	CH ₃ OH	methanol
36	H ₄ O ₂	dimer vody

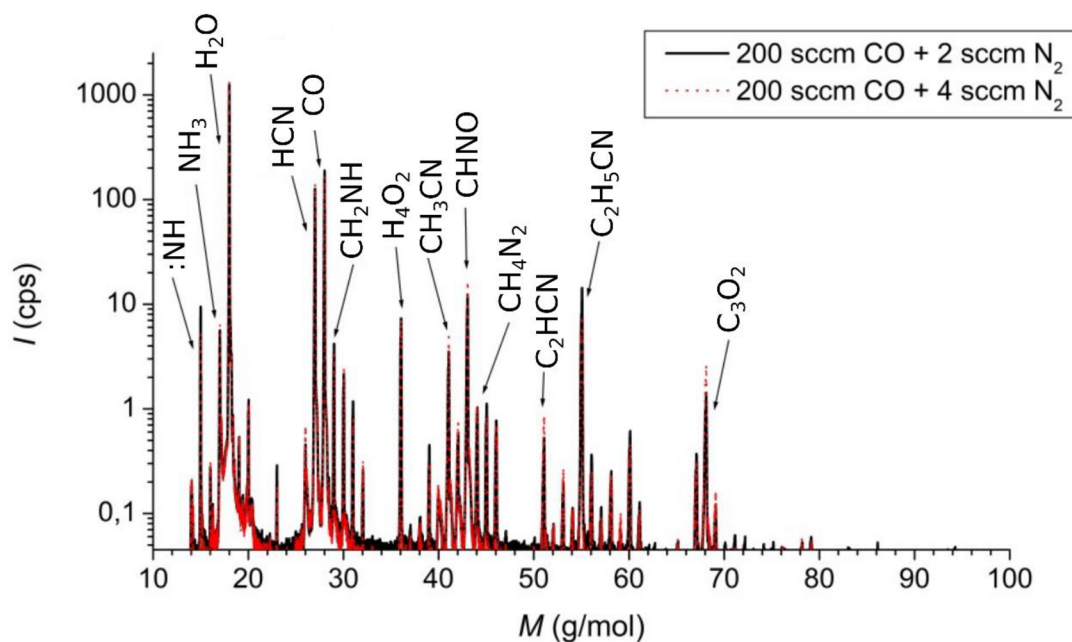
M (g/mol)	Vzorec	Název
41	CH ₃ CN	acetonitril
43	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
52	C ₄ H ₄	but-1-en-3-yn, cyklobutadien
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
58	C ₄ H ₁₀	butan
	C ₂ H ₂ O ₂	glyoxal
	C ₃ H ₆ O	aceton
68	C ₃ O ₂	suboxid uhlíku
	C ₅ H ₈	cyklopenten, isopren
	C ₄ H ₄ O	furan
72	C ₄ H ₈ O	butanon, tetrahydrofuran
76	C ₂ H ₄ O ₃	trioxolan. hydroxyoctová kyselina
	C ₆ H ₄	benzyl
	C ₃ H ₈ O ₂	propylenglykol
78	C ₆ H ₆	benzen
82	C ₅ H ₆ O	methylfuran
	C ₆ H ₁₀	cyklohexen, hexyn, 2,3-dimethylbut-1,3-dien
92	C ₃ H ₈ O ₃	glycerin
	C ₇ H ₈	toluen
	C ₅ O ₂	pentakarbondioxid
Směs CO + H₂ + N₂		
M (g/mol)	Vzorec	Název
15	NH	imidogen
17	NH ₃	amoniak
18	H ₂ O	voda
26	C ₂ H ₂	acetylen
27	HCN	kyanovodík
28	CO	oxid uhelnatý
	C ₂ H ₄	ethylen
29	CH ₂ NH	methanimin
30	CH ₂ O	formaldehyd
31	CH ₃ NH ₂	methylamin
32	CH ₃ OH	methanol
36	H ₄ O ₂	dimer vody
40	C ₃ H ₄	propyn, allen, cyklopropen
41	CH ₃ CN	acetonitril
42	C ₃ H ₆	propen, cyklopropan
	C ₂ H ₂ O	keten
43	C ₂ H ₅ N	ethylenimin, vinylamin
	CHNO	kyselina kyanatá, kyselina isokyanatá
44	CH ₄ N ₂	methyldiazene

M (g/mol)	Vzorec	Název
44	C ₂ H ₄ O	acetaldehyd, ethylenoxid
45	CH ₃ NO C ₂ H ₅ NH ₂	formamide ethylamin
46	C ₂ H ₆ O CH ₆ N ₂ HCOOH	ethanol, dimethylether methylhydrazin kyselina mravenčí
51	C ₂ H ₃ CN	propionitril
52	C ₄ H ₄	but-1-en-3-yn, cyklobutadien
53	C ₂ H ₃ CN	ethylenkyanid
54	C ₄ H ₆	buta-1,3-dien, butyn, cyklobuten
55	C ₂ H ₅ CN	ethylkyanid
56	C ₄ H ₈ C ₃ H ₄ O C ₂ H ₄ N ₂	buten propenal aminoacetonitril
58	C ₄ H ₁₀	butan
59	C ₃ H ₇ NH ₂ CH ₅ N ₃	propylamin guanidin
60	C ₂ H ₈ N ₂ C ₃ H ₇ OH CN ₂ H ₄ O CH ₃ COOH	ethylendiamin propanol močovina kyselina octová
61	C ₂ H ₇ NO CH ₃ NO ₂	ethanolamin nitromethan
67	C ₄ H ₅ N C ₃ HNO	pyrrol kyanoleten
68	C ₃ O ₂ C ₅ H ₈ C ₃ H ₄ N ₂ C ₄ H ₄ O	suboxid uhlíku cyklopenten, isopren imidazol furan
69	C ₄ H ₇ N C ₂ H ₃ N ₃ C ₃ H ₃ NO	propylkyanid 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol oxazol
70	C ₃ H ₆ N ₂ C ₄ H ₆ O	dimethylkyanamid, aminopropionitril butenal
72	C ₄ H ₈ O	butanon, tetrahydrofuran
76	C ₂ H ₄ O ₃ C ₆ H ₄ C ₃ H ₈ O ₂	trioxolan. hydroxyoctová kyselina benzyn propylenglykol
78	C ₆ H ₆ CH ₆ N ₂ O ₂	benzen amonná sůl kyseliny karbamové
79	C ₅ H ₅ N	pyridin

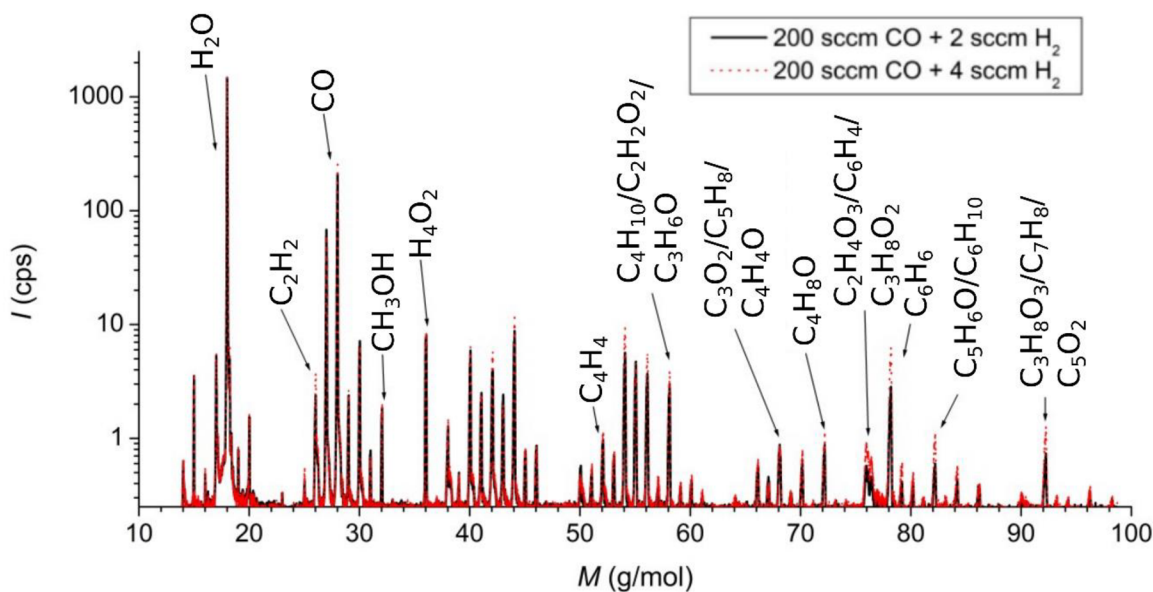
<i>M</i> (g/mol)	Vzorec	Název
82	C ₅ H ₆ O	methylfuran
	C ₄ H ₆ N ₂	methylimidazol
	C ₆ H ₁₀	cyklohexen, hexyn, 2,3-dimethylbut-1,3-dien
84	C ₅ H ₈ O	cyklopentanon, pentenal
	C ₄ H ₈ N ₂	dimethylaminoacetonitril
92	C ₃ H ₈ O ₃	glycerin
	C ₇ H ₈	toluen
	C ₅ O ₂	pentakarbondioxid



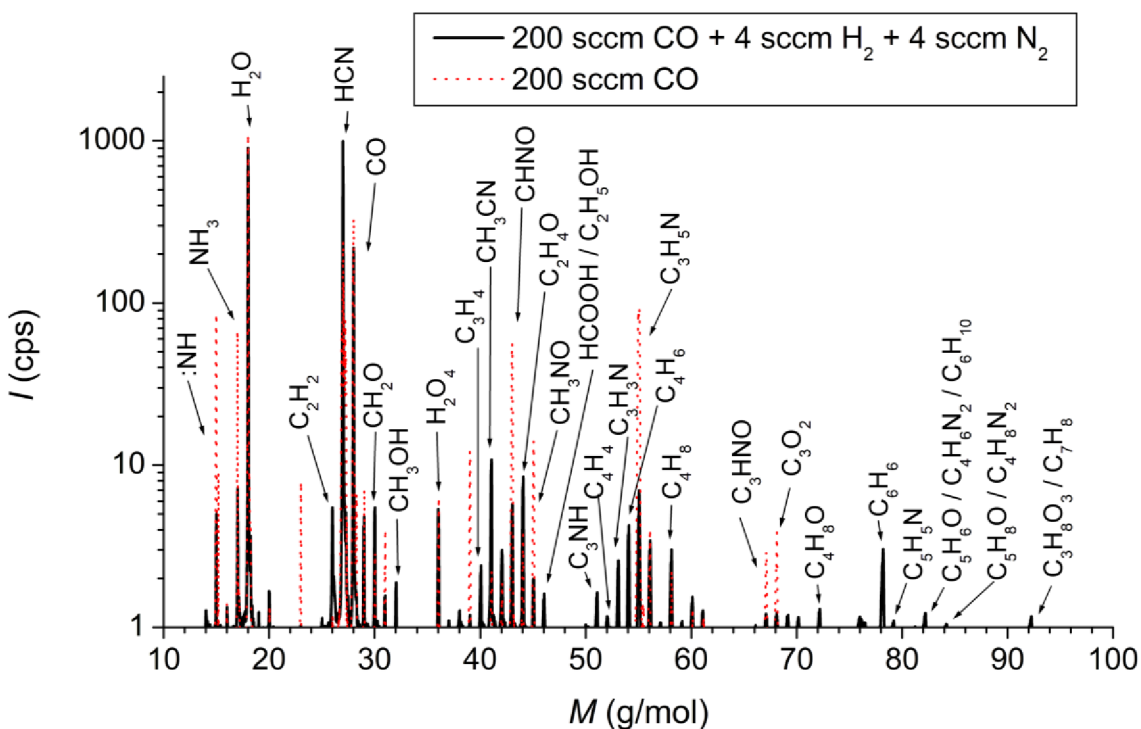
Obr. 31: Porovnání hmotnostních spekter produktů pro průtok CO 100 sccm a 200 sccm



Obr. 32: Porovnání hmotnostních spekter produktů pro reakční směs 200 sccm CO + 2 sccm N₂ (4 sccm N₂)



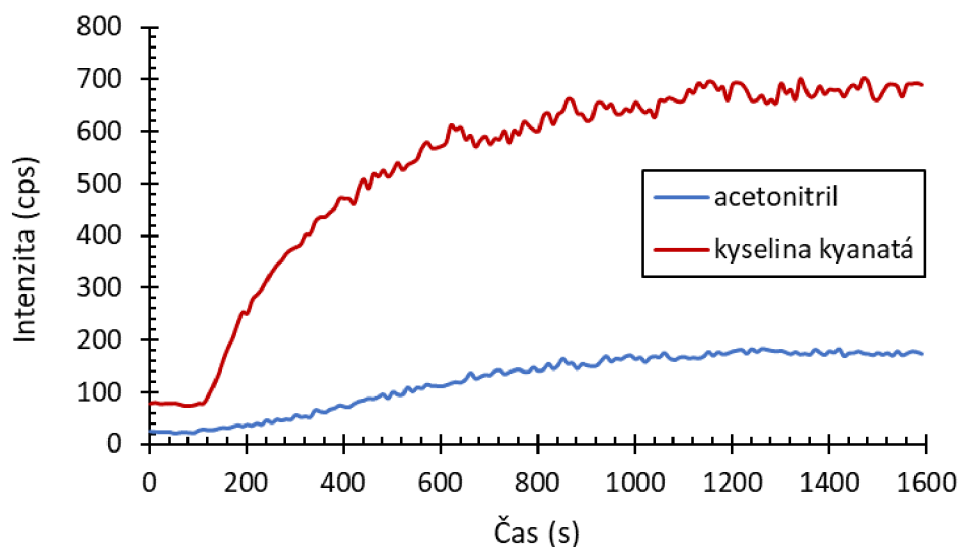
Obr. 33: Porovnání hmotnostních spekter produktů pro reakční směs 200 sccm CO + 2 sccm H₂ (4 sccm H₂)



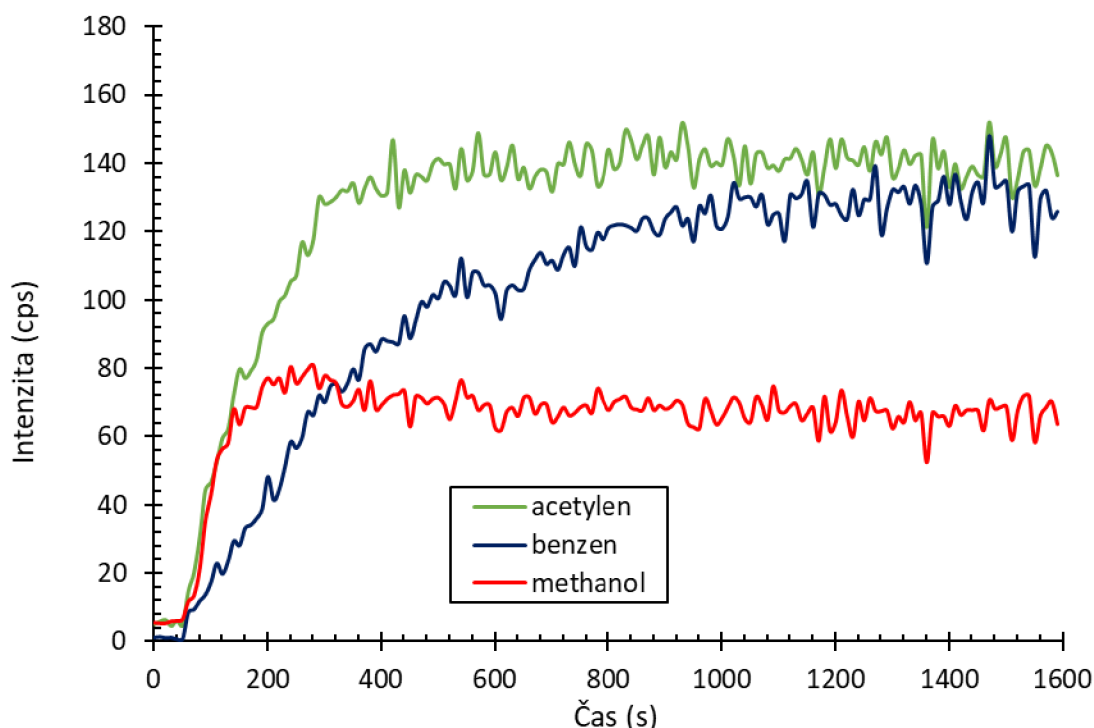
Obr. 34: Porovnání hmotnostních spekter produktů pro reakční směs 200 sccm CO (+ 4 sccm N₂+ 4 sccm H₂)

V grafu Obr. 35 je zachycen průběh tvorby acetonitrilu a kyseliny kyanaté pro příměs 4 sccm dusíku. Závislost byla vytvořena pro vyšší koncentraci příměsi, protože při ní byly koncentrace produktů vyšší. Výboj byl spuštěn v definované atmosféře v čase 80 s. Z dané závislosti je patrné, že obě sloučeniny byly detekovány až po přibližně čtyřiceti sekundách od zapálení výboje, přestože začaly vznikat dříve. Prodleva je způsobena vlivem omezené rychlosti proděni teflonovou hadičkou k hmotnostnímu spektrometru. V dalších experimentech by bylo možné dobu mezi vznikem a detekcí zkrátit použitím kapiláry namísto hadičky o větším průměru. Koncentrace acetonitrilu rostla přibližně lineárně celou dobu,

naproti tomu rychlost růstu koncentrace kyseliny kyanaté exponenciálně klesala, přičemž největší množství vzniklo během prvních 400 s. Pomalejší vznik acetonitrilu je pravděpodobně způsoben jeho tvorbou rozpadem a syntézou jednodušších meziproduktů, naproti tomu kyselina kyanatá se svojí jednoduchou strukturou může vznikat přímo z radikálů, vzniklých z přiváděné reakční směsi.



Obr. 35: Průběh tvorby vybraných produktů pro směs 200 sccm CO + 4 sccm N₂ v závislosti na čase

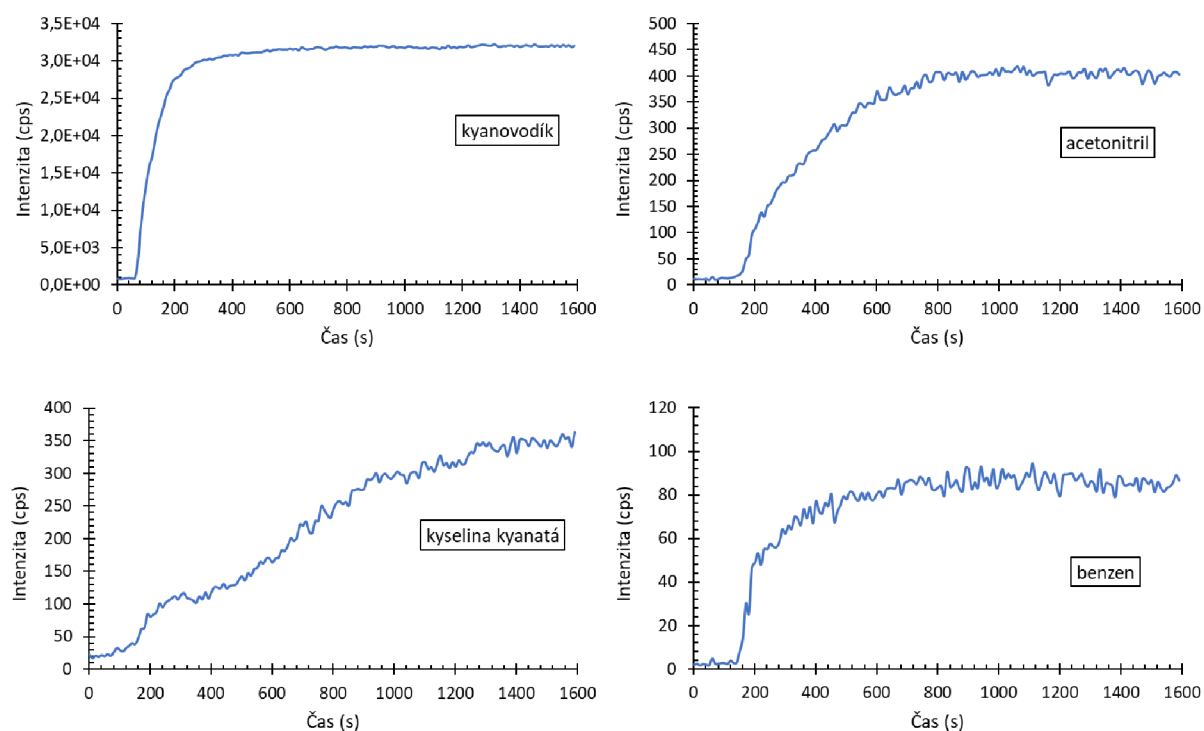


Obr. 36: Průběh tvorby vybraných produktů pro směs 200 sccm CO + 4 sccm H₂ v závislosti na čase

Na Obr. 36 jsou pro srovnání uvedeny průběhy vzniku acetyleny, methanolu a benzenu pro příměs 4 sccm vodíku. Z časových závislostí je patrné, že v dané případě vznikal nejrychleji a v největším množství acetylen, který pravděpodobně mohl vznikat přímo

z radikálů vytvořených výbojem v přiváděné reakční směsi. Naproti tomu methanol, který z počátku vznikal téměř stejnou rychlostí jako acetylen, dosáhl po 170 s od zapálení výboje své maximální koncentrace, která poté mírně klesla. To je možné vysvětlit spotřebováváním methanolu pro syntézu složitějších produktů. Ze závislosti koncentrace benzenu na čase je patrný jeho pomalejší rychlost vzniku oproti acetylenu nebo methanolu. To je pravděpodobně způsobené jeho složitější aromatickou strukturou, která vzniká z jednodušších vznikajících sloučenin.

V grafech na Obr. 37 jsou uvedeny vybrané časové průběhy vzniku produktů ve směsi obsahující jako příměs 4 sccm vodíku a 4 sccm dusíku. Z uvedených závislostí je patrné, že jednoduchý kyanovodík syntetizovaný přímo z radikálů vznikal rychle a ihned po zapálení výboje v čase 60 s. Naproti tomu složitější benzen začal vznikat až 130 s po zapnutí výboje. Kyselina kyanatá vznikala lineárně ihned po zapálení výboje, rozdíl v rychlosti jejího vzniku na rozdíl od směsi obsahující jako přidávanou příměs pouze dusík (viz Obr. 35), je pravděpodobně možné vysvětlit převažujícím využitím radikálů na tvorbu kyanovodíku.



Obr. 37: Průběh tvorby vybraných produktů pro směs 200 ccm CO + 4 sccm N₂ + 4 sccm H₂ v závislosti na čase

4.2.2 Optická emisní spektra

V naměřených optických emisních spektrech byl stanoven, stejně jako v předchozím měření (viz kapitoly 3.2 a 4.1.2), Swanův systém molekuly C₂, fialový systém radikálu CN, atomární čáry C, O a H a první negativní systém molekulárního iontu N₂⁺

Pro reakční směs obsahující jako příměs vodík i dusík zároveň byla stanovena intenzita optické emise atomárních piků nebo molekulových pásů vybraných látek, jako integrál pod křivkou. V Tab. 10 jsou uvedeny vypočtené hodnoty intenzit a jejich porovnání s reakční směsí obsahující pouze oxid uhelnatý. Srovnání směsí obsahujících jako příměs pouze dusík,

resp. vodík viz kap. 4.1.2. Je patrné, že absolutní hodnoty intenzit emise se liší od hodnot stanovených při předchozím měření (viz Tab. 8). To je způsobeno změnou optického nastavení snímání vlivem přestavby za účelem zlepšení stínění.

Tab. 10: Intenzity optické emise vybraných látek v závislosti na složení reakční směsi

Spektrální systém:	Intenzita optické emise (cps) pro reakční směs:		
	100 sccm CO	200 sccm CO	200 sccm CO + 4 sccm N ₂ + 4 sccm H ₂
C 247 nm	310	300	920
CN 4-5	15	14	2400
CN 3-4	29	42	6200
CN 2-3	39	40	6500
CN 1-2	27	24	9300
CN 0-1	61	58	7300
C ₂ 0-1	270	250	450
C ₂ 6-8	730	450	730
C ₂ 0-2	390	380	240
H 656 nm	–	–	25
O 777 nm	32	25	49
C 833.5 nm	12	8	13
O 844 nm	12	8	9

Ze stanovených hodnot v Tab. 10 je patrné, že intenzita emise odpovídající CN radikálu byla o dva řády vyšší v případě směsi obsahující vodík a dusík. Naopak atomárního uhlíku i C₂ obsahovala tato směs srovnatelné množství s výbojem v čistém CO. Množství atomárního kyslíku bylo mírně menší u čistého CO. Dále bylo zjištěno, že směs s příměsemi obsahovala atomární vodík. Velmi reaktivní CN radikály a atomární vodík a kyslík umožňují u této směsi vznik velkého množství rozmanitých druhů organických sloučenin, jak již bylo výše zmíněno u měření pomocí hmotnostní spektrometrie viz kap. 4.2.1.

5 ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo proměření optických emisních a hmotnostních spekter a vyhodnocení složení látek vznikajících chemickými procesy iniciovanými plazmatem v závislosti na složení reakční směsi. Hlavní část reakčních směsí tvořil oxid uhelnatý. Nejprve byly v teoretické části uvedeny vlastnosti základních druhů výbojů, které vznikají v plynech obecně a jejich výskyt v planetárních atmosférách. Poté byly charakterizovány možné měřicí metody vlastností plazmatu a dále popsány experimentální přístupy zkoumání modelových atmosfér. V úvodu experimentální části je uvedena základní charakteristika a příprava měření. Dále jsou v experimentální části popsány metody měření, jejich vyhodnocení a ve čtvrté části prezentované výsledky jednotlivých používaných metod.

Na základě výsledků měření s využitím stejnosměrného výboje lze usuzovat na to, že při použití oxidu uhelnatého jako hlavní složky reakční směsi nelze stejnosměrný zdroj napětí v současném uspořádání k měření použít. Ve výboji dochází k redukci uhlíku, který se usazuje na elektrodách ve formě povlaku, z něhož následně vyrostě vlákno propojující elektrody, čímž výboj zaniká. Je možné, že k rychlejší tvorbě vlákna přispíval materiál elektrod, kdy železo má katalytické vlastnosti pro tuto reakci. Příští měření by se mohla věnovat experimentu s využitím jiného kovového materiálu elektrod nebo za zvýšené teploty, která je termodynamicky nevýhodná pro redukci uhlíku z oxidu uhelnatého [47].

Při použití vysokofrekvenčního zdroje a po úpravě měřicí aparatury zlepšující stínění elektromagnetického záření bylo pomocí hmotnostní spektrometrie stanoveno, že největší množství organických látek vznikalo při použití zároveň vodíku i dusíku jako příměsí. Byly detekovány především jednoduché i aromatické uhlovodíky, amidy, aminy, kyanidy a některé alkoholy a ketony. Mezi stanovenými látkami byly pozorovány sloučeniny již dříve objevené ve vesmíru i sloučeniny považované za prebiotické prekurzory jako formaldehyd, acetonitril nebo kyanovodík. Některé těžší látky nebylo možné pouze PTR hmotnostní spektrometrií stanovit přesně – dané molekulové hmotnosti odpovídalo více sloučenin. Další výzkum by mohl spočívat ve využití dalších analytických metod jako plynová chromatografie (GC-MS) nebo infračervená spektroskopie (FTIR), které by umožnily přesné určení vznikajících látek.

Pomocí optické emisní spektroskopie byla potvrzena přítomnost molekuly C_2 , radikálu CN, atomárního C, O a H a molekulárního iontu N_2^+ v plazmatu. Tyto nestabilní částice se zasloužily o vznik sloučenin, které byly pozorovány hmotnostní spektrometrií. Následující výzkum lze zaměřit na opakování měření s postupným přidáváním každé příměsí samostatně a s více různými koncentracemi. Větší množství přesně definovaných složení by mělo umožnit bližší pochopení probíhajících chemických dějů.

Zároveň je z teoretické části patrné, že by se bylo možné dále věnovat také použití jiného druhu výboje. Například použití dielektrického bariérového výboje, by mohlo omezit tvorbu uhlíkových vláken, které komplikují měření. Následující práce si také může klást za cíl detailnější prohledání literatury s možností podrobněji definovat jaké další sloučeniny se našly ve vesmíru a jiné podmínky planetárních atmosfér včetně jejich složení, tlaku i teploty, které by při dalším měření mohly být výrazně odlišné od již použitých.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy*. Prvé. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [2] BOGAERTS, Annemie a Renaat GIJBELS. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 1998, **53**(1), 1-42 [cit. 2023-04-14]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(97)00122-5
- [3] PANDIYARAJ, Krishnasamy Navaneetha, Vengatasamy SELVARAJAN, Rajendrasing R. DESHMUKH, Paramasivam YOGANAND, Suresh BALASUBRAMANIAN a Sundaram MARUTHAMUTHU. Low Pressure DC Glow Discharge Air Plasma Surface Treatment of Polyethylene (PE) Film for Improvement of Adhesive Properties. *Plasma Science and Technology* [online]. 2013, **15**(1), 56-63 [cit. 2023-04-14]. ISSN 1009-0630. Dostupné z: doi:10.1088/1009-0630/15/1/10
- [4] SCHULZ, Ulrike, Peter MUNZERT a Norbert KAISER. Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2001, **142-144**, 507-511 [cit. 2023-04-14]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/S0257-8972(01)01202-6
- [5] VIRJI, M.A. a A.B. STEFANIAK. A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures. *Comprehensive Materials Processing* [online]. Elsevier, 2014, 2014, 103-125 [cit. 2023-04-14]. ISBN 9780080965338. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.00811-6
- [6] Chapter 2 - Synthesis of nanomaterials using top-down methods. In: *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy Book* [online]. Second edition. Elsevier Science, 2022, s. 37-60 [cit. 2023-04-14]. ISBN 978-0-323-99877-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323998772000072>
- [7] Dielectric barrier discharge (DBD). In: *Institute of Interfacial Process Engineering and Plasma Technology* [online]. Stuttgart: University of Stuttgart [cit. 2023-04-14]. Dostupné z: <https://www.igvp.uni-stuttgart.de/en/research/plasma-technology/sources/barrier/>
- [8] GUERRA-GARCIA, C., N. C. NGUYEN, T. MOURATIDIS a M. MARTINEZ-SANCHEZ. Corona Discharge in Wind for Electrically Isolated Electrodes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* [online]. 2020, **125**(16), 1-14 [cit. 2023-04-14]. ISSN 2169-897X. Dostupné z: doi:10.1029/2020JD032908
- [9] Jak vzniká blesk aneb energie, o které nevíme vše. In: *Elektrina.cz* [online]. c 2014 – 2023 [cit. 2023-04-14]. Dostupné z: <https://www.elektrina.cz/jak-vznika-blesk>
- [10] What Causes Eerie Volcanic Lightning?. In: *Live Science* [online]. New York: Future US, April 18, 2016 [cit. 2023-04-14]. Dostupné z: https://www.livescience.com/54443-how-volcanic-lightning-works.html?cmpid=NL_OAP_weekly_2016-04-19
- [11] KULHÁNEK, Petr. Skřeti a jiná havěť. *Aldebaran bulletin* [online]. 2015, 18.12. 2015, **13**(44) [cit. 2023-04-14]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2015_44_skr.php

- [12] WILLIAMS, Earle R. Sprites, Elves, and Glow Discharge Tubes. *Physics Today* [online]. 2001, **54**(11), 41-47 [cit. 2023-04-14]. ISSN 0031-9228. Dostupné z: doi:10.1063/1.1428435
- [13] Jak vzniká polární záře?. In: *Meteopress* [online]. Praha, c2023, 5. 12. 2018 [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.meteopress.cz/vysvetleni/jak-vznika-polarni-zare/>
- [14] Druhy blesků. In: *Aldebaran* [online]. Praha: Aldebaran Group for Astrophysics [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/zvuky/blyskani/docs/08.html>
- [15] Volcanically active bodies in the Solar System. In: WILSON, Lionel. *Fundamentals of physical volcanology*. Malden: Blackwell Pub., 2008, s. 191. ISBN 978-0-63205443-5.
- [16] LOPES, R. M. C., R. L. KIRK, K. L. MITCHELL, et al. Cryovolcanism on Titan: New results from Cassini RADAR and VIMS. *Journal of Geophysical Research: Planets* [online]. 2013, **118**(3), 416-435 [cit. 2023-04-15]. ISSN 21699097. Dostupné z: doi:10.1002/jgre.20062
- [17] Triton's Volcanic Plumes. In: *Jet Propulsion Laboratory* [online]. California: California Institute of Technology [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.jpl.nasa.gov/images/pia14449-tritons-volcanic-plumes>
- [18] FAGENTS, Sarah A. Considerations for effusive cryovolcanism on Europa: The post-Galileo perspective. *Journal of Geophysical Research: Planets* [online]. 2003, **108**(E12) [cit. 2023-04-15]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/2003JE002128
- [19] Hubble Captures Vivid Auroras in Jupiter's Atmosphere. In: *NASA* [online]. Washington: National Aeronautics and Space Administration, Jun 30, 2016 [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/hubble-captures-vivid-auroras-in-jupiter-s-atmosphere>
- [20] KONATHAM, Samuel, Javier MARTIN-TORRES a Maria-Paz ZORZANO. Atmospheric composition of exoplanets based on the thermal escape of gases and implications for habitability. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2020, **476**(2241), 1-21 [cit. 2023-02-27]. ISSN 1364-5021. Dostupné z: doi:10.1098/rspa.2020.0148
- [21] Exoplanet Catalog. *Exoplanet.eu* [online]. Paris, c 1995-2018 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <http://exoplanet.eu/catalog/>
- [22] Titan. In: *Solar System Exploration* [online]. Washington: NASA's Jet Propulsion Laboratory, c2023, February 4, 2021 [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/in-depth/>
- [23] Vznik života na Zemi. In: *Biomach* [online]. [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.biomach.cz/obecn%C3%A1-biologie/vznik-%C5%BEivota-na-zemi>
- [24] MILLER, Stanley L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*. 1953, **117**(3046), 528-529. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.117.3046.528
- [25] The Miller-Urey experiment. In: *National Center for Science Education* [online]. Oakland [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: https://ncse.ngo/files/pub/creationism/icons/gishlick_icons1.pdf

- [26] GUELIN, Michel a Jose CERNICARO. Organic Molecules in Interstellar Space: Latest advances. *Astrophysics of Galaxies* [online]. Cornell University, 2022, 16 Jan 2022 [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: doi:10.48550/arXiv.2201.06106v1
- [27] SCHLESINGER, Gordon a Stanley L. MILLER. Prebiotic synthesis in atmospheres containing CH₄, CO, and CO₂. *Journal of Molecular Evolution* [online]. 1983, **19**(5), 376-382 [cit. 2023-01-13]. ISSN 0022-2844. Dostupné z: doi:10.1007/BF02101642
- [28] MIYAKAWA, Shin, Hiroto YAMANASHI, Kensei KOBAYASHI, H. James CLEAVES a Stanley L. MILLER. Prebiotic synthesis from CO atmospheres: Implications for the origins of life. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2002, **99**(23), 14628-14631 [cit. 2023-01-13]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.192568299
- [29] BADA, Jeffrey L. New insights into prebiotic chemistry from Stanley Miller's spark discharge experiments. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **42**(5), 2186-2196 [cit. 2023-04-16]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/c3cs35433d
- [30] PELIKÁN, Peter, Lubomír LAPČÍK, Oldřich ZMEŠKAL a František KRČMA. *Fyzikální chemie: Struktura hmoty*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1583-5.
- [31] KUZMANOVIC, Miroslav, Dragan RANKOVIC, Milan TRTICA, Jovan CIGANOVIC, Jelena PETROVIC a Jelena SAVOVIC. Optical emission of graphite plasma generated in ambient air using low-irradiance carbon dioxide laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2019, **157**, 37-46 [cit. 2023-04-22]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2019.05.006
- [32] DINESCU, G, E ALDEA, M.L DE GIORGI, A LUCHES, A PERRONE a A ZOCCO. Optical emission spectroscopy of molecular species in plasma induced by laser ablation of carbon in nitrogen. *Applied Surface Science* [online]. 1998, **127-129**, 697-702 [cit. 2023-04-16]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(97)00728-9
- [33] ILİK, Erkan, Çağrı DURMUŞ a Tamer AKAN. Optical Investigations of N₂ Atmospheric Pressure Plasma Jets. *Adiyaman University Journal of Science* [online]. 2020, **10**(1), 326-338 [cit. 2023-04-16]. ISSN 2147-1630. Dostupné z: doi:10.37094/adyujsci.701884
- [34] MASS SPECTROMETRIC MEASUREMENTS OF GAS RELEASE DUE TO PLASMA WALL INTERACTIONS IN THE DITE TOKAMAK. In: *Proceedings of the International Symposium on Plasma Wall Interaction, Jülich (FRG) 18-22 October 1976*. Amsterdam: Elsevier Ltd., 1977, s. 457-464. ISBN 978-0-08-021989-9. ISSN 0080219896. Dostupné z: doi:10.1016/C2013-0-02917-9
- [35] BOOTS, Agnes W, Joep J B N VAN BERKEL, Jan W DALLINGA, Agnieszka SMOLINSKA, Emile F WOUTERS a Frederik J VAN SCHOOTEN. The versatile use of exhaled volatile organic compounds in human health and disease. *Journal of Breath Research* [online]. 2012, **6**(2), 1-21 [cit. 2023-04-16]. ISSN 1752-7155. Dostupné z: doi:10.1088/1752-7155/6/2/027108
- [36] PTR-MS: Benefits of Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry. In: *Ionicon* [online]. Innsbruck: Ionicon, c2023 [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: <https://www.ionicon.com/technologies/details/ptr-ms>

- [37] HE, Chao, Sarah M. HÖRST, Nikole K. LEWIS, et al. Gas Phase Chemistry of Cool Exoplanet Atmospheres: Insight from Laboratory Simulations. *ACS Earth and Space Chemistry* [online]. 2019, **3**(1), 39-50 [cit. 2023-04-16]. ISSN 2472-3452. Dostupné z: doi:10.1021/acsearthspacechem.8b00133
- [38] TOROKOVA, L., J. WATSON, F. KRCMA, V. MAZANKOVA, N. J. MASON, G. HORVATH a S. MATEJCIK. Gas Chromatography Analysis of Discharge Products in N₂-CH₄ Gas Mixture at Atmospheric Pressure: Study of Mimic Titan's Atmosphere. *Contributions to Plasma Physics* [online]. 2015, **55**(6), 470-480 [cit. 2023-01-13]. ISSN 08631042. Dostupné z: doi:10.1002/ctpp.201400052
- [39] TOROKOVA, Lucie, Vera MAZANKOVA, Frantisek KRCMA, Nigel J. MASON, Stefan MATEJCIK, Nicolas GHERARDI, Ronny BRANDENBURG a Lars STOLLENWARK. Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. 2015, **71**(2), 20806-1-20806-5 [cit. 2023-01-13]. ISSN 1286-0042. Dostupné z: doi:10.1051/epjap/2015150072
- [40] MAZANKOVA, V., L. TOROKOVA, F. KRCMA, N. J. MASON a S. MATEJCIK. The Influence of CO₂ Admixtures on the Product Composition in a Nitrogen-Methane Atmospheric Glow Discharge Used as a Prebiotic Atmosphere Mimic. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* [online]. 2016, **46**(4), 499-506 [cit. 2023-01-13]. ISSN 0169-6149. Dostupné z: doi:10.1007/s11084-016-9504-3
- [41] FLEURY, B., N. CARRASCO, T. GAUTIER, et al. Influence of CO on Titan atmospheric reactivity. *Icarus* [online]. 2014, **238**, 221-229 [cit. 2023-04-22]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2014.05.027
- [42] BERNARD, J.-M., P. COLL, A. COUSTENIS a F. RAULIN. Experimental simulation of Titan's atmosphere: Detection of ammonia and ethylene oxide. *Planetary and Space Science* [online]. 2003, **51**(14-15), 1003-1011 [cit. 2023-04-22]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2003.05.009
- [43] CHUDJÁK, Stanislav, Zdenka KOZÁKOVÁ a František KRČMA. Study of Chemical Processes Initiated by Electrical Discharge in Titan-Related Atmosphere at Laboratory Temperature and Pressure. *ACS Earth and Space Chemistry* [online]. 2021, **5**(3), 535-543 [cit. 2023-01-13]. ISSN 2472-3452. Dostupné z: doi:10.1021/acsearthspacechem.0c00308
- [44] MASS FLOW GAS CORRECTION FACTORS (SORTED BY CHEMICAL FORMULA). In: *Victoria Fittings and Valves: A Fluid Technology Company* [online]. Australia [cit. 2023-01-13]. Dostupné z: https://www.vfv.com.au/media/wysiwyg/Parker/analyzer-systems/Mass_Flow_Gas_Correction_Factors_-_PICO_Rev._C_By_Chemical_Formula_.pdf
- [45] CAMPBELL, Wesley C., Edem TSIKATA, Hsin-I LU, Laurens D. VAN BUUREN a John M. DOYLE. Magnetic Trapping and Zeeman Relaxation of NH ($X^3\Sigma^-$). *Physical Review Letters* [online]. 2007, **98**(21) [cit. 2023-04-07]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.98.213001

- [46] Nitrene. In: *Chemeurope* [online]. Berlin: Lumitos, 2023 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Nitrene.html>
- [47] IRVINE, William M. Imidogen. *Encyclopedia of Astrobiology* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, 2011, 807 [cit. 2023-04-07]. ISBN 978-3-642-11271-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-11274-4_1812
- [48] SUZUKI, Masaaki, MORI, Shinsuke, ed. Non-Catalytic, Low-Temperature Synthesis of Carbon Nanofibers by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. In: KUMAR, Ashok. *Nanofibers* [online]. InTech, 2010, 2010-02-01 [cit. 2023-04-25]. ISBN 978-953-7619-86-2. Dostupné z: doi:10.5772/8159

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Použité zkratky

AC	střídavý proud (napětí)
DC	stejnoseměrný proud (napětí)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC-MS	plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií
IČ	infračervená
MS	hmotnostní spektrometrie
OES	optická emisní spektroskopie
PTR-TOF	hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem protonu a detektorem doby letu
UV	ultrafialová
VIS	viditelná oblast

7.2 Použité symboly

E	energie
I	elektrický proud
I	intenzita signálu
λ	vlnová délka
m/z	hmotnost/náboj
M	molární hmotnost
p	tlak
Q	objemový průtok
t	čas
U	elektrické napětí