



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 ÚČINKU ELEKTRICKÉHO VÝBOJE NA ATMOSFÉRU SIMULUJÍCÍ PODMÍNKY NA MARSU

EFFECTS OF ELECTRICAL DISCHARGES ON THE MARS' ATMOSPHERE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Nikola Fojtíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1355/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: Nikola Fojtíková
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Studium účinku elektrického výboje na atmosféru simulující podmínky na Marsu

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných v plynech.
- Proveďte odbornou rešerši zaměřenou na studium atmosfér vesmírných těles.
- Identifikujte produkty vzniklé při generaci elektrického výboje v atmosféře CO₂.
- Prostudujte vliv experimentálních podmínek na vzniklé produkty.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Nikola Fojtíková

student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

Abstrakt

Cílem bakalářské práce bylo prostudovat účinky elektrického výboje na atmosféru simulující podmínky na Marsu. Tato bakalářská práce je zaměřena na simulaci atmosféry Marsu za atmosférického tlaku a běžné laboratorní teploty. Atmosféra Marsu se v minulosti více podobala Zemi. Mars je převážně složen z oxidu uhličitého, který tvoří více jak 90 % atmosféry Marsu. Ke studiu simulace atmosféry Marsu bylo využito doutnavého výboje generovaného v reaktoru za atmosférického tlaku při průtoku CO₂ (100 sccm) a výbojovém proudu 20, 30 a 40 mA. Část měření se zaměřila na studium vlivu přídavku vodíku při různých průtocích. Byl také sledován časový průběh měření s různými změnami podmínek během měření. Produkty vznikající v reaktoru byly analyzovány pomocí hmotnostního spektrometru s protonovou ionizací a s analyzátozem doby letu. Bylo detekováno množství alifatických uhlovodíků a jejich derivátů, zejména alkoholů, ale i cyklických sloučenin. Jako hlavní produkty objevující se ve všech experimentech s výraznou koncentrací byly identifikovány molekuly jako eten, etan, etanol, aceton, pentan, benzen a další.

Klíčová slova

plazma, elektrický výboj, doutnavý výboj, Mars, hmotnostní spektrometrie, PTR-TOF, CO₂

Abstract

The aim of this thesis was to study the effects of electric discharge on the atmosphere simulating conditions on Mars. This bachelor thesis is focused on simulation of Mars atmosphere at atmospheric pressure and normal laboratory temperature. Mars's atmosphere was more like Earth in the past. Mars is mostly composed of carbon dioxide, which accounts for more than 90% of Mars' atmosphere. To study the Mars atmosphere simulation, glow discharge generated in the reactor at atmospheric pressure was used at a CO₂ flow (100 sccm) and discharge current of 20, 30 and 40 mA. A part of the measurements was focused on the influence of hydrogen addition at different flow rates. The measurement time course with different measurement changes was also recorded. Reaction products were analysed using a proton ion mass spectrometer and a flight time analyser. A high amount of aliphatic hydrocarbons and their derivatives, especially alcohols, was detected as well as several cyclic structures. The main products identified in all experiments with a substantial concentration were molecules of ethene, ethane, ethanol, acetone, pentane, benzene and others.

Keywords

Plasma, electric discharge, glow discharge, Mars, mass spectrometry, PTR-TOF, CO₂

FOJTÍKOVÁ, Nikola. *Studium účinku elektrického výboje na atmosféru simulující podmínky na Marsu*. Brno, 2019. 33 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. Ing. Zdenka Kozáková Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

DECLARATION

I declare that the diploma/bachelor thesis has been worked out by myself and that all the quotations from the used literary sources are accurate and complete. The content of the diploma/bachelor thesis is the property of the Faculty of Chemistry of Brno University of Technology and all commercial uses are allowed only if approved by both the supervisor and the dean of the Faculty of Chemistry, VUT.

.....
student's signature

Obsah

1	ÚVOD	7
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
2.1	Plazma.....	8
2.1.1	Zemská atmosféra a mezihvězdný prostor	8
2.1.2	Zdroje plazmatu.....	9
2.1.3	Plazmové technologie	9
2.1.4	Elektrický výboj v plynu	11
	<i>Nesamostatný výboj</i>	11
	<i>Samostatný výboj</i>	11
	<i>Výboje za normálního tlaku</i>	11
	<i>Výboje za sníženého tlaku</i>	12
2.1.5	Doutnavý výboj	12
2.2	Experimenty v historii.....	13
2.2.1	Harold C. Urey	13
2.2.2	Stanley Miller	13
2.3	Výzkum atmosfér vesmírných těles.....	15
2.3.1	Mars.....	15
2.3.2	Titan	15
2.4	Metody analýzy	16
2.4.1	Hmotnostní spektrometrie	16
	<i>PTR – MS</i>	17
	<i>PTR – TOF</i>	17
2.4.2	Plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem	17
2.4.3	Optická emisní spektrometrie.....	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1	Schéma měření	19
3.2	Postup měření.....	20

4	VÝSLEDKY A DISKUZE	21
4.1	Analýza plyných produktů vznikajících bez výboje	21
4.2	Analýza plyných produktů vznikajících ve výboji	23
4.3	Analýza plyných produktů vznikajících při výboji ve směsi CO ₂ a H ₂	26
5	ZÁVĚR	29
6	SEZNAM LITERATURY	30

1 ÚVOD

Většina světla kolem nás, venku nebo ve vnitřních prostorech, ve dne nebo v noci má původ v plazmatu. Denní světlo pochází od Slunce, které je tvořeno plazmatem, stejně jako zářící hvězdy na noční obloze. Dokonce i plamen svíčky patří mezi částečně ionizované plyny, které spadají do plazmatického skupenství. Můžeme tedy říci, že všechno světlo kolem nás pochází z plazmatu. Plazma je čtvrté skupenství hmoty a také nejrozšířenější forma látky – tvoří až 99 % celkové vesmírné hmoty. [1]

Teoretický výzkum nízkoteplotního plazmatu je velice náročný, protože částice, pole a proudy v takovém plazmatu tvoří velice složitý systém. Problém pro vědce je studium interakce plazmatu s okolními pevnými látkami. Při této interakci dochází ke změnám stavu částic a jejich energie. Materiály obklopující plazma, ať už ve formě stěn ohraničujících plazma nebo ve formě substrátu, na který plazma působí, silně ovlivňují stav plazmatu. Nikdy nelze hovořit o zcela čistém plazmatu, protože dochází k uvolňování částic z okolních materiálů a jejich difuzi dovnitř plazmatu. [2–9]

Mezi plazma můžeme zařadit i jevy probíhající v atmosféře planet, např. ve formě blesku. Ten způsobuje ionizaci molekul plynů v atmosféře a jejich následnými reakcemi vede k tvorbě složitějších sloučenin. V současnosti vědci zkoumají jevy iniciované elektrickými výboji ve směsích plynů, které svým složením odpovídají reálným planetárním atmosférám (dříve na Zemi, současně na Marsu, měsíci Titanu apod...), aby detekovali vznik možných sloučenin, z nichž jsou složeny živé organismy, tzv. prekurzory života (aminokyseliny apod.), a zjistili tak, jak vznikly na Zemi, či byly nebo by mohly být v budoucnu přítomné na jiných vesmírných tělesech. Středem zájmu tak je, mimo jiné, atmosféra Marsu, v jejímž složení dominuje CO_2 . Hlavní složkou plynu v atmosféře jak na Marsu, tak na Venuši je oxid uhličitý.

Tato bakalářská práce je zaměřena na simulaci atmosféry Marsu za atmosférického tlaku v interakci s elektrickým výbojem. V experimentech byl použit jak čistý CO_2 , tak CO_2 s příměsí vodíku. Pro generaci elektrického výboje byl použit zdroj stejnosměrného napětí. Následně v reaktoru vznikalo plazma ve formě doutnavého výboje. Pro analýzu produktů chemických reakcí byl využit hmotnostní spektrometr s analyzátozem doby letu (PTR-TOF). Cílem této bakalářské práce byla identifikace hlavních látek tvořících se během plazmochemického děje v reaktoru. Výsledkem práce je interpretace naměřených dat a porovnání výsledků.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Plazma

Co je to plazma? Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. Kvazineutralita je stav, kdy se plazma chová navenek elektricky neutrálně, přestože obsahuje elektricky nabitě částice. V kvazineutrálním plynu je stejný počet záporného náboje jako počet kladného náboje, tedy součet veškerého náboje je nulový. Kolektivní chování znamená, že nabitě částice ovlivňují pohyb dalších nabitých částic na poměrně velkou vzdálenost. [2–9]

Různé typy plazmatu se liší tím, zda se nachází nebo nenachází v teplotní rovnováze. V případě teplotní rovnováhy (rovnovážné plazma) mají všechny částice stejnou teplotu, tedy i energii. Příkladem rovnovážného plazmatu jsou nitra hvězd. V případě nerovnovážného plazmatu hovoříme zvláště o teplotě elektronů a teplotě těžkých částic (molekul, atomů, iontů).

Plazma je možné vytvořit z plynného prostředí zahříváním, elektrickým polem nebo elektromagnetickými vlnami. Výsledkem je rychlejší pohyb částic plynu – atomů a molekul, u kterých se zároveň zvyšuje jejich vnitřní rotační a vibrační energie. Díky narůstajícím srážkám mezi těmito částicemi dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, tedy ke vzniku volných nosičů náboje – lehkých elektronů a těžších iontů.

Pro technické využití má velký význam nerovnovážné plazma, protože je zde možné samostatně kontrolovat teplotu iontů a neutrálních částic na jedné straně a teplotu elektronů na straně druhé. Pokud se mění podmínky vzniku plazmatu volbou různých nosných plynů, velikostí příkonu nebo změnou geometrie chemického reaktoru, je možné vytvářet různé aplikace pro technické procesy. [2–9]

Poprvé se pozorováním vytvořeného plazmatu zabýval William Crooks již v roce 1879. Samotný pojem plazmatu poprvé použil Irvin Langmuir. [10]

2.1.1 Zemská atmosféra a mezihvězdný prostor

Zemská atmosféra je tvořena z větší části molekulami dusíku a kyslíku, mezihvězdný prostor je složen z vodíku a helia. Ve vyšších vrstvách zemské atmosféry a v mezihvězdném prostoru dochází ke srážkám a nacházejí se zde pouze jednoduché ionty, nejčastěji O^+ , O_2^+ , NO^+ v zemské atmosféře a H^+ , H_2^+ , C^+ a CH_6 v mezihvězdném prostoru. [2–9]

Ze všech objektů ve Sluneční soustavě je naší Zemi nejvíce podobný měsíc Titan. Titan je největší měsíc Saturnu, na jehož povrchu se nachází kapalina. Jeho atmosféra je hustší než atmosféra na Zemi. Velkou část atmosféry tvoří dusík. Zatímco na Zemi dýcháme vzduch, který se skládá ze 78 % dusíku a 21 % kyslíku, nacházíme na Titanu 98,4 % dusíku, 1,6 % argonu. Titan se může také chlubit bohatými zásobami metanu. V atmosféře bylo zjištěno také více

než desítky různých organických sloučenin jako je etan, propan a kyanovodík. Je logické, že na Titanu nenajdeme žádný kyslík. [11]

Můžeme říci, že i Mars se v minulosti více podobal Zemi. Zjištěná atmosféra Marsu se skládá z 95,3 % oxidu uhličitého, 2,7 % dusíku, 1,6 % argonu a několik stopových prvků (0,15 % kyslíku a 0,03 % vody). [12]

2.1.2 Zdroje plazmatu

Zdroje plazmatu se od sebe velmi liší. Některé pracují při velmi nízkém tlaku plazmatu, jiné při atmosférickém nebo vyšším tlaku.

Vznik plazmatu lze způsobit stejnosměrným nebo střídavým proudem o různých frekvencích od řádově kilohertz (audiofrekvenční zdroje) po megahertz (mikrovlnné zdroje), případně vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem. Pokud přiložíme napětí na dvě elektrody ve vyčerpané skleněné trubici, dojde za vhodných podmínek ke vzniku plazmatu – doutnavému výboji. K zapálení výboje dojde díky malému počtu nabitých částic, které jsou v plynu vždy přítomné. Po jejich urychlení napětím na elektrodách a následných srážkách s ostatními částicemi plynu dojde k lavinovitému zvyšování počtu nabitých částic ve výbojové trubici. Napětí na elektrodách se bude dále zvyšovat, ionizace bude silít a v důsledku záporné elektrody (katody) kladnými ionty se bude katoda silně zahřívát. Elektrony v kovovém materiálu katody získají dostatečnou energii pro výstup do prostoru výboje – doutnavý výboj přechází v elektrický oblouk. Mezi moderní aplikace využívající obloukové plazma patří obloukové lampy pro osvětlení nebo obloukové pece pro tavení kovového šrotu nebo slitin a kovů s vysokým bodem tavení (titan, tantal apod.).

Při atmosférickém tlaku se můžeme setkat s korónovým nebo bariérovým výbojem. Korona vzniká v nehomogenním elektrickém poli a bariérové výboje jsou typické pro takové uspořádání, kdy je na jedné nebo obou plošných elektrodách nanesena izolační vrstva, tzv. dielektrikum (typicky sklo či keramika), nebo je úzký prostor mezi elektrodami vyplněn plynem. Elektrický výboj ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli je dalším typem plazmatu široce využívaným v technické praxi. [2–9]

2.1.3 Plazmové technologie

V automobilovém průmyslu plazmové technologie napomáhají snížení spotřeby paliva, zajišťují téměř dokonalé osvětlení, čistí výfukové plyny. Textilie pro potahy sedadel se upravují korónovým výbojem, jsou potom měkčí a snáze se barví.

Vlastnosti různých částic plazmatu se dramaticky mění, pokud dojde k jejich kontaktu s povrchem pevné látky. Takový kontakt je obvykle doprovázen ztrátou energie a náboje. Plazma je ve skutečnosti vynikajícím prostředkem pro úpravu povrchu materiálů. Schopnost plazmatu ovlivňovat vlastnosti povrchů pochází z vysoké energie elektronů, které jsou schopné přetrhat chemické vazby. Následně se navážou chemické funkční skupiny (dle typu použitého plynu

či plynné směsi), což vede ke změně povrchové energie příslušného povrchu. Plazma je také možné používat i pro jejich čištění.

Plazmové technologie se využívají i v textilním průmyslu, kdy se technické textilie zpracovávají plazmatem například za účelem zvýšení jejich odolnosti proti vodě, olejům apod. Plazma se v medicíně může použít pro sterilizační účely nebo se používá při přípravě umělých kloubů. V současnosti největší a nejvýkonnější zařízení s plazmatem jsou tavící pece určené pro tavení kovového šrotu, slitin nebo kovů s vysokým bodem tavení jako je titan, tantal nebo molybden. Plazma lze využít i k řezání, sváření nebo vrtání materiálů. [2–9]

Můžeme zde zařadit i technologie zaměřené na přípravu funkčních vrstev (supertvrde, korozi odolné apod.), kde se využívá plazmového naprašování (magnetronové či vysokofrekvenční), plazmové stříkání či depozice z plynné fáze (PE/PA CVD), nejčastěji jako nitridace kovových povrchů.

Metoda magnetronového naprašování využívá doutnavého výboje plazmatu k naprašování pevného terče, zapojeného jako katoda, na substrát vyzářením jeho povrchu kladnými ionty dopadajícími na terč. Elektrony obsažené v plazmatu jsou magnetickým polem ovlivněny tak, že se zachycují v tzv. tunelu siločar magnetického pole. Princip magnetronového naprašování je založen na tom, že po přidání magnetického pole začne na elektrony během naprašování působit, kromě Coulombovy síly, navíc síla Lorentzova. [13]

CVD (Chemical Vapour Deposition) procesy jsou metody založené na chemických procesech plynů, pomocí kterých jsou při vysokých teplotách vytvářeny tenké vrstvy na substrátu. Činidla v okolí substrátu, která přijmou dostatečnou energii, se aktivují a dochází k heterogenním chemickým reakcím v přítomném plazmatu. energii činidlům můžeme předávat ohřevem, plazmovým obloukovým výbojem nebo laserem. Během depozice je přítomný také reaktivní plyn jako např. N_2 , NH_4 nebo CH_4 .

Metodou PACVD (plasma assisted CVD) je vytvářena tenká vrstva za pomoci elektrického výboje v plazmatu. Molekuly pracovního plynu jsou obvykle oddělovány působením elektronů, díky kterým získají dostatek energie. Molekuly dopadají na substrát a reagují s molekulami povrchu substrátu, čímž vytváří tenkou vrstvu. Protože zde využíváme energii elektronů, může tato metoda probíhat za nízkých teplot.

Metoda PECVD (plasma enhanced CVD) je vylepšená varianta metody PACVD. Principem je použití elektrického výboje v plazmatu, díky kterému získávají částice plynu více energie. Princip metody PECVD spočívá ve využití plazmového výboje mezi elektrodami umístěnými ve vakuu ke zvýšení energie přítomných plynů díky silné ionizaci. V plazmatu mohou chemické reakce probíhat za nižších teplot. Tenkou vrstvu lze tedy nanášet i na substráty z tepelně citlivých materiálů. Ve výboji obklopujícím povrch substrátu dochází k aktivaci pracovní směsi plynů, čímž dojde k excitaci molekul, jednotlivých částí směsi. Kvůli nepružným srážkám vysoce energetických elektronů s molekulami reakčního plynu vznikají radikály, které se pak zúčastňují vytváření tenké vrstvy na povrchu substrátu. Potřebné plazma lze budít buď pomocí stejnosměrného, vysokofrekvenčního či mikrovlnného elektrického pole. [14]

2.1.4 Elektrický výboj v plynu

Už v počátcích výzkumu elektrických výbojů se zjistilo (nejdříve u blesku), že některé druhy výboje, především jiskra, jsou zdroji elektromagnetického záření v oboru frekvencí. Jiskra v atmosférickém vzduchu je nejstarší známý příklad uměle vyvolaných elektrických výbojů. Vnější vzhledem se jiskra podobá velmi krátkou dobu trvajícím elektrickým obloukům. Je tvořena několika výbojovými kanály, které mají poměrně malý průřez a vyzařují velmi intenzivní světlo. Jiskru zařazujeme do samostatných výbojů. Blesk je velmi intenzivní a dlouhá elektrická jiskra. [2–9]

Obecně plyn, který nevede elektrický proud, je složen z volně pohyblivých neutrálních molekul. Základní podmínkou, aby plyn vedl elektrický proud, je rozštěpení elektricky neutrálních molekul na kladné a záporné ionty. Tento děj se nazývá ionizace. K rozštěpení molekul je třeba dodat plynu tzv. ionizační energii, kterou dodává molekulám ionizátor.

Elektrický výboj je jev vznikající při průchodu elektrického proudu plynem. Podmínkou vzniku výboje je:

- existence volných nosičů náboje (elektronů a iontů)
- elektrická energie dodávaná do plynu

Výboje můžeme dělit na základě různých kritérií: délky jeho trvání, tlaku, typu buzení, přítomnosti ionizačního činidla. Pokud je nutná přítomnost ionizátoru, mluvíme o nesamostatném elektrickém výboji. V opačném případě jde o samostatný elektrický výboj. [15–16]

Nesamostatný výboj

Elektrický proud vede pouze ionizovaný plyn. Odstraníme-li ionizátor, ionty rekombinací rychle zanikají a výboj zaniká. Proud se udržuje jen po dobu působení ionizátoru, a proto mluvíme o nesamostatném výboji. [15]

Samostatný výboj

Silné elektrické pole mezi elektrodami působí na ionty plynu a ty se začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám. Při svém pohybu se srážejí s neutrálními molekulami plynu a mají-li dostatečně velkou energii, nárazem se molekuly rozštěpí. Iontů tak v prostoru mezi elektrodami přibývá, dochází k nárazové ionizaci a vznikne samostatný výboj. Při samostatném výboji vzniká plazma. Do samostatných výbojů patří výboje za normálního tlaku a výboje za sníženého tlaku a ty se dále dělí. [15]

Výboje za normálního tlaku

Aby došlo k výboji za normálního tlaku, musí být mezi elektrodami buď velké napětí (koróna nebo jiskrový výboj), nebo musí být prostor mezi elektrodami silně ionizovaný (obloukový výboj). [15]

Elektrický oblouk je samostatný výboj v plynu, vznikající při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku. Hlavním znakem obloukového výboje je velký proud protékající výbojovou dráhou. Dalším znakem oblouku je malý rozdíl potenciálů na elektrodách. Podle druhu napájecího proudu rozdělujeme oblouky na střídavé a stejnosměrné. Teplo obloukového výboje se využívá v obloukových pecích pro výrobu ocelí a pro tavení různých slitin. Dále se využívá obloukové svařování, které je nejstarším způsobem technického využití vysoké teploty plazmatu elektrického oblouku. Elektrický oblouk se často používá pod vodou (kvůli chlazení), což také může vést k produkci nanočástic, a to jak redukcí ze solí rozpuštěných ve vodě, tak rozprašováním materiálu katody. Nanočástice mají pro svůj velký specifický povrch uplatnění v nejrůznějších technologiích, od plniv ve stavebnictví po nosiče účinných látek v medicíně.

Také korónový výboj vzniká při atmosférickém tlaku. Hlavní podmínkou vzniku koróny je nehomogenní elektrické pole ve výbojové dráze, které vzniká v okolí elektrod s malým poloměrem křivosti povrchu. Plazma korónového výboje tvoří velmi malou vrstvu kolem elektrody s malým poloměrem křivosti. Proud tekoucí plazmatem koróny závisí na několika parametrech: napětí na elektrodách, tvar a vzájemná vzdálenost elektrod a druh a vlastnosti plynu mezi elektrodami. Koróna je samostatným výbojem, a proto nepotřebuje ke své existenci žádný vnější zdroj nosičů náboje.

Z korónového výboje vzniká jiskra. Jiskra při atmosférickém tlaku je nejstarší známý příklad uměle vyvolaných elektrických výbojů. Jiskra se podobá velmi krátkou dobu trvajícím elektrickým obloukům. Je tvořena výbojovými kanály, které mají malý průřez a vyzařují velmi intenzivní světlo. Přeskok jiskry je provázen poměrně velkým hlukem, který se tvoří vytvořením rázové vlny ve vzduchu při vzniku výbojové dráhy jiskry. Příkladem jiskry je blesk. Blesk je velmi intenzivní a dlouhá elektrická jiskra. Jeho délka může být až několik kilometrů. [2–9]

Výboje za sníženého tlaku

Pokud snížíme tlak plynu, dráha iontů mezi dvěma srážkami se zvětšuje a na delší dráze získávají ionty větší energii. Dochází tak snadněji k nárazové ionizaci. Nejpoužívanější je tzv. doutnavý výboj, který byl využit v experimentální části, ale za tlaku atmosférického. [15]

2.1.5 Doutnavý výboj

Při zápalném napětí se na elektrodách objevuje nejprve kolem anody slabé světélkování. Lavina elektronů, šířící se od katody k anodě, má totiž u anody nejvíce elektronů a dochází zde k největšímu počtu nabuzení srážkami s molekulami plynu. Při vzrůstání proudu vzrůstá i koncentrace elektronů. Světélkování se rozšíří přes celý prostor až ke katodě.

Aby mohl doutnavý výboj existovat, musí být napětí na elektrodách rovné zápalnému napětí nebo větší. Po zapálení doutnavého výboje klesne napětí na elektrodách a ustálí se na hořícím napětí a při snižování napětí zdroje zanikne výboj při zhašecím napětí na elektrodách. Rozdělení potenciálu je způsobeno rozložením prostorových nábojů, které je pro doutnavý výboj

charakteristické. Využití doutnavého výboje je v osvětlovací technice, ale také tam, kde je zapotřebí homogenního rozložení náboje pro ustálený průběh chemických reakcí, např. v magnetronovém napařování funkčních vrstev. [2–9]

2.2 Experimenty v historii

Už desítky let se vědci pokouší navodit v laboratořích podmínky, které panovaly na povrchu mladé Země. Působením elektrických výbojů a fotonů se snaží zrekonstruovat vznik života přeměnou látek. Prvním věrohodnějším pokusem je tzv. Miller-Urey experiment, uskutečněný v 50. letech minulého století. Jeho výsledkem bylo vytvoření aminokyselin, základních kamenů proteinů. Na experiment Millera a Ureya od té doby navázala řada pokračovatelů s využitím řadou různých zdrojů energie a látek. Cílem bylo simulovat podmínky na povrchu Země. [17]

2.2.1 Harold C. Urey

Americký geochemik Harold Urey se stal roku 1929 profesorem chemie na Kolumbijské univerzitě, kde se zabýval problémem „těžkého vodíku“. Bylo zjištěno, že atomy mohou mít různé hmoty, přestože to jsou atomy stejného prvku. Dnes takové atomy nazýváme izotopy. Izotopy jsou atomy se stejným počtem protonů, ale s odlišným počtem neutronů.

V roce 1931 Urey již věděl, že vodík by mohl existovat v těžké formě, jehož hmotnost by byla dvojnásobná než její obvyklá forma. Urey se rozhodl, že se pokusí najít těžký vodík. Spolu s jeho asistentem Georgem Murphym analyzovali vzorek běžného vodíku. Jako metodu detekce se rozhodli prozkoumat linie v atomovém spektru vodíku. Urey tak našel přesně spektrální čáry, které předpověděl pro těžký vodík. Izotop byl nazván deuteriem a v roce 1934 dostal Urey za jeho objev Nobelovu cenu za chemii. Urey poté zkoušel oddělit izotopy jiných prvků. Z uranu-238 oddělil vzácný izotop uranu-235, nezbytný pro vývoj atomové bomby, na které se podílel při vytváření.

V roce 1945 se Urey stal profesorem chemie na Institutu jaderné studie v Chicagu. Začal přemýšlet o relativním množství chemických prvků na naší planetě, o chemii prvků na jiných planetách a ve hvězdách. Organické molekuly nazývané aminokyseliny, jsou stavebními kameny proteinů nezbytných pro život. V té době byly nalezeny pouze v živých systémech. Urey věřil, že život ve vesmíru je běžný a že tyto stavební kameny musí spontánně vznikat na Zemi. Proto Urey a jeho student Stanley L. Miller provedl experiment, který přenesl problém původu života do laboratoře.

Urey také studoval chemické složení Slunce, Měsíce a planet a formuloval podrobné teorie o původu sluneční soustavy. [18–20]

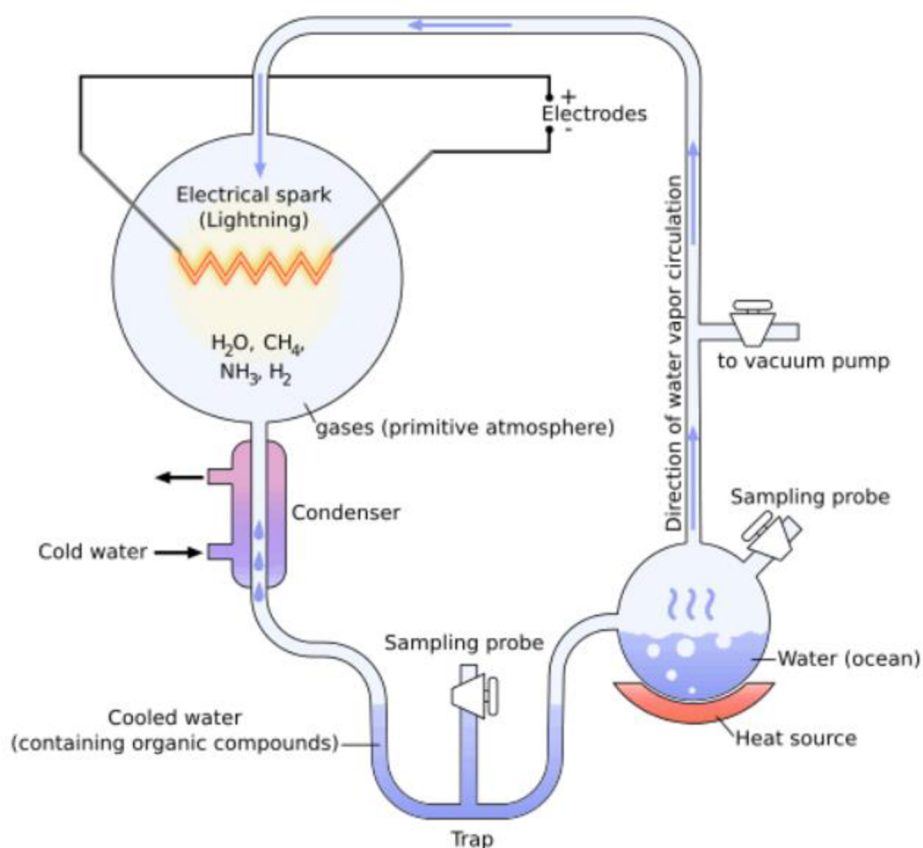
2.2.2 Stanley Miller

Stanley Miller byl studentem Harolda Ureya a poté pracující na univerzitě v Chicagu. V roce 1953 Miller podpořil Ureyovi představy o složení zemské atmosféry experimentem s jiskrovou

baňkou. Ukázal, že je možné syntetizovat aminokyseliny a jiné jednoduché organické látky pomocí elektrického výboje ve směsi $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$. [21]

V klasickém experimentu Miller-Urey provedeným počátkem padesátých let minulého století byla směs plynů a vody, prezentována dříve na Zemi, ohřívána a zapálena elektřinou, která napodobuje blesk. Tímto pokusem bylo vytvořeno 5 identifikovatelných aminokyselin. Miller však testoval 3 verze své jiskrové baňky a jedno ze dvou menších zařízení – sopečného přístroje – vytvořilo 22 aminokyselin, které mohly být úspěšně identifikovány. Podmínky, které se vyskytovaly v sopečné jiskrové baňce, se možná objevily na Marsu. [22]

Vyvinul chemické zařízení, které se skládá z velké reakční baňky, která obsahuje metan, amoniak a vodíkovou páru, do které se čerpá horká vodní pára zespoda. Nahoře jsou wolframové elektrody, které vytvářejí jiskřiště (Obr. 1). Po dokončení syntézy byl schopen detekovat pět aminokyselin v reakční baňce – základních stavebních kamenů všech proteinů: kyselina asparagová, glycin, kyselina alfa-aminomáselná a dva optické alaninové isomery. [23]



Obr. 1 Schéma Millerova experimentu

2.3 Výzkum atmosfér vesmírných těles

2.3.1 Mars

Mars je čtvrtou planetou od Slunce a zároveň druhou nejmenší planetou ve sluneční soustavě. Mars je studený, prašný, pouštní svět s velmi tenkou atmosférou. Je také jedním z nejvíce prozkoumaných těles v naší sluneční soustavě. Tato planeta se dnes často označuje jako „Červená planeta“, protože rez nebo železné nerosty v oxidačním znečištění na Marsu způsobují, že povrch vypadá červeně. [24]

V minulosti byl Mars mnohem více podobný Zemi. Stejně jako u Země byl téměř celý CO₂ součástí nebo vázaný ve formě uhličitánových hornin. Mars není schopen recyklovat tento oxid uhličitý zpět do své atmosféry a nemůže tak udržet významný skleníkový efekt. Povrch Marsu je teda mnohem chladnější, než by byla Země v téže vzdálenosti od Slunce. Ačkoliv je Mars mnohem menší než Země, jeho velikost povrchu je přibližně stejná jako velikost povrchu země na Zemi.

Velmi tenká atmosféra Marsu se skládá z 95,3 % oxidu uhličitého, 2,7 % dusíku, 1,6 % argonu a několik stopových prvků (0,15 % kyslíku a 0,03 % vody). Průměrný tlak na povrchu Marsu je jen asi 7 milibarů (méně než 1 % Země). Atmosféra Marsu je přesto dost silná na to, aby podporovala velmi silné větry a obrovské prašné bouře. Tenká atmosféra Marsu vytváří skleníkový efekt, pokud zvýšíme povrchovou teplotu o 5 °C. [25]

2.3.2 Titan

Atmosféra Titanu, největšího měsíce planety Saturn a druhého největšího měsíce Sluneční soustavy, je zkoumána již řadu let. Bylo zjištěno, že atmosféra Titanu, která je více obohacena metanem, se podobá atmosféře Saturnu. Barva měsíce Titanu se jeví z kosmu jako oranžová, nejspíše díky složitým látkám zastoupených v jeho atmosféře. Další pokroky ve výzkumu Titanu se uskutečnily vypuštěním dvojice sond Voyager a poté sondy Cassini-Huygens. Díky těmto sondám vzrostl zájem o studium atmosféry Titanu a pokusy o její simulaci v laboratoři.

Atmosféra měsíce Titanu je velmi hustá a podobného složení jako atmosféra na Zemi. Tvoří ji převážně dusík (98 %), metan (5 %) a argon (3 %). V atmosféře jsou také obsaženy i organické látky od jednoduchých uhlovodíků, přes cyklické a dusíkaté sloučeniny. Měření bylo detekováno několik sloučenin ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH). [26, 27]

Díky informacím získaných z vesmírných sond se simulace atmosféry Titanu a procesů v ní probíhajících začala provádět experimentálně v laboratořích. K navození obdobných podmínek jako na Titanu se využívají elektrické výboje, které simulují blesky objevující se v nižších vrstvách jeho atmosféry. Ve výbojích mohou probíhat obdobné chemické reakce, jako jsou pozorovány u blesku. Ve studiích byl pro simulaci procesů v atmosféře Titanu použit dielektrický bariérový a korónový výboj za atmosférického tlaku ve směsi dusíku s metanem v různém poměru s příměsí argonu. Analýza plynných produktů výboje byla provedena pomocí

hmotnostní a infračervené spektrometrie. Byl identifikován acetylen, několik uhlovodíkových a dusíkatých sloučenin. Dále byl použit doutnavý výboj za sníženého tlaku, kde se testovala směs 2 % metanu a 0,01 % CO v dusíku a byla zaměřena na detekci amoniaku, etylenu a dalších produktů přítomných na Titanu. V další práci byl pro simulaci dějů buzených blesky na Titanu použit jiskrový výboj, který byl generován mezi hrotem vysokonapěťové elektrody a povrchem rovinné uzemněné elektrody. Při tomto experimentu byly chemické procesy nejvíce přiblíženy k reálným podmínkám na Titanu díky snížené teplotě (240 K). [28–32]

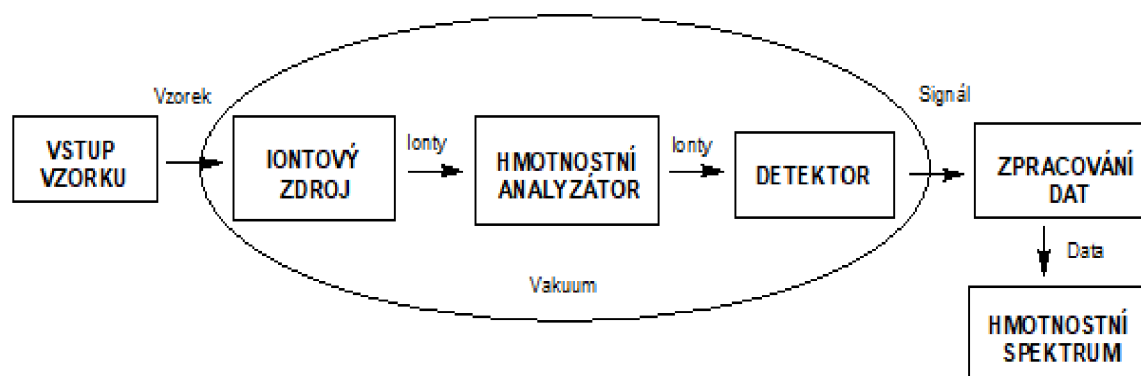
2.4 Metody analýzy

Metodami analýzy jsou převážně spektrální analytické metody. Řešením analytických problémů při práci s odebraným vzorkem je separace, při které se vzorek dělí alespoň na dvě odlišná složení. Nejúčinnější metodou analýzy při dané studii je hmotnostní spektrometrie. [33]

2.4.1 Hmotnostní spektrometrie

Základním principem hmotnostní spektrometrie je vytváření iontů, z anorganických nebo organických sloučenin, vhodnými metodami a separovat takto připravené ionty na základě poměru hmotnosti a náboje (m/z), poté je kvalitativně i kvantitativně detekovat. Analyzovaný vzorek je ionizován, následně separován a detekován. Pokud se nejedná o plyn je nutné vzorek před ionizací zplynit.

Hmotnostní spektrometr je složen z iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru a detektoru (Obr. 2). Vzorek je veden do ionizační komory, v níž jsou ionty generovány a urychlovány před vstupem do analyzátoru, kvadrupól nebo TOF (time of flight = průletový), kde dochází k oddělení iontů podle jejich m/z a odkud ionty procházejí do detektoru, jehož signály zpracovává vyhodnocovací zařízení. Každý hmotnostní spektrometr má ještě vakuovou sekci udržující v přístroji vysoké vakuum, které brání vzájemným kolizím částic v plynné fázi. [34]



Obr. 2 Schéma hmotnostního spektrometru

Hmotnostní spektrometr pracuje ve třech krocích. Jako první je převedení studované látky do plynného stavu, druhá fáze je chápána jako ionizace vzniklé plynné fáze a posledním krokem

je její rozdělení podle hmotnosti iontů. Ionizace vzorku nastává nárazem prudce letících elektronů nebo je využita chemická ionizace, kdy ionty vznikají chemickou reakcí. V průběhu ionizace získají molekuly téměř vždy dostatečné množství vibrační energie k tomu, aby mohly alespoň do určité míry fragmentovat. Výsledek takového rozpadu je vznik jednodušších iontů vedle neutrálních molekul a radikálů.

Získaným výstupem pro vyhodnocení je hmotnostní spektrum, což je záznam iontů vzniklých ze zkoumaného vzorku, uspořádaný podle vzrůstajícího poměru hmotnosti k náboji (m/z), a vyneseny proti absolutnímu nebo relativnímu zastoupení jednotlivých iontů. Nebo také závislost relativní intenzity iontového proudu na podílu m/z . [33, 34]

Hmotnostní spektrometrie je rychlá a citlivá analytická metoda, která je využívána ke kvalitativní i kvantitativní chemické analýze, z důvodu poskytnutého velkého množství informací o vzorku a jeho složení. Tato metoda pomáhá identifikovat, určit struktury organické látky a určit její relativní molekulovou hmotnost. [33]

PTR – MS

Obecně metoda PTR (proton transfer reaction) je založena na přenosu náboje z primárně ionizované molekuly vody (tedy H_3O^+) na stanovovanou látku/částici a její následné detekci. Hmotnostní spektrometrie přenosu a reakce protonů (PTR-MS) je technika analytické chemie, která využívá oxoniové ionty v plynné fázi jako reagenty iontového zdroje. Tato technika se používá k online sledování těkavých organických sloučenin ve vnějším ovzduší nebo k analýze plynných produktů nejrůznějších chemických procesů. Přístroj PTR-MS se skládá z iontového zdroje, který je přímo připojen k driftové trubici a analytický systém (hmotnostní analyzátor kvadrupólů nebo hmotnostní spektrometr doby letu). Tato metoda se používá pro výzkum v oblasti životního prostředí, vědě o potravinách a chuti, biologickém výzkumu, medicíně atd. [35]

PTR – TOF

Hmotnostní spektrometrie s detektorem doby letu je metoda hmotnostní spektrometrie, ve které se iontový poměr hmoty k náboji určuje pomocí doby letu analyzovaných částic. Ionty jsou urychlovány elektrickým polem známé intenzity, což vede k tomu, že iont má stejnou kinetickou energii jako kterýkoliv jiný iont, který má stejný náboj. Principem daného hmotnostního analyzátoru je urychlení iontů o různém poměru m/z z iontového zdroje krátkým napěťovým pulzem na vstupu do analyzátorové trubice. Měří se doba, za kterou ionty prolétnou trubicí na detektor. Rychlost iontu závisí na poměru hmotnost/náboj. Na detektor dopadají postupně ionty od nejlehčích po nejtěžší. [36]

2.4.2 Plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem

Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC-MS) je analytická metoda, která kombinuje vysokou separační schopnost kapilární plynové chromatografie s detekcí

vysoce specifickou pro daný analyt a zároveň umožňující získání informace o struktuře neznámých látek. Je to vysoce citlivá a spolehlivá technika. Jde o napojení hmotnostního spektrometru jako detektoru na plynový chromatograf. Plynovou chromatografií separujeme vzorek organické látky. Separované složky jsou zbaveny nosného plynu a analyzovány hmotnostním spektrometrem. [33]

2.4.3 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie (OES) je analytická technika založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu.

Analyzátor OES se skládá z budícího zdroje, optického spektrometru a počítačovým systémem. Budící zdroj dodává energii potřebnou pro vyvolání emise záření atomy vzorku. Vzorek převádí z tuhé fáze nebo roztoku do plynné fáze, ve které nastává atomizace a excitace elektronů. Aby nastala excitace, musí se malá část vzorku zahřát ve spektrometru pomocí elektrody. Rozdíl potenciálů mezi vzorkem a elektrodou produkuje elektrický výboj. Tento výboj prochází vzorkem, ohřívá a odpařuje materiál na povrchu a excituje atomy materiálu, který poté emituje emisní čáry charakteristické pro prvek. Mohou být generovány dvě formy elektrického výboje: obloukový výboj (podobně jako úder blesku) nebo jiskra (série událostí s více výboji).

Také se používá plazmový zdroj, který analyzuje vzorky v roztoku a který používá indukčně vázaný plazmový výboj (ICP). Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu. Do ní je vnášen aerosol roztoku vzorku v argonu. Plazmový hořák je chlazen argonem nebo dusíkem. Plazmový zdroj umožňuje analýzu velmi malých vzorků i nekovových materiálů s vysokou citlivostí.

Druhou částí je optický systém. Záření složené z více optických emisních čar z odpařeného vzorku, přechází do spektrometru. Optický spektrometr rozkládá záření budícího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a měří jejich intenzitu.

Nakonec počítačový systém získává naměřené intenzity a zpracovává tato data. [33, 37]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

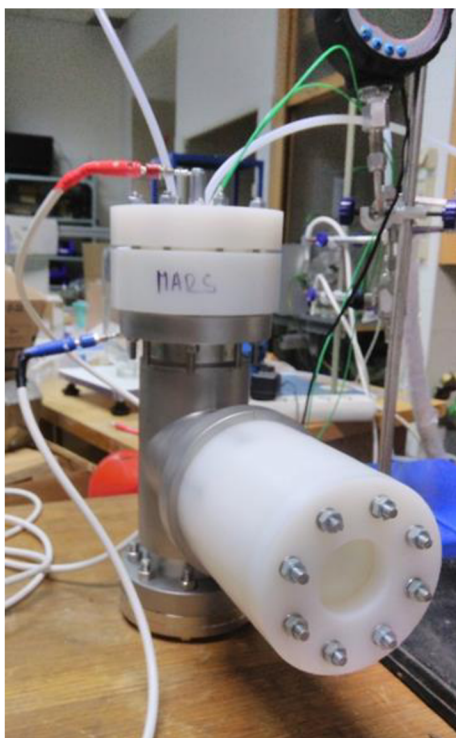
Cílem této bakalářské práce byla identifikace hlavních látek tvořících se během plazmochemického děje v reaktoru. Výsledkem práce je interpretace naměřených dat a porovnání výsledků.

3.1 Schéma měření

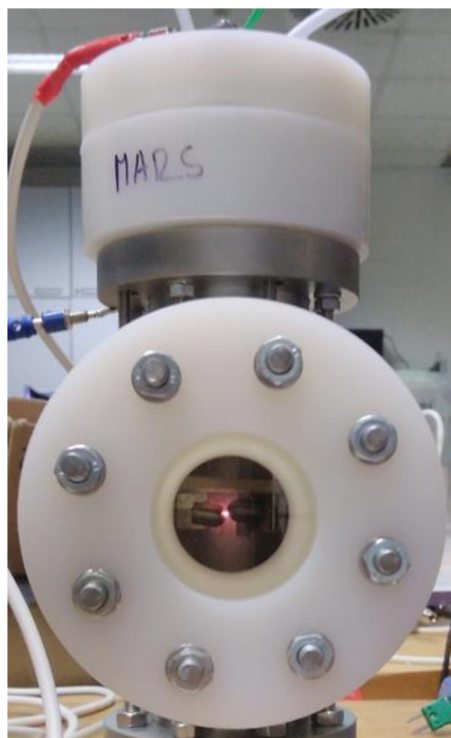
Abychom simulovali podmínky atmosféry Marsu, na měření byl použit speciální plazmový reaktor zkonstruovaný v laboratoři plazmových procesů FCH VUT v Brně (Obr. 3). V daném reaktoru byl mezi elektrodami generován doutnavý výboj při dodání stejnosměrného proudu za atmosférického tlaku (Obr. 4). Aby nastal elektrický výboj, elektrody byly nastaveny ve vzdálenosti přibližně 1–2 mm. Pro vytvoření výboje se muselo vložit na elektrody dostatečně vysoké napětí a nastavit proud. Použitými chemikáliemi zde byly pouze vstupní plyny, CO₂ (99,9993 %) a H₂ (99,95 %). Vzorky na analýzu PTR-TOF-MS produktů vznikajících ve výboji se pomocí PTR-TOF-MS odebírali na výstupu z reaktoru, který byl přímo připojený na vstup do hmotnostního spektrometru. Všechna použitá zařízení jsou sepsána v Tab. 1.

Tab. 1 Seznam použitých zařízení při experimentu

zařízení	specifikace
plazmový reaktor	vlastní výroba (laboratoř plazmových procesů, doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.)
zdroj napětí	proud – 20, 30 a 40 mA vlastní výroba (laboratoř plazmových procesů, doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.)
regulátor průtoku CO ₂ a H ₂	průtokoměr Bronkhorst
hmotnostní spektrometr	Ionicon, PTR-TOF-MS 1000
ionizátor	Ionicon, proton-transfer-reaction
analyzátor	analyzátor doby letu (Time of flight – TOF)



Obr. 3 Reaktor pro simulaci atmosféry Marsu



Obr. 4 Vytvořený doutnavý výboj v reaktoru

3.2 Postup měření

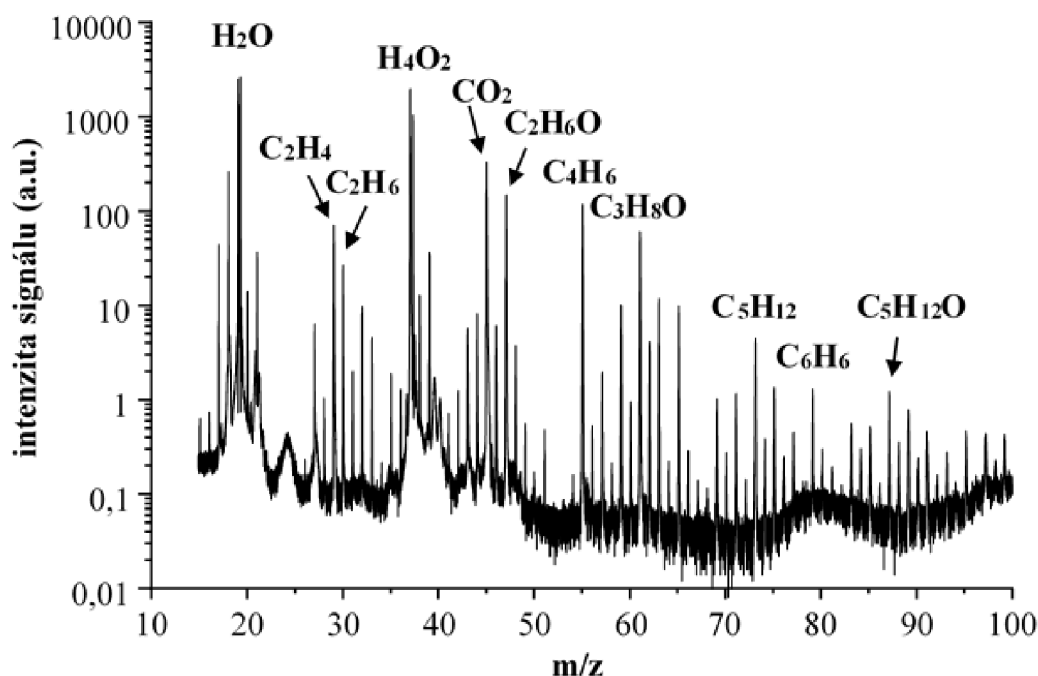
Regulátory hmotnostního průtoku sloužily k manipulaci s průtoky plynů. Tyto průtokoměry byly primárně kalibrované na dusík, proto se při použití CO_2 musely přepočítávat Bronkhors-tovým koeficientem 0,74. Průtok CO_2 byl do reaktoru dodáván při hodnotě 100 sccm, což odpovídá 100 ml za minutu. Abychom tedy získali průtok CO_2 100 sccm, byla zadána hodnota průtoku na 135 sccm. Jelikož koeficient vodíku je 1,01, nebylo potřeba žádného přepočtu. Po nastavení průtoku se čekalo na ustavení atmosférického tlaku. Nejprve bylo změřeno pozadí, kdy měření proběhlo pouze při průtoku CO_2 bez výboje a přídavku H_2 (Obr. 5). Poté byl zapálen v reaktoru výboj při dodání určité střední hodnoty proudu. Měřilo se při třech různých proudech (20, 30 a 40 mA). Čím větší proud byl dodáván, tím vyšší byla intenzita záření výboje. Z důvodu pouze nepatrných změn v hmotnostních spektrech zaznamenaných při změně proudu byl experiment modifikován přídavkem vodíku o různém průtoku. Byla zaznamenána 3 měření při třech různých koncentracích průtoku vodíku (1, 2 a 3 sccm). Nakonec byl sledován jeden delší průběh měření, kdy se nejprve začalo měřit pouze pozadí CO_2 , poté se zapálil výboj a nakonec se otevřel průtok vodíku. Před koncem měření se uzavřel průtok vodíku, vypnul dodávaný proud a bylo vyčkáno na ustavení rovnováhy. Naměřená spektra byla zaznamenána v rozsahu od 10 do 500 m/z, přičemž reálně byly využity pouze hodnoty s vyšší intenzitou od 15 do 240 m/z.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Všechna měření probíhala za atmosférického tlaku a při laboratorní teplotě. Plazma bylo vytvořeno pomocí doutnavého výboje při vložení stejnosměrného proudu. Byly zaznamenány hodnoty při konstantním průtoku CO_2 , při vložení proudu, který se postupně měnil, a také s přidavkem vodíku o různém průtoku. Podle naměřených hmotností byly zjištěny možné sloučeniny, které se tvořily. Je zřejmé, že se tvořily pouze sloučeniny složené z prvků C, H a O.

4.1 Analýza plynných produktů vznikajících bez výboje

Typické hmotnostní spektrum z PTR-TOF-MS je uvedeno na Obr. 5 pro měření pozadí, tj. čistý CO_2 při průtoku 100 sccm. Vznik sloučenin bez výboje v PTR se využívá přenosu náboje (H^+) z ionizované molekuly vody, následně vznikají částice obsahující jak C a O (z CO_2), tak i H (z H_2O). Výsledky byly zpracovány v programu PTR-MS-Viewer, nalezené možné produkty byly zkontrolovány přes webovou stranu NIST WebBook Chemie a spektra byla vytvořena v programu The Origin Viewer. Hlavními detekovanými sloučeninami jsou voda (H_2O), eten (C_2H_4), etan (C_2H_6), oxid uhličitý (CO_2), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), pentan (C_5H_{12}), benzen (C_6H_6). Dále byly identifikovány především jednoduché alifatické uhlovodíky a alkoholy. Jejich přehled je uveden v Tab. 2.



Obr. 5 Hmotnostní spektrum pozadí s průtokem CO_2 100 sccm

Tab. 2 Identifikace vznikajících produktů pomocí PTR-TOF-MS bez výboje (pozadí = CO₂, 100 sccm)

Přesná hmotnost	m/z	Sumární vzorec	Sloučenina
16,031	17	CH ₄	metan
15,995	17	O	atomární kyslík
17,003	18	OH	hydroxylový radikál
18,011	19	H₂O	voda
26,016	27	C ₂ H ₂	etyn (acetylen)
28,031	29	C₂H₄	eten (etylen)
27,995	29	CO	oxid uhelnatý
29,039	30	C ₂ H ₅	etylový radikál
30,047	31	C₂H₆	etan
30,011	31	CH ₂ O	formaldehyd
32,026	33	CH ₄ O	metanol
31,990	33	O ₂	kyslík
34,005	35	H ₂ O ₂	peroxid vodíku
36,021	37	H₄O₂	dimer vody
42,047	43	C ₃ H ₆	propen
43,990	45	CO₂	oxid uhličitý
44,026	45	C ₂ H ₄ O	acetaldehyd
44,063	45	C ₃ H ₈	propan
46,042	47	C₂H₆O	etanol
46,005	47	CH ₂ O ₂	kyselina mravenčí
47,985	49	O ₃	ozón
54,047	55	C₄H₆	1,3-butadien
58,078	59	C ₄ H ₁₀	butan
58,042	59	C₃H₆O	aceton
60,058	61	C ₃ H ₈ O	1-propanol (isopropyl alkohol)
60,021	61	C ₂ H ₄ O ₂	kyselina octová
62,001	63	CH ₂ O ₃	kyselina uhličitá
70,078	71	C ₅ H ₁₀	cyklopentan
72,094	73	C₅H₁₂	pentan
72,058	73	C ₄ H ₈ O	butanal
74,073	75	C ₄ H ₁₀ O	1-butanol
74,037	75	C ₃ H ₆ O ₂	kyselina propionová
78,047	79	C₆H₆	benzen
86,037	87	C ₅ H ₁₀ O	pentanal
88,089	89	C₅H₁₂O	1-pentanol

4.2 Analýza plynných produktů vznikajících ve výboji

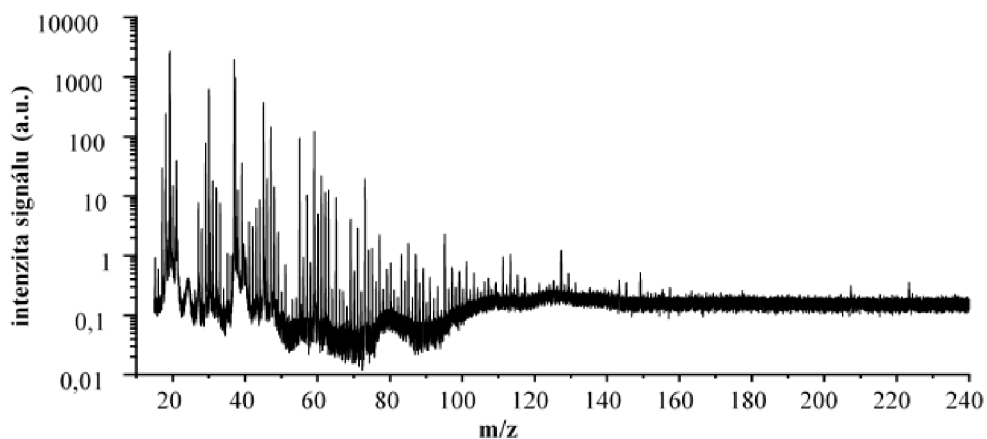
V naměřených hmotnostních spektrech vznikajících produktů ve výboji se nacházejí jak produkty již identifikované výše (pouze z CO_2), tak i jiné produkty vzniklé výbojem v CO_2 . Tab. 3 shrnuje pouze produkty vzniklé výbojem. Program PTR-TOF-Viewer vyhodnotil a navrhnul možné sloučeniny ve formě sumárních vzorců, které by odpovídaly danému píku v dané hmotnosti. Sumární vzorec nám udává obecné informace o sloučenině, proto byly odhadem vybrány sloučeniny nejvíce pravděpodobné. Z tabulky je patrné, že k některým hmotnostem může být přiřazeno více sloučenin. Pro jasnější identifikaci produktů bychom museli zapojit i další analytické techniky, např. plynovou chromatografii.

Se zvyšováním proudu (20, 30 a 40 mA) vzrůstá intenzita záření výboje a počet sloučenin s vyšší hmotností (nad 100). Zvyšování koncentrace produktů je pouze nepatrné. Ani skladba produktů nebyla výrazně ovlivněna výší aplikovaného proudu. Byla také vyzkoušena měření při dodání H_2 s různými průtoky (1, 2 a 3 sccm), kde se objevovaly větší změny intenzit signálu.

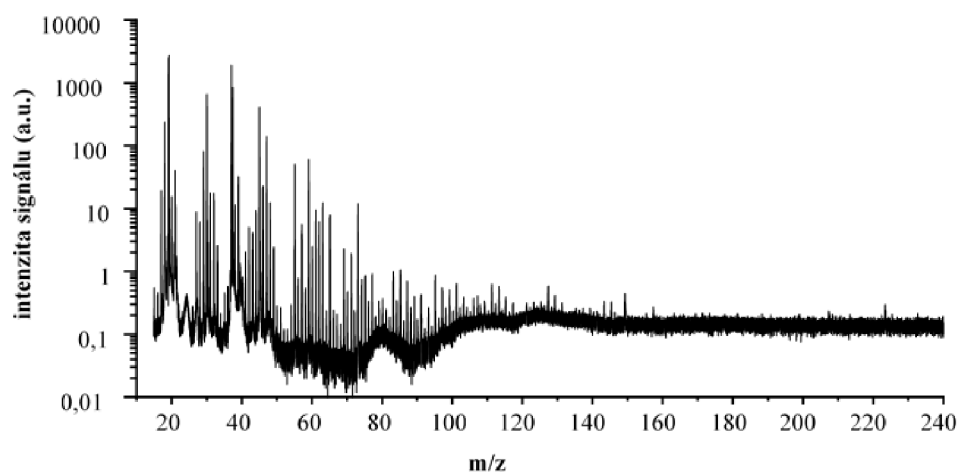
Na porovnání byla vybrána naměřená spektra, která jsou uvedena na Obr. 6, Obr. 7 a Obr. 8. Obr. 6 znázorňuje spektrum čistého CO_2 100 sccm, bez H_2 s výbojem 30 mA. Obr. 7 a Obr. 8 znázorňuje spektrum při průtoku CO_2 100 sccm s výbojem 30 mA a při různém průtoku H_2 (1 a 3 sccm). Největší nárůst intenzit produktů můžeme zaznamenat zejména kolem hodnot 30, 60, 70, 90 a 100 m/z. Menší změnu lze pozorovat u píku 143, 206 a 223 m/z.

Tab. 3 Detekované sloučeniny pomocí PTR-TOF-MS při výboji (o různém proudu)

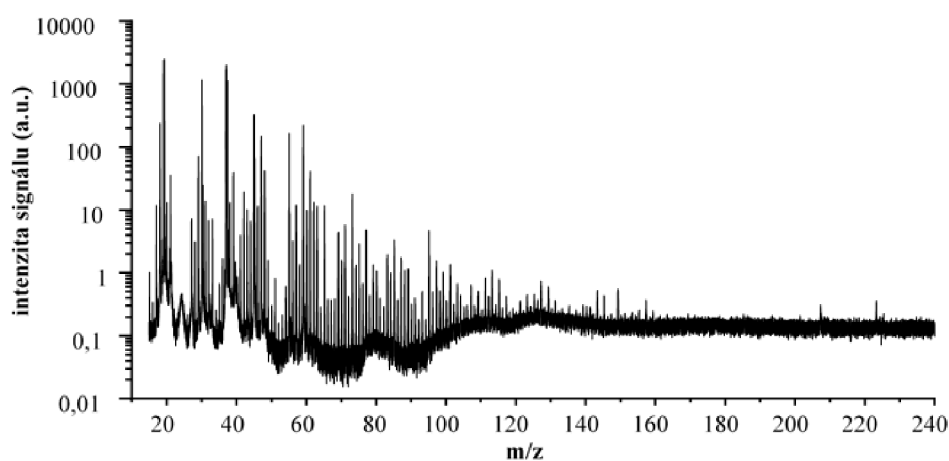
přesná hmotnost	m/z	vzorec	sloučenina
27,023	28	C ₂ H ₃	vinylový radikál
40,031	41	C ₃ H ₄	propyn
56,063	57	C ₄ H ₈	buten
59,050	60	C ₃ H ₇ O	1-metylethoxy radikál
68,063	69	C ₅ H ₈	isopren
68,026	69	C ₄ H ₄ O	furan
74,001	75	C ₂ H ₂ O ₃	kyselina glyoxalová
76,052	77	C ₃ H ₈ O ₂	propylenglykol
82,078	83	C ₆ H ₁₀	cyklohexen
82,042	83	C ₅ H ₆ O	2-metylfuran
84,094	85	C ₆ H ₁₂	cyklohexan
90,068	91	C ₄ H ₁₀ O ₂	2,3-butandiol
89,995	91	C ₂ H ₂ O ₄	kyselina šťavelová
94,042	95	C ₆ H ₆ O	fenol
94,078	95	C ₇ H ₁₀	1,3-cykloheptadien
98,110	99	C ₇ H ₁₄	cykloheptan
100,125	101	C ₇ H ₁₆	heptan
112,125	113	C ₈ H ₁₆	okten
126,141	127	C ₉ H ₁₈	nonen
128,157	129	C ₉ H ₂₀	nonan
128,063	129	C ₁₀ H ₈	naftalen
142,172	143	C ₁₀ H ₂₂	dekan
144,115	145	C ₈ H ₁₆ O ₂	kyselina oktanová
148,125	149	C ₁₁ H ₁₆	pentylbenzen
206,073	207	C ₁₅ H ₁₀ O	2,3-difenyl-2-cyklopropen
222, 235	223	C ₁₆ H ₃₀	1-hexadecyn



Obr. 6 Hmotnostní spektrum při průtoku CO₂ 100 sccm a výbojem při 30 mA



Obr. 7 Hmotnostní spektrum při průtoku CO₂ 100 sccm, H₂ 1 sccm a výbojem při 30 mA



Obr. 8 Hmotnostní spektrum při průtoku CO₂ 100 sccm, H₂ 3 sccm a výbojem při 30 mA

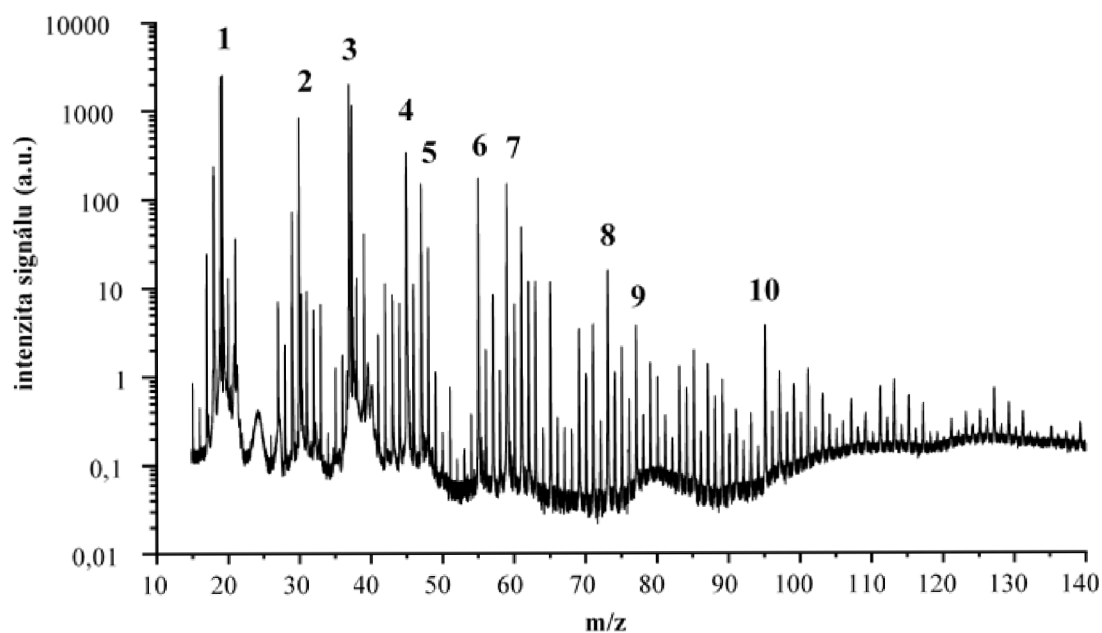
4.3 Analýza plynných produktů vznikajících při výboji ve směsi CO₂ a H₂

Poslední část měření představovala speciální dlouhodobý pokus (celkem 2 000 cyklů), kdy se postupně v čistém CO₂ zapálil výboj a poté byl přidán průtok H₂. Na Obr. 9 se nachází část hmotnostního spektra průměrných hodnot m/z během celého měření, kde jsou vyznačeny charakteristické píky. Bylo vybráno pouze 10 vznikajících plynných produktů s nejvyšší koncentrací. V Tab. 4 se nachází dané produkty, které mohly vznikat při výboji ve směsi CO₂ a H₂. Opět jsou tyto sloučeniny vybrány jako nejvíce pravděpodobné a k některým hmotnostem může být přiřazeno více sloučenin. Vybranými detekovanými sloučeninami jsou např. acetaldehyd C₂H₄O (45 m/z), propan C₃H₈ (45 m/z), etanol C₂H₆O (47 m/z), aceton C₃H₆O (59 m/z), pentan C₅H₁₂ (73 m/z) a fenol C₆H₆O (95 m/z). Porovnáním těchto produktů s produkty vznikající pouze v čistém CO₂ bez výboje zjistíme, že většina identifikovaných produktů je pravděpodobně z pozadí. U některých ale jejich intenzita po zapnutí výboje skokově narůstá, což znamená, že se také při výboji nově vytváří (např. eten, etanol, 1,3-butadien, viz Obr. 10). Pouze poslední 2 píky (4 sloučeniny z Tab. 4) jsou nově vytvořeny. Tyto dva detekované produkty nejspíše vznikaly až v druhé polovině měření (při výboji ve směsi CO₂ a H₂). Pokud porovnáme hmotnostní spektrum pozadí (Obr. 5) a hmotnostní spektrum při výboji ve směsi CO₂ a H₂ (Obr. 9), můžeme si všimnout, že intenzita píků je vyšší spíše u vyšších hmotností, zejména od hodnoty 60 m/z. Vyšší nárůst intenzity pozorujeme i u píku s hodnotou 30 m/z. Této hodnotě odpovídají radikály (formylový, etylový). Může to být ale i hodnota 29 m/z, která odpovídá pravděpodobně ethenu (C₂H₄). Tato sloučenina je i znázorněna v Obr. 10 (červená), kde můžeme vidět odezvu při dodání proudu a vytvoření výboje.

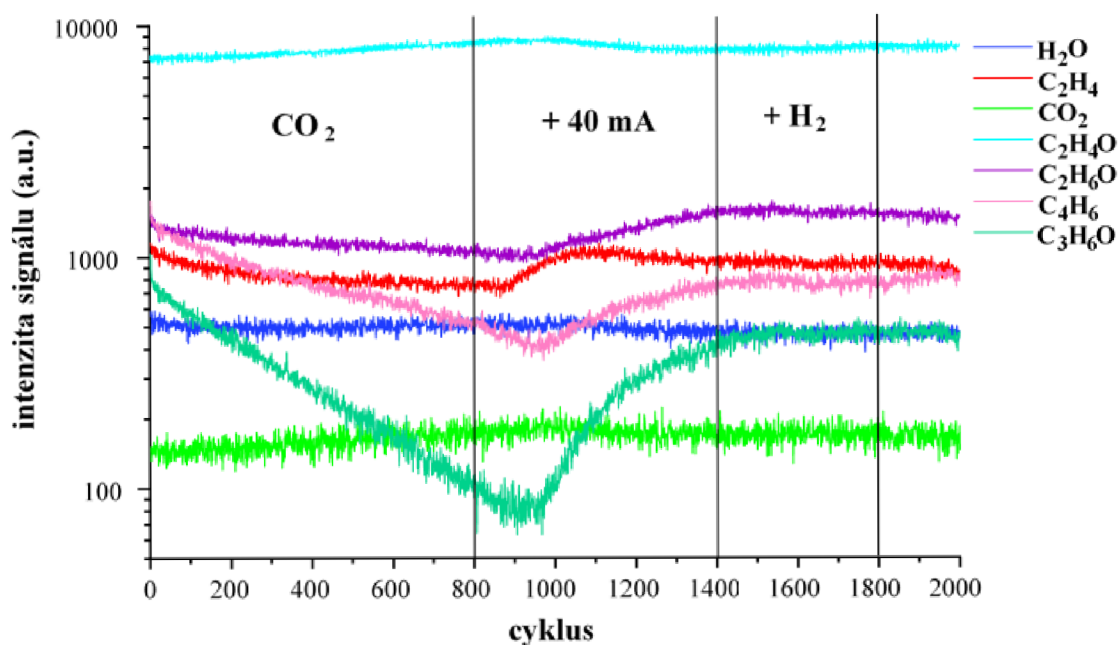
Změna intenzity signálu vybraných produktů při dlouhodobém měření s postupnou změnou podmínek je znázorněna na Obr. 10. Vybranými sloučeninami jsou voda H₂O (tmavě modrá), ethen C₂H₄ (červená), oxid uhličitý CO₂ (zelená), acetaldehyd C₂H₄O (světle modrá), etanol C₂H₆O (fialová), 1,3-butadien C₄H₆ (růžová) a aceton C₃H₆O (tmavě zelená). Začátek měření probíhal pouze v čistém CO₂ při průtoku 100 sccm, poté byl dodán proud 40 mA (od 800. cyklu), při kterém byl vytvořen elektrický výboj. Nakonec byl dodán H₂ při průtoku 3 sccm (od 1 400. cyklu). Před koncem měření byl zastaven průtok H₂ a zhasnut elektrický výboj vypnutím dodávaného proudu. Poté bylo vyčkáno na ustavení rovnováhy (od 1 800. cyklu) a ukončen průběh měření. Z Obr. 10 je patrné, že největších změn bylo dosaženo při dodání proudu 40 mA a vzniku výboje. Největší odezvu můžeme vidět u acetonu (C₃H₆O), který nejvíce reagoval během měření. Skokově také narostla koncentrace etenu, etanolu a 1,3-butadienu. Naopak sloučeniny H₂O (19 m/z), CO₂ (45 m/z) a acetaldehyd (45 m/z) nevykazují téměř žádnou kvantitativní změnu a jejich koncentrace je v podstatě konstantní.

Tab. 4 Identifikované sloučeniny vznikající při výboji ve směsi CO_2 a H_2

č.	přesná hmotnost	m/z	Sumární vzorec	sloučenina
1	18,011	19	H_2O	voda
2	29,003	30	CHO	formylový radikál
2	29,039	30	C_2H_5	etylový radikál
3	36,021	37	H_4O_2	dimer vody (monohydrát kyslíku)
4	43,990	45	CO_2	oxid uhličitý
4	44,026	45	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	acetaldehyd
4	44,063	45	C_3H_8	propan
5	46,042	47	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	etanol
6	54,047	55	C_4H_6	1,3-butadien
7	58,078	59	C_4H_{10}	butan
7	58,042	59	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	aceton
8	72,094	73	C_5H_{12}	pentan
8	72,058	73	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	butanal
9	76,052	77	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	propylenglykol
9	76,016	77	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	kyselina glykolová
10	94,042	95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	fenol
10	94,078	95	C_7H_{10}	1,3-cykloheptadien



Obr. 9 Hmotnostní spektrum průměrných naměřených hodnot při výboji ve směsi CO_2 a H_2 (podmínky: CO_2 100 sccm, H_2 3 sccm, výboj 40 mA)



Obr. 10 Závislost relativní intenzity vybraných produktů (složených z C, O a H) na cyklech při výboji ve směsi CO_2 a H_2 (podmínky: CO_2 100 sccm, H_2 3 sccm, výboj 40 mA)

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce byla zaměřená na simulaci chemických procesů v atmosféře planety Mars iniciovaných doutnavým výbojem při atmosférickém tlaku a laboratorní teplotě. Plazma bylo vytvořeno pomocí doutnavého výboje při vložení stejnosměrného proudu. Byly zaznamenány hodnoty při konstantním průtoku CO_2 , při vložení proudu, který se postupně měnil, a také s přidavkem vodíku o různém průtoku. Identifikované produkty vznikající ve výboji byly stanoveny pomocí PTR-TOF-MS. Naměřená spektra byla zaznamenána v rozsahu od 10 do 500 m/z, přičemž reálně byly využity pouze hodnoty s vyšší intenzitou od 15 do 240 m/z. Podle naměřených hmotností byly zjištěny možné sloučeniny, které se tvořily. Je zřejmé, že se tvořily pouze sloučeniny složené z prvků C, H a O. Hlavními detekovanými produkty ve všech měření byly především jednoduché alifatické uhlovodíky a alkoholy. Nejvíce výrazné píky byly identifikovány a zaznamenány do tabulek. Většina sloučenin byla tvořena pouze v čistém CO_2 . Příkladem jsou eten C_2H_4 (29 m/z), etan C_2H_6 (31 m/z), etanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (47 m/z), 1,3-butadien C_4H_6 (55 m/z), aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (59 m/z), pentan C_5H_{12} (73 m/z), benzen C_6H_6 (79 m/z), 1-pentanol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (89 m/z).

Byl zkoumán vliv změny dodávání proudu (20, 30, 40 mA) do výboje a také vliv příměsí vodíku. Z naměřených relativních intenzit vyplývá, že se zvyšující se koncentrací průtoku H_2 vzniká větší množství látek s vyšší molekulovou hmotností. Bylo také zjištěno, že změna proudu nemá výrazný vliv na rozdíl intenzit v hmotnostních spektrech.

Jedno dlouhé měření bylo zaměřeno na postupnou změnu podmínek v reaktoru, a to od konstantního průtoku hlavního plynu (CO_2) bez výboje, zapnutí výboje, přidavku příměsí H_2 , až po jejich postupné vypnutí. Se zapnutím výboje byl zaznamenán výrazný nárůst tvorby etenu, etanolu a 1,3-butadienu. Největší změna se také projevila u acetonu, který bylo možné detekovat při hmotnosti 59 m/z. Naopak u CO_2 , H_2O a acetaldehydu nebyly pozorovány téměř žádné změny intenzity signálu.

Nevýhodou vyhodnocení produktů vznikajících v elektrickém výboji pomocí PTR-TOF-MS je to, že k některým hmotnostem může být přiřazeno více sloučenin. Pro jasnější identifikaci bychom museli zapojit i další analytické metody, například plynovou chromatografii.

Většina detekovaných látek ve výboji se shoduje s potvrzenými identifikovanými látkami i v atmosféře Titanu, kterou tvoří směs metanu a příměsí CO_2 . [38] Těmito experimenty (při simulaci atmosféry Marsu i Titanu) by bylo zajímavé se nadále věnovat a zkoumat další možné procesy účinku elektrického výboje s různými změnami vnějších vlivů.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] SCHMIEDT, Lukáš. *Úvod do fyziky plazmatu* [online]. [2006] [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=0>
- [2] FITZPATRICK, Richard, 2014. Plasma Physics: An Introduction. *Plasma Physics* [online]. Plasma Physics: CRC Press, Taylor & Francis Group [cit. 2018-12-16]. Dostupné z: <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/plasma/Plasma/index.html>
- [3] Chen F.: *Úvod do fyziky plazmatu*, Academia, Praha, 1984.
- [4] Martišovitš V.: *Základy fyziky plazmy*, skripta, Univerzita Komenského, Bratislava, 2001.
- [5] Kracík J., Slavík, J. B., Tobiáš, J.: *Elektrické výboje*, SNTL Praha, 1964.
- [6] Howatson A. M.: *An Introduction to Gas Discharges*, Pergamon Press, 1965
- [7] Papoular R.: *Electrical Phenomena in gases*, Iliffe Books London, 1965
- [8] Kracík, Tichý, Slavík: *Elektronika (Výboje elektřiny v plynech)*, SNTL Praha, 1957.
- [9] Gross B.: *Technika plazmatu*, VUT Brno, 1985
- [10] I. Langmuir, “Oscillations in ionized gases,” *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S* 14, p. 628, 1928.
- [11] TENZLER, Dana, 2019. Saturnův měsíc Titan – budoucí zastávka na cestě ke hvězdám. *IDNES.cz - s námi víte víc* [online]. MAFRA, a. s.: MAFRA, čtvrtek 17.3.2016 8:00 [cit. 2019-01-29]. Dostupné z: <https://danatenzler.blog.idnes.cz/blog.aspx?c=499303>
- [12] Mars – Educational facts and history of the planet Mars, 2018. *The Nine Planets Solar System Tour* [online]. Nine Planets [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://nineplanets.org/mars.html>
- [13] *Tenké vrstvy*. http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf, staženo dne: 06. 02. 2019.
- [14] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Anton Humár.
- [15] Elektřina, 2018. *Skupina ČEZ* [online]. Praha: ČEZ [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/elektrina/fyz8.htm>

-
- [16] AFTANAS, Milan, 2018. Fyzika plazmatu – výboje. *Matematicko-fyzikální fakulta* [online]. Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta: Matematicko-fyzikální fakulta [cit. 2018-11-27]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=3#doutnavy>
- [17] KUBALA, Petr, ©2017. Na měsíci Titan mohly být podmínky k životu. *Exoplanety* [online]. exoplanety: exoplanety, 30. 6. 2009 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://www.exoplanety.cz/2009/06/30/titan-a-zivot/>
- [18] STEWART, Doug, ©2018. Harold Urey. *Famous Scientists* [online]. Famous Scientists: Famous Scientists [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: <https://www.famousscientists.org/harold-urey/>
- [19] M. ZYDOWSKY, Thomas, ©2018. Harold Urey – Chemistry encyklopedia – water, mass. *Chemistry Explained* [online]. Chemistry Explained: Advameg [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <http://www.chemistryexplained.com/Te-Va/Urey-Harold.html>
- [20] A. MATHEZ, Edmond, ©2000. Profil: Harold C. Urey: Discoverer deuteria a vyšetřovatel původu života, původ planet a klima rané země |AMNH. *American museum of Natural History | New York City* [online]. Americké muzeum přírodních dějin: New Press [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <https://www.amnh.org/learn-teach/curriculum-collections/cosmic-horizons/profile-harold-c.-urey>
- [21] BABÁNKOVÁ, Dagmar, 2005. *Využití velkých laserových jisker pro laboratorní simulaci chemických účinků dějů o vysoké hustotě energie v planetárních atmosférách*. Praha. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Doc.RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.
- [22] JOHNSON, A. P., H. J. CLEAVES, J. P. DWORKIN, D. P. GLAVIN, A. LAZCANO a J. L. BADA, 2008. The Miller Volcanic Spark Discharge Experiment. *Science* [online]. 322(5900), 404-404 [cit. 2018-11-10]. DOI: 10.1126/science.1161527. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1161527>
- [23] PETROV, Alexej, ©1999-2018. Millerovy pokusy o vytvoření života ve zkumavce byly mnohem úspěšnější, než on sám věřil – Gazeta.Ru. *Aktuality – Gazeta.Ru* [online]. Moskva, Rusko: Gazeta.Ru JSC, 18. 10. 2008, 17:17 [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: https://www.gazeta.ru/science/2008/10/18_a_2859247.shtml?updated
- [24] Mars – Solar System Exploration: NASA science, 1998. *Solar System Exploration: NASA science* [online]. Washington: NASA Agency Privacy Act Officer, 17. 4. 2018 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/mars/in-depth/>

-
- [25] Mars – Educational facts and history of the planet Mars, 2018. *The Nine Planets Solar System Tour* [online]. Nine Planets [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://nineplanets.org/mars.html>
- [26] FLASAR, F. M., 2005. Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition. *Science* [online]. 308(5724), 975-978 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1126/science.1111150. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1111150>
- [27] NIEMANN, H. B., S. K. ATREYA, S. J. BAUER, et al., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* [online]. 438(7069), 779-784 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1038/nature04122. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04122>
- [28] NAVARRO-GONZÁLEZ, Rafael a Sandra I RAMÍREZ, 1997. Corona discharge of Titan's troposphere. *Advances in Space Research* [online]. 19(7), 1121-1133 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/S0273-1177(97)00361-X. ISSN 02731177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027311779700361X>
- [29] NAVARRO-GONZÁLEZ, R., S.I. RAMÍREZ, J.G. DE LA ROSA, P. COLL a F. RAULIN, 2001. Production of hydrocarbons and nitriles by electrical processes in Titan's atmosphere. *Advances in Space Research* [online]. 27(2), 271-282 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/S0273-1177(01)00057-6. ISSN 02731177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117701000576>
- [30] RAMÍREZ, Sandra I., Rafael NAVARRO-GONZÁLEZ, Patrice COLL a François RAULIN, 2005. Organic chemistry induced by corona discharges in Titan's troposphere: Laboratory simulations. *Advances in Space Research* [online]. 36(2), 274-280 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/j.asr.2005.09.010. ISSN 02731177. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117705011208>
- [31] PLANKENSTEINER, Kristof, Hannes REINER, Bernd M. RODE, et al., 2007. Discharge experiments simulating chemical evolution on the surface of Titan. *Icarus* [online]. 187(2), 616-619 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/j.icarus.2006.12.018. ISSN 00191035. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103507000218>
- [32] COLL, P., D. COSCIA, M.C. GAZEAU, E. DE VANSSAY, J.C. GUILLEMIN a F. RAULIN, 1995. Organic chemistry in Titan's atmosphere: New data from laboratory simulations at low temperature. *Advances in Space Research* [online]. 16(2), 93-103 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/0273-1177(95)00197-M. ISSN 02731177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/027311779500197M>

-
- [33] KLOUDA, Pavel, 2003. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 132 s.: il. ISBN 80-86369-07-2.
- [34] GROSS, Jürgen H. *Mass spectrometry: a textbook*. Berlin: Springer, 2004, xviii, 518 s.: il. ISBN 3-540-40739-1.
- [35] ELLIS, Andrew M. a Christopher A. MAYHEW, 2014. *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Ilustrované vydání. Chichester, West Sussex: John Wiley. ISBN 978-1-118-68412-2.
- [36] ANONYMOUS, 1946. Proceedings of the American Physical Society. *Physical Review* [online]. 69(11-12), 674-674 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1103/PhysRev.69.674. ISSN 0031899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.69.674>
- [37] SANDERS, Willy, ©2019. What is Optical Emission Spectroscopy (OES)? | Hitachi. *Analysis Solutions | Materials Analysis | Industrial Applications | Hitachi* [online]. Hitachi High-Tech Analytical Science: Windrush Court, Abingdon Business Park, Abingdon OX14 1SY, 25. října 2017 [cit. 2019-03-15]. Dostupné z: [https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-\(oes\)/](https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-(oes)/)
- [38] MAZANKOVA, V., L. TOROKOVA, F. KRCMA, N. J. MASON a S. MATEJCIK, 2016. *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]. 46(4), 499-506 [cit. 2019-05-20]. DOI: 10.1007/s11084-016-9504-3. ISSN 0169-6149. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11084-016-9504-3>