



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

ŠTÚDIUM CHEMICKÝCH PROCESOV V ATMOSFÉRACH EXOPLANÉT

STUDY OF CHEMICAL PROCESSES IN EXOPLANETARY ATMOSPHERES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Stanislav Chudják

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1007/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Stanislav Chudják**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Štúdium chemických procesov v atmosférach exoplanét

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je laboratorní studium chemických procesů iniciovaných elektrickými výboji v plynných směsích odpovídajících exoplanetárním atmosférám. Dílčí úkoly jsou následující:

1. Prostudujte chemické složení atmosfér Titanu a Marsu a fyzikální podmínky při povrchu těchto vesmírných těles.
2. Seznamte se s technikou hmotnostní spektrometrie s reaktivní ionizací.
3. Realizujte elektrické výboje ve zvolených směsích za vybraných podmínek a sledujte vznikající produkty pomocí in situ PTR-TOF.
4. Charakterizujte vlastní elektrické výboje pomocí elektrických a optických měření.
5. Pokuste se interpretovat získané výsledky.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

Bc. Stanislav Chudják
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V predkladanej práci bol generovaný abnormálny dútnavý výboj pri atmosférickom tlaku, v plynnej zmesi metánu (1 až 5 %) v dusíku, pre simuláciu atmosféry mesiaca Titan. Výboj bol charakterizovaný pomocou optickej emisnej spektrometrie, ktorá potvrdzuje prítomnosť aktívnych foriem dusíka a radikálov vznikajúcich z metánu. Okrem toho boli tiež pozorované spektrálne pásy CN radikálu. Intenzity vybraných spektrálnych systémov boli študované v závislosti na prúde dodávanom do výboja a zmene v zložení plynnej zmesi. Rotačná teplota bola stanovená z druhého pozitívneho systému dusíka na hodnotu približne 2000 K. Z rovnakého systému bola stanovená aj vibračná teplota v závislosti na koncentrácii plynnej zmesi od 3000 K (1 % CH₄) do 3600 K (5 % CH₄). Vibračná teplota prvého negatívneho systému dusíka rástla s výkonom a klesala s koncentráciou metánu v intervale od 3700 K do 4200 K. Rovnakú závislosť mala vibračná teplota vypočítaná pre fialový spektrálny systém CN, ktorej hodnota bola 4600 až 5800 K. Stabilné produkty vznikajúce v reaktore boli analyzované pomocou hmotnostného spektrometra s protónovou ionizáciou a s analyzátorom doby letu. Detegovaných bolo množstvo alifatických uhľovodíkov, niektoré aromatické uhľovodíky a tiež pomerne veľa amino či kyano zlúčenín. So vzrastajúcou koncentráciou metánu vznikalo viac látok s vyššou molekulovou hmotnosťou a menej jednoduchých látok, ktoré sa pravdepodobne spotrebúvali na zložitejšie látky. Ich relatívne intenzity boli stanovené za rovnakých podmienok, ako boli namerané optické emisné spektrá.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Exoplanéty, mesiac Titan, abnormálny dútnavý výboj, optická emisná spektrometria, hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou

ABSTRACT

In the present work, the abnormal glow discharge at atmospheric pressure was generated in the nitrogen-methane (1 to 5 %) gaseous mixtures related to the Titan's atmosphere. The discharge itself was monitored by optical emission spectrometry that confirmed presence of active nitrogen species and various radicals formed from methane. Besides them, the CN spectral bands were observed. Intensities of all light emitting species were studied in the dependence on applied power and composition of nitrogen-methane mixture. The rotational temperature of about 2000 K was calculated from the second positive nitrogen system. The vibrational temperature also obtained from neutral nitrogen molecule increased nearly directly with methane from 3000 K (1 % CH₄) to 3600 K (5 % CH₄). In the contrary, vibrational temperature obtained from nitrogen molecular ion decreased with methane in the gaseous mixture and increased with applied discharge power from 3700 K to 4200 K. The same trend showed the vibrational temperature calculated from violet system of CN with value from 4600 K to 5800 K. The stable discharge products were analysed by proton transfer time of flight mass spectrometry of the exhausting gas. Presence of many aliphatic and some aromatic hydrocarbons was confirmed as well as quite a lot of amino and cyano compounds. Increasing concentrations of methane have produced more substances with higher molecular weight and less simple substances that were likely to be consumed on more complex substances. Their relative intensities were determined under the same conditions as optical emission spectra were collected.

KEYWORDS

Exoplanets, Titan moon, abnormal glow discharge, optical emission spectrometry, proton transfer time of flight mass spectrometry

CHUDJÁK, S. *Štúdium chemických procesov v atmosférach exoplanét*. Brno: Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická, 2017. 68 s. Vedúci diplomovej práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Moje veľké poďakovanie na tomto mieste patrí vedúcemu mojej diplomovej práce doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, PhD. najmä za jeho čas, veľmi cenné rady a odborné vedenie pri riešení a spracovávaní diplomovej práce. Tiež by som rád poďakoval Mgr. Věře Mazánkovej, PhD. za pomoc pri realizácii vybraných meraní. V neposlednej rade by som chcel poďakovať celej mojej rodine a priateľke, za podporu počas môjho celého štúdia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Exoplanéty	8
2.2	Mars	10
2.3	Mesiac Titan	12
2.4	Experimentálne simulovanie atmosféry Marsu a Titanu	14
2.5	Kĺzavý oblúkový výboj.....	17
2.6	Analytické metódy	19
2.6.1	Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou	19
2.6.2	Optická diagnostika plazmy	22
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	24
3.1	Cieľ práce	24
3.2	Schéma experimentálnej aparatury.....	25
3.3	Optická emisná spektroskopia plazmy	28
3.3.1	Výpočet rotačnej teploty.....	29
3.3.2	Výpočet vibračnej teploty.....	30
3.4	Hmotnostný spektrometer Ionicon PTR-TOF-MS 1000	33
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
4.1	Spracovanie výsledkov z OES meraní.....	35
4.2	Výsledky a diskusia PTR-TOF-MS meraní.....	47
4.2.1	Kalibrácia PTR-TOF-MS 1000	47
4.2.2	Analýza plynných produktov vznikajúcich vo výboji.....	52
4.2.3	Teoretický vznik niektorých vybraných detegovaných látok.....	60
5	Záver.....	62
6	Literatúra.....	63
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	68

1 ÚVOD

Prvé úvahy o existencii exoplanét siahajú až do 18. storočia, no hlavne kvôli nedostatočnej technike sa ešte len v minulom roku oslavovalo dvadsiate výročie prvého objavenia exoplanéty 51 PEG b, takže ide o pomerne dosť novú záležitosť. Dnes sú už tisíce vedecky potvrdených exoplanét, a preto vo svete vzniká stále viac štúdií zameraných na ich objavovanie, skúmanie či charakterizáciu. Aj keď s každou ďalšou novo objavenou exoplanétou sa rozširujú naše znalosti, súčasne platí, že zostáva stále veľmi veľa nezodpovedaných otázok pri ich porozumení [1, 2].

Už samotné planéty Slnčnej sústavy sú od seba odlišné či už vo veľkosti, chemickom zložení, teplote, relatívnej hustote, či vzdialenosti od Slnka a pri exoplanétach sú tieto rozdiely ešte väčšie. Preto sa hľadajú také planéty, ktoré majú čo najviac podobné podmienky Zemi.

Najviac skúmanými objektmi vo vesmíre sú Mars a tiež Saturnov najväčší mesiac Titan, pretože zloženie jeho atmosféry je podobné atmosfére na Zemi v dobe jej vzniku. To znamená, že najviac zastúpený je dusík, potom metán, malé množstvo uhľovodíkov (etán, acetylén, propán...) a dusíkaté zlúčeniny ako napr. kyanovodík [3, 4, 5]. Dôležité je porovnanie teploty a tlaku, ktorý je v prípade Titanu podobný ako na Zemi ($1-1,5 \times 10^5$ Pa), zatiaľ čo teplota (94 K) je veľmi nízka nato, aby prebiehal vznik dôležitých zlúčenín, resp. ich vznik je extrémne pomalý. V prípade existencie oblačnosti (vrátane vulkanickej) sa v atmosfére objavujú elektrické výboje (blesky), ktoré iniciujú disociáciu molekúl atmosférických plynov a tým otvárajú cestu k celej rade chemických reakcií, či už na báze radikálov, alebo aj neutrálnych molekúl. Štúdie, ktoré sa zaoberajú podobnou problematikou preto predpokladajú existenciu bleskov v nižších častiach atmosféry Titanu. Medzi hlavné produkty elektrických výbojov patria HCN, C₂N₂, C₂H₂, C₂H₆, NH₃ [3, 6, 7].

Predkladaná práca sa zaoberá laboratórnou simuláciou chemických procesov, reflektujúcich zloženie atmosfér exoplanét za podmienok, ktoré sa blížia reálnym podmienkam. Prebiehajúce chemické procesy, vznikajúce produkty a ich premeny na zložitejšie látky boli študované pomocou optickej emisnej spektroskopie (OES) a hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou (PTR-MS).

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Exoplanéty

Exoplanéty, alebo aj extrasolárne planéty, sú planéty, ktoré obiehajú okolo inej hviezdy ako je Slnko, teda patria do inej planetárnej sústavy. Niektoré exoplanéty majú obežnú dráhu podobnú Zemi a my ich vidíme ako tranzitujúce, to znamená, že raz sú pred materskou hviezdou a raz za hviezdou (obr. 1). Táto skutočnosť umožnila detekciu samotných exoplanét, a tiež aj stanovenie ich fyzikálno-chemických vlastností. Pomocou veľmi presných spektroskopických prístrojov, ktoré merajú v IČ oblasti, pretože tu hviezda žiari menej a planéta viac, sa pozorujú dve spektrá. Prvé spektrum planéta plus hviezda sa nameria vtedy, keď je planéta pred hviezdou a druhé spektrum samotnej hviezdy sa pozoruje, keď sa planéta schová za hviezdu. Na základe rozdielu týchto spektier sa získa IČ spektrum samotnej planéty, respektíve jej atmosféry. Väčšina exoplanét bola objavená nepriamymi metódami a môžeme teda určiť len niektoré ich parametre, ako je napríklad hmotnosť, resp. polomer. Existujú ale rôzne spektroskopické modely, pomocou ktorých sa vyššie uvedenou metódou dajú získavať veľmi slušné informácie o atmosférach exoplanét [8, 9, 10].



Obr. 1: Schéma priebehu zákrytu materskej hviezdy exoplanétou. Dolná krivka znázorňuje priebeh jasnosti hviezdy.

Väčšina exoplanét obieha okolo hviezd, ktoré sú podobné Slnku a takto sú potom nastavené aj programy hľadajúce exoplanéty. Hviezdy sa skladajú predovšetkým z ľahkých prvkov ako vodík, hélium, ale obsahujú tiež veľa ťažkých prvkov. Množstvo ťažkých prvkov je vyjadrené ich metalicitou. Štatisticky je vyššia pravdepodobnosť, že sa exoplanéty nachádzajú pri hviezde s vyššou metalicitou [11].

Zatiaľ objavené exoplanéty sú celkom rozmanité, čo možno nie je až také prekvapivé, keďže už len v našej slnečnej sústave, ktorá má iba 8 známych planét sa rozlišujú 3 kategórie. Dve hlavné kategórie sú terestriálne planéty, medzi ktoré patrí Merkúr, Venuša, Zem a Mars a druhú kategóriu veľkých plyných planét tvorí Jupiter, Saturn, Urán a Neptún, pri čom posledné dve planéty spadajú do podkategórie ľadových planét. Terestriálne planéty sa skladajú z kameňov a kovov a majú tenkú atmosféru. Veľké plyné planéty Jupiter a Saturn

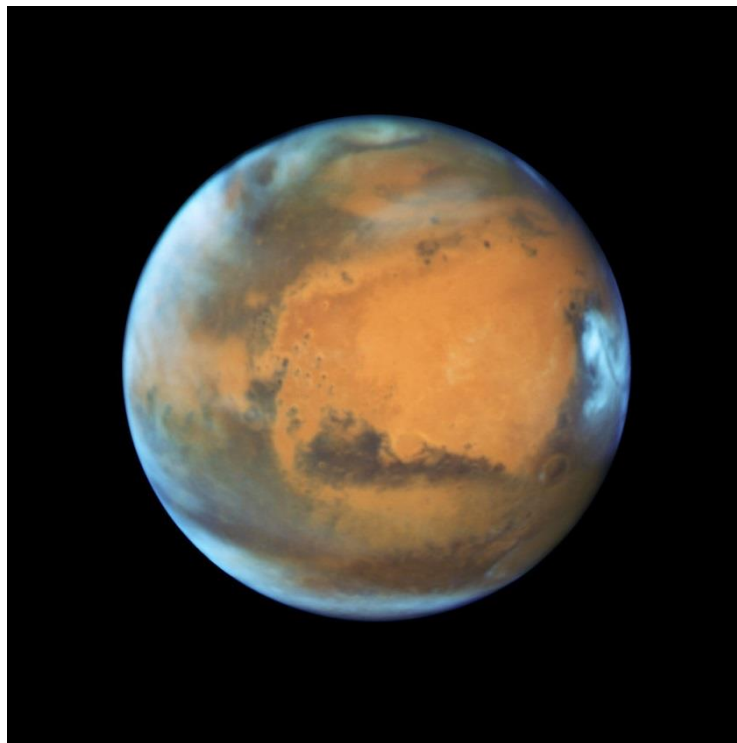
obsahujú predovšetkým vodík a hélium s masívnou atmosférou a tekuté kovy vo vnútri. Ľadové planéty Urán a Neptún obsahujú najmä vodu, metán a amoniak [11, 12].

Pozorovacia technika nám najprv umožnila pozorovať tie najhmotnejšie veľké plynné planéty, často až niekoľkokrát hmotnejšie než Jupiter. Exoplanéty, ktoré vznikajú vo väčšej vzdialenosti od hviezdy, v tzv. snežnej vzdialenosti, t.j. v oblasti, v ktorej je voda v pevnom skupenstve, sa nazývajú ľadové planéty. Ich plášte sa skladajú s vodno-metánovo-čpavkovej zmesi a ich veľké hmotné atmosféry sú zložené najmä z vodíka a hélia, čím sa podobajú na veľké plynné planéty. Keďže sa objavilo niekoľko takýchto exoplanét, ktoré môžu migrovať do snežných vzdialeností, tak sa predpokladá, že existujú aj tzv. vodné exoplanéty. Terestriálne exoplanéty podobné Zemi, sú najmenšie planéty a najťažšie detekovateľné. Najväčšou neznámou týchto exoplanét sú ich atmosféry, ktoré sa môžu rapídne líšiť v závislosti na ich veku či zložení. Veľké plynné planéty majú mohutnú prvotnú vodíkovú atmosféru, zatiaľ čo terestriálne planéty si prvotnú atmosféru neudržia, ale naopak si vytvoria novú, sopečnou, či vulkanickou činnosťou. Ďalším teoretickým modelom planét sú uhlíkové planéty, ktoré by vznikli s nižším obsahom kyslíka a väčším zastúpením uhlíka. Mali by tiež železné jadro, obalené roztaveným karbidom kremíka či titánu. Pri pohľade zo Zeme budú však ťažko rozlíšiteľné od pevných či vodných exoplanét. Exoplanéty, ktoré vznikajú v blízkosti pulzarov sa nazývajú pulzarové. Zo zmien periódy veľmi presných pulzov materskej neutrónovej hviezdy je možné objavovať veľmi málo hmotné exoplanéty, až o hmotnosti trpasličej planéty. Nie je jasné, či ide o pozostatky pôvodných planét, ktoré ostali po výbuchu supernovy, alebo o nové planéty, vytvorené z hmoty po výbuchu [2, 13].

Kvôli obrovskej vzdialenosti exoplanét od Zeme, máme o nich len veľmi málo informácií, ktoré by sa dali porovnávať s laboratórnymi výsledkami. Preto sa v práci ďalej bude hovoriť o terestriálnej planéte Mars a najmä o druhom najväčšom mesiaci slnečnej sústavy Titane. Vďaka sonde Cassini s pristávacím modulom Huygens sa získalo veľa významných dát, na základe ktorých sa stal Titan dobrým objektom pre výskum súvisiaci so vznikom života.

2.2 Mars

Prvé pozorovania Marsu (obr. 2) sú známe už pred našim letopočtom, keďže túto červenú planétu môžeme vidieť aj voľným okom. Mars je tiež prvou planétou, na ktorú bola vyslaná sonda. Už v roku 1964 sonda Mariner 4 poslala snímky povrchu Marsu. O 7 rokov neskôr na povrchu Marsu pristáli aj prvé dva moduly Mars 1 a Mars 2. Odvtedy bol Mars skúmaný niekoľkými sondami vrátane zatiaľ najkomplexnejšej a najdrahšej misie s názvom Curiosity. Toto robotické vozidlo s vyše 80 kg vedeckého vybavenia je na Marse od roku 2012 a jeho misia stále pokračuje [14].



Obr. 2: Fotografia planéty Mars vyhotovená pomocou Hubblovho teleskopu v dobe keď bola planéta vzdialená 80 miliónov km od Zeme [15].

Dôvodom tak veľkej pozornosti môže byť, v porovnaní s ostatnými vesmírnymi telesami, relatívne malá vzdialenosť od Zeme, pevný povrch a riedka atmosféra. Ďalším dôležitým aspektom je určite to, že Mars má najpriateľnejšie klimatické podmienky pre život spomedzi všetkých ostatných planét Slnecnej sústavy. Stále však platí, že sú značne odlišné od tých pozemských a človek by na povrchu Marsu nemohol prežiť. Niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti Marsu sú v tab. 1, v ktorej sú tiež vlastnosti mesiaca Titan porovnané s planétou Zem [14].

Tab. 1: Porovnanie charakteristických vlastností Zeme, Marsu a Titanu [14, 16, 17].

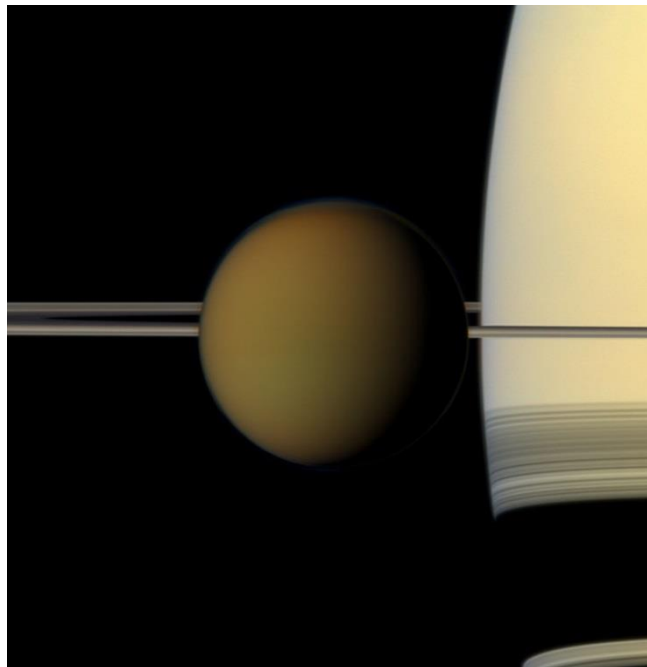
	Zem	Mars	Titan
Priemer	12 756 km	6 805 km	5 150 km
Hmotnosť	$5,974 \cdot 10^{24}$ kg	$6,418 \cdot 10^{23}$ kg	$1,345 \cdot 10^{23}$ kg
Teplota na povrchu	288 K	210 K	94 K
Hustota	5,515 kg/m ³	3,934 g/cm ³	1,88 g/cm ³
Atmosferický tlak	$1 \cdot 10^5$ Pa	600-1000 Pa	$1,5 \cdot 10^5$ Pa
Stredná vzdialenosť od Slnka	1 a.u.	1,52 a.u.	9,5 a.u.
Gravitačné zrýchlenie	9,7801 m/s ²	3,69 m/s ²	1,35 m/s ²
Zloženie atmosféry pri povrchu	N ₂ 78,1 %, O ₂ 20,9 % Ar 0,9 %	CO ₂ 95,3 % N ₂ 2,7 % Ar 1,6 %	N ₂ 98 % CH ₄ 1,8 %

Atmosféra Marsu

Hlavnou časťou atmosféry Marsu je oxid uhličitý, ale kvôli veľmi nízkemu tlaku (tab. 1), nevytvára dostatočný skleníkový efekt, čo má za následok veľké teplotné rozdiely medzi dňom a nocou. Na rovníku sa teploty bežne pohybujú od 180 K do 260 K, zatiaľ čo povrch Marsu sa môže zohriať až na 300 K. Okrem teplotných rozdielov dochádza na Marse aj k zmene tlaku počas striedania ročných období. V zime CO₂ kondenzuje na povrch v podobe snehu a v lete opäť sublimuje naspäť do atmosféry. Ďalšími významnými zložkami atmosféry Marsu sú inertné plyny dusík a argón, ktorých množstvo je konštantné. Avšak ich percentuálne zastúpenie sa môže meniť v závislosti od kondenzovania resp. sublimácie CO₂ [14, 18]. Atmosféra na Marse obsahuje 1000x menej vodných pár v porovnaní so Zemou, no aj tak je toto množstvo schopné kondenzovať a vytvárať oblačnosť. V atmosfére Marsu bol tiež objavený metán. V roku 2003 ho objavila sonda Mars Express a v roku 2014 Curiosity. Metán v atmosfére dlho nevydrží, pretože podlieha rozkladu UV žiarením, ktoré dopadá na nechránený povrch Marsu. Výsledky ukazujú, že metán musí na planéte neustále vznikať. Najpravdepodobnejšia teória je, že vzniká pri premene minerálu olivín na serpentín za prítomnosti tekutej vody, ktorá môže byť skrytá niekde pod povrchom. Pri pohľade na Mars je vidieť červenú planétu s dvoma bielymi polárnymi čiapočkami. Červenú farbu spôsobuje oxid železitý, ktorým je pokrytý takmer celý povrch Marsu [14, 19].

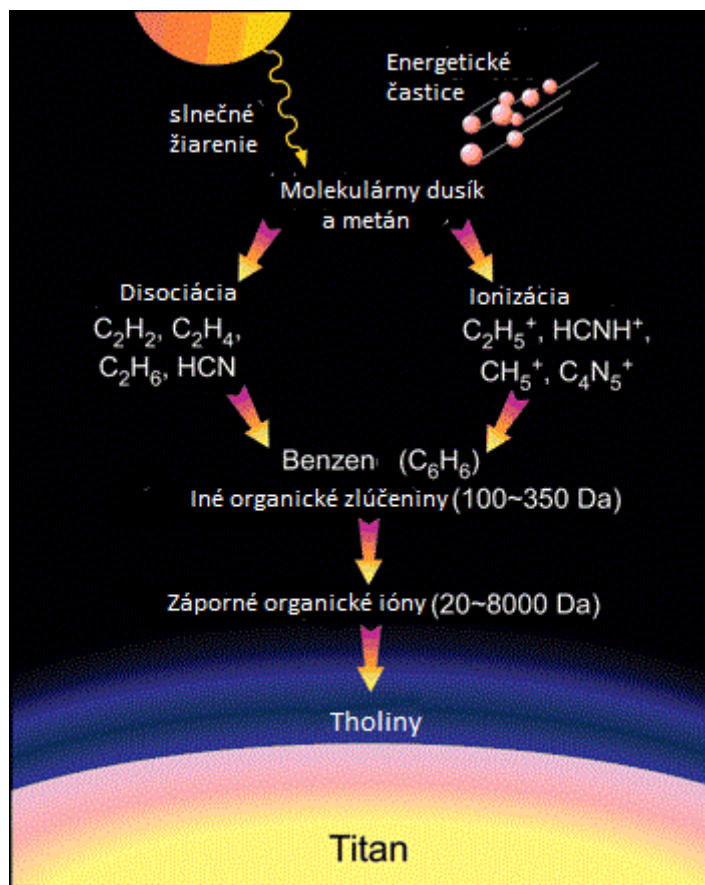
2.3 Mesiac Titan

Titan (obr. 3) sa stal vedecky veľmi zaujímavým, keď sa ukázalo, že jeho atmosféra založená na dusíku, je podobná atmosfére Zemi v dobe jej vzniku. Je to najväčší a najhustejší mesiac planéty Saturn a so svojím priemerom (tab. 1) je väčší než planéta Merkúr. Až do roku 1980, kedy sa k nemu dostala dostatočne blízko sonda Voyager, bol Titan považovaný za najväčší mesiac slnečnej sústavy, kvôli jeho veľmi veľkej atmosfére. Je to jediný známy mesiac s hustou a nepriehľadnou atmosférou, ktorá bráni priamemu pohľadu na jeho povrch. O povrchu a nižšej atmosfére sa preto získali informácie až po pristáti modulu Huygens neseného kozmickou sondou Cassini začiatkom roku 2005. Tá stanovila atmosférický tlak na 1,467 atm a teplotu na povrchu 93,65 K. Stanovil sa tiež teplotný gradient na $dT/dz = -1,3 \text{ K/km}$ [7, 16, 17].



Obr. 3: Najväčší Saturnov mesiac Titan, odfotený pred planétou a jej prstencom pomocou sondy Cassini [23].

Sonda Cassini okrem iného priblížila aj zloženie nepriepustnej aerosólovej hmly, ktorá bráni priamemu pohľadu na mesiac vo viditeľnom spektre. Tento aerosól vytvára charakteristické oranžovo hnedé sfarbenie atmosféry Titanu (obr. 3). Základom pre vznik aerosólu sú najzastúpenejšie plyny v atmosfére dusík a metán. Tie sa v najvyšších vrstvách atmosféry ionizujú indukovanými elektrónmi zo Saturnovej magnetosféry či VUV fotónmi zo Slnka. Následne vzniknuté reaktívne častice reagujú za vzniku cyklických až polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAH), ktoré sa nazývajú tholiny. Predpokladaný proces vzniku tholinov je znázornený na obrázku 4 [16, 22, 24].



Obr. 4: Predpokladaný vznik polycyklických aromatických uhľovodíkov v atmosfére Titanu [20].

Zložitejšie uhľovodíky, ktoré vznikajú z jednoduchších vo vyšších vrstvách atmosféry, potom klesajú do nižších vrstiev, kde kondenzuje metán. Tu sa môžu stať súčasťou smogu a koagulovať ďalej až za vzniku dažďových mračen tvorených uhľovodíkmi. Tento dažď, ktorý tvorí prevažne metán a možno etán, vytvára na Titane jazerá. Predpokladá sa, že metánový cyklus na Titane je podobný cyklu vody na Zemi [16, 22, 25].

V nižších vrstvách atmosféry Titánu je teplota len okolo 90 K. Pri tak nízkej teplote pri povrchu nie sú prakticky možné žiadne reakcie v nižšej nadmorskej výške a prebiehajú len vo vyšších vrstvách, kde sú indukované elektrónmi zo Saturnovej magnetosféry, či VUV fotónmi zo Slnka. Preto sa v atmosfére Titánu predpokladajú búrky, pri ktorých blesky generujú vysoké teploty a tie umožňujú reakcie, ktoré inak nie sú možné [7, 16, 25]. Blesky vytvárajú intenzívne zvukové vlny. Potom plazma vytvorená z okolitého plynu rapídne expanduje a generuje rázové vlny. V tomto okamihu môže tlak dosahovať až 30 atm, avšak během mikrosekúnd klesá na normálnu hodnotu. To znamená, že časový interval poklesu tlaku je oveľa menší než interval poklesu teploty. Z toho dôvodu sa v simuláciách používa konštantný tlak, zodpovedajúci určitej nadmorskej výške, v ktorej sa formujú oblaky, a tie sú nevyhnutelné pre vznik búrky [7, 17].

2.4 Experimentálne simulovanie atmosféry Marsu a Titanu

Ako je spomínané vyššie, tak Titan sa na základe dát z kozmickej sondy Cassini stal v podstate laboratórium pre vedcov, ktorí sa snažia či už v laboratóriu, alebo pomocou rôznych matematických modelov navodiť podmienky reflektujúce podmienky v atmosfére Titanu. Keďže Titan je oveľa ďalej od Slnka než Zem, tak sa ešte nestihol poriadne vyvinúť a mnohí vedci ho považujú za zamrznutý „skanzen“ vzniku života na Zemi. Preto sa vo svete publikuje stále viac prác, ktoré sa zaujímajú o túto problematiku a rôznymi spôsobmi sa snažia simulovať procesy, ktoré by mohli prebiehať na Titane a viesť k vzniku nových zložitejších chemických zlúčenín. Najčastejšia simulácia je v zmesi N_2 - CH_4 v elektrickom výboji, alebo sa energia dodáva fotochemicky. Princípom je disociácia molekúl plynu pomocou dodávanej energie do reakčnej zmesi a vznik reaktívnych radikálov (CH_3 , CH_2 , CH , C , H , N), ktoré iniciujú vznik nových zlúčenín [6, 16].

Fotochemický model v zmesi N_2 - CH_4 pre určenie zloženia atmosféry a ionosféry Titanu bol použitý napr. v práci Krasnopolsky [26]. Autor spracoval dáta od rôznych pozorovacích tímov, ktoré používali rôzne inštrumentálne techniky a vznik hlavných plynov, ktoré tvoria atmosféru a troposféru Titanu popísal pomocou reakcií. Niektoré z nich sú uvedené v tab. 2. Vznikajúce ióny a neutrály boli analyzované in situ hmotnostnou spektrometriou.

Tab. 2: Vznik niektorých významných zlúčenín v atmosfére Titanu [26].

zlúčenina	reakcia
Metán – CH_4	$C_4H_3 + CH_3 \rightarrow C_4H_2 + CH_4$
Etán – C_2H_6	$CH_3 + CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$
Etylén – C_2H_4	$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$
Acetylén – C_2H_2	$C_2H_4 + hv (\lambda \leq 160 \text{ nm}) \rightarrow C_2H_2 + H_2$
Propán – C_3H_8	$C_2H_5 + CH_3 + M \rightarrow C_3H_8 + M$
Propylén – C_3H_6	$C_2H_3 + CH_3 + M \rightarrow C_3H_6 + M$
Propín – C_3H_4	$C_3H_3 + H + M \rightarrow C_3H_4 + M$
Diacetylén – C_4H_2	$C_4H_3 + H \rightarrow C_4H_2 + H_2$
Benzén – C_6H_6	$C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + H$
Kyanovodík – HCN	$CN + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3$
Dikyan – C_2N_2	$CN + CH_2CN \rightarrow C_2N_2 + CH_2$
Acetonitril – CH_3CN	$CH_2CN + H + M \rightarrow CH_3CN + M$

V práci Wattieaux et al. [27] bol použitý kapacitne viazaný rádiový výboj v plynnej zmesi N_2-CH_4 pre simuláciu tvorby pevných aerosólov v atmosfére Titanu. Tento výskum je dôležitý aj preto, že nukleácia a rast týchto malých častíc v nízkotlakovanej plazme, ktorá sa používa pri výrobe mikroelektronických zariadení, vedie k výrazným problémom. Obdobný problém nastáva aj v jadrových fúzných reaktoroch (tokamak), kde negatívne ovplyvňuje prevádzku plazmy. V práci ide tiež o charakterizáciu plazmových parametrov ako napríklad elektrónová teplota, či elektrónová hustota. Zloženie vznikajúcich produktov v plazme bolo monitorované pomocou in situ hmotnostnej spektrometrie. Časový vývoj elektrónovej teploty bol hodnotený na základe korelácie s optickou emisnou spektroskopiou. Elektrónová hustota sa určila z posunu rezonančnej frekvencie v prítomnosti plazmy podľa vzťahu:

$$n_e = A8\pi^2 f^2 \frac{\Delta f m_0 \epsilon_0}{f_0 q^2}, \quad (1)$$

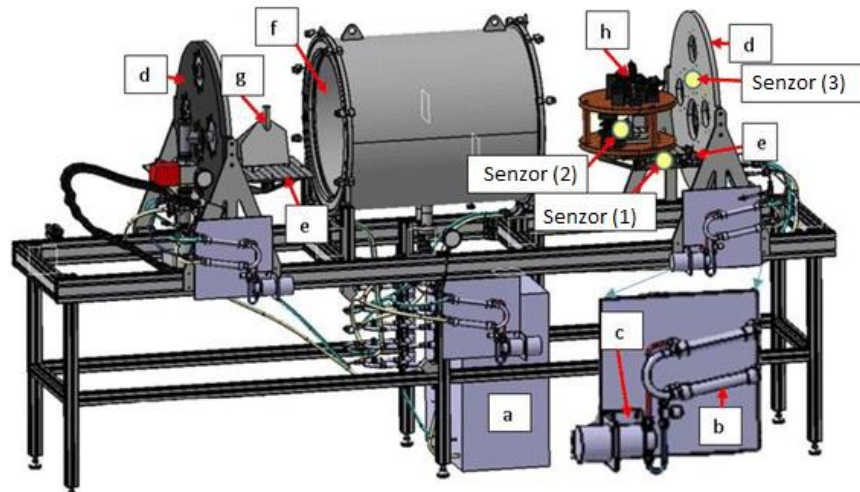
kde n_e predstavuje elektrónovú hustotu, f_0 je rezonančná frekvencia v režime prázdnej dutiny, f je rezonančná frekvencia v dutine naplnenej plazmou, $\Delta f = f - f_0$, q je náboj elektrónu a m_0 je jeho hmotnosť [27].

Výsledky štúdie potvrdzujú, že vznik pevných častíc v plazme zvyšuje elektrónovú teplotu, čo v dôsledku spôsobí aj zvýšenie spotreby metánu a zníženie elektrónovej hustoty. Vznik pevných častíc teda vyvoláva významné zmeny všetkých parametrov plazmy. Tieto výsledky, sú dôležité pri modelovaní atmosféry Titanu, či pochopení reakcií v ionosfére Titanu, pretože tá je tiež silne ovplyvnená prítomnosťou tholinového oparu (obr. 4), ktorý je podobný prašnej plazme (dusty plasma) [27].

Mesiac Titan ponúka veľa oblastí pre štúdium a táto práca sa venuje podobne ako predchádzajúca štúdia simulovaniu atmosféry Titanu v zmesi N_2-CH_4 . Chemické procesy v atmosfére sú však iniciované výbojom v elektródovej konfigurácii kľavého oblúkového výboja (obr. 6). Diagnostika plazmy prebieha pomocou optickej emisnej spektroskopie (str. 28) a zloženie vznikajúcich produktov je študované pomocou hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou (str. 19).

Komora pre simuláciu atmosféry Marsu

V práci Motamedi et al. bola navrhnutá a postavená univerzálna simulačná komora (obr. 5) pre reprodukciu atmosférických podmienok očakávaných na Marse [28].



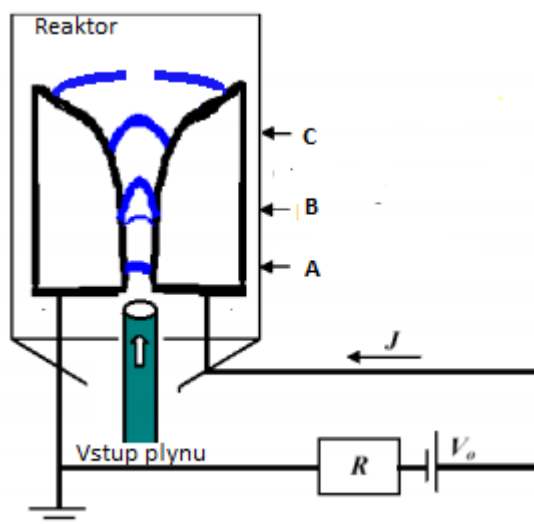
Obr. 5: Komora pre simuláciu atmosféry Marsu – *a*: chladenie; *b*: výmenník tepla; *c*: čerpadlo na cirkuláciu freónu; *d*: 2 hlavné dverka s malými prírubami pre prenos elektrických, termálnych či optických informácií; *e*: montážne dosky; *f*: chladiaca obrazovka; *g*: RLS spektrometer; *h*: optická hlava [28].

Konkrétnym cieľom v práci bolo zistiť, ako ovplyvnia atmosférické podmienky na Marse výkon Ramanovho laserového spektrometra (RLS) resp. výkon CCD detektoru. Ide o pomerne veľký reaktor cylindrického tvaru z nerezovej ocele s objemom 263 dm^3 . Pracuje v teplotnom rozsahu od 243 K po 283 K, pretože sa predpokladá, že v tomto rozsahu bude pracovať Ramanov spektrometer v európskej misii ExoMars. Pre reguláciu teploty bol použitý prístroj LAUDA XT-150. Najväčšia požiadavka na komoru je posúdenie účinku nízkeho tlaku, a preto musí byť schopná produkovať tlaky od vákua ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) po tlaky 6-10 mbar s atmosférou CO_2 . To sa dosiahlo izolovaním reaktoru od okolitého priestoru dvojitou stenou pokrytou vrstvou termoizolačnej peny. Pre jednoduchosť sa počiatočné skúšky previedli v 100% CO_2 , čo reprezentuje spoľahlivý odhad atmosféry Marsu. Komora je však schopná pracovať pri rôznom zložení plynov a pri rôznych tlakoch. Takisto musí byť udržiavaný vnútri reaktoru nízky obsah vody. Princíp čistenia CO_2 od vody používa prúd suchého hélia okolo priepustných nafionových trubíc [28].

Z publikovanej práce vyplýva, že reaktor je možné použiť pre celú radu experimentov, v ktorých je potrebné simulovať či riadiť atmosféru, jej zloženie alebo teplotný rozsah [28].

2.5 Kĺzavý oblúkový výboj

Kĺzavý oblúkový výboj (Gliding Arc Discharge, GAD) je predstaviteľom unikátnej netermálnej a neizotermickej plazmy s relatívne vysokou hustotou plazmy, výkonom a operačným tlakom v porovnaní s ostatnými typmi výbojov. Plazma je slabo ionizovaná a vyznačuje sa nedostatkom lokálnej termodynamickej rovnováhy, pretože elektrónová teplota je výrazne vyššia než teplota neutrálneho plynu (rotačná teplota). Elektrónová teplota odpovedá približne $1\text{ eV} \sim 11600\text{ K}$, zatiaľ čo teplota neutrálneho plynu sa pohybuje v rozmedzí $2000\text{--}3000\text{ K}$ a translačná teplota od $800\text{--}2100\text{ K}$. Elektródový systém kĺzavého oblúkového výboja môže byť tvorený párom, alebo aj niekoľkými párami elektród v tvare oblúku (obr. 6). Vlastnosti plazmy sú dané potom tvarom, materiálom elektród, zložením prúdiaceho vzduchu či použitého napájacieho zdroja [29,30].



Obr. 6: Vznik a fázy kĺzavého oblúkového výboja: A – oblasť elektrického prierazu; B – oblasť rovnovážnej plazmy; C – oblasť nerovnovážnej plazmy

Oblasť elektrického prierazu (obr. 6 A) je miesto, v ktorom sú elektródy k sebe najbližšie (1-2 mm) a v ktorom nastáva zapálenie výboja. Pri zapálení prudko klesá napätie, zatiaľ čo prúd rastie a nastáva zvyšovanie teploty plynu [31]. Plazmové vlákno je unášané v prúde plynu po elektródach, až prejde do oblasti rovnovážnej plazmy (obr. 6 B). V tejto oblasti je približne rovnaká teplota neutrálneho plynu ($10\,000\text{ K}$) ako elektrónová teplota. Doba, po ktorú plazma ostane v rovnovážnej oblasti, sa dá vyjadriť ako funkcia prúdu podľa vzťahu:

$$J(t) = \left(\frac{V_0}{R} \right) (1 - \exp(-t/\tau_L)), \quad (2)$$

kde $J(T)$ je elektrický prúd, V_0 napätie a τ_L je doba trvania rovnovážnej fázy [31,32].

Keď vzdialenosť medzi elektródami dosiahne tzv. kritickú dĺžku (3), tak sa systém dostáva do oblasti nerovnovážnej plazmy (obr. 6 C).

$$l_{\text{crit}} = \frac{V_0^2}{4WR}, \quad (3)$$

kde V_0 je napätie zdroja, W je rozptýlená energia na jednotku dĺžky oblúku a R je polomer oblúku. V tejto oblasti sa dajú určiť aj ďalšie kritické hodnoty elektrického poľa, napätia a výkonu podľa vzťahov:

$$E_{\text{crit}} = \frac{J}{W_{\text{crit}}}; \quad (4)$$

$$V_{\text{crit}} = \frac{V_0}{2}; \quad (5)$$

$$W_{\text{crit}} = \frac{V_0^2}{4R}. \quad (6)$$

A tiež kritická hodnota prúdu, ktorá odpovedá polovici hodnoty iniciačného prúdu:

$$J_{\text{crit}} = \frac{V}{2R}. \quad (7)$$

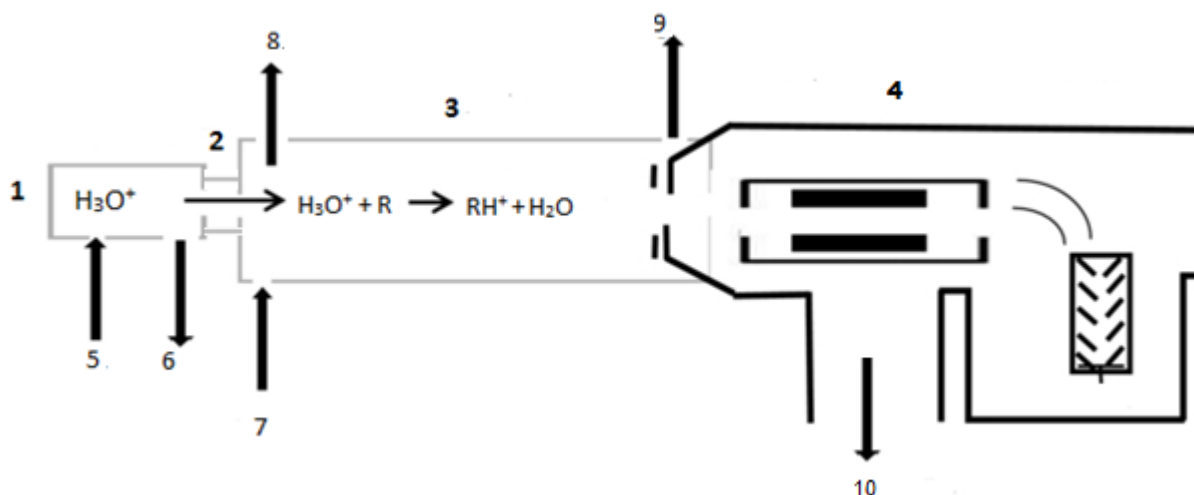
Po prekročení kritickej oblasti, tiež dochádza k termodynamickej nerovnováhe, pretože elektrónová teplota je rádovo vyššia, než teplota neutrálneho plynu. Plazmové vlákno sa pri väčšej vzdialenosti pretrhne, čím preruší elektrický obvod a následne sa zvýši napätie na elektródach. Výboj sa opätovne vráti do fázy A a cyklus sa opakuje [30,32].

Veľký záujem o klzavý oblúkový výboj je kvôli jeho neobvyklým chemicko-fyzikálnym vlastnostiam a zvýšenej reaktivite aktivovaných častíc (atómy, radikály a excitované molekuly) produkovaných v plazme. GAD patrí k najatraktívnejším pokročilým oxidačným technikám kvôli jednoduchosti zariadenia, nízkym nákladom na prevádzkovanie a vysokej efektívnosti [29].

2.6 Analytické metódy

2.6.1 Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou

Hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou (PTR-MS) je analytická metóda pre simultánne stanovenie prchavých organických zlúčenín (VOC) v reálnom čase, bez nutnej prípravy vzoriek a s veľmi nízkym detekčným limitom. In situ meranie s vysokou rozlišovacou schopnosťou je mimoriadne výhodné vtedy, keď je potrebné sledovať rýchle zmeny koncentrácie v ovzduší či v reaktore [33]. Schéma zariadenia je na obrázku 7.



Obr. 7: Schéma hmotnostného spektrometra s protónovou ionizáciou 1 – zdroj iónov, 2 – krátka driftovej trubica, 3 – driftovej trubica 4 - systém detekcie, 5 – vstup vodnej pary, 6 – výstup vodnej pary, 7 – vstup vzorky, 8, 9, 10 – vákuový systém [34].

Ako reakčný plyn sa najčastejšie používajú ióny H_3O^+ , ktoré sa generujú ionizáciou vodnej pary vo výboji s dutou katódou [35].

Primárne reakcie v dutej katóde

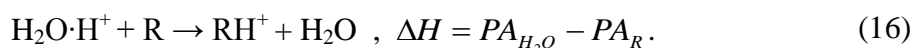


Následne sa v krátkej driftovej trubici pomocou ion-molekulových reakcií vytvorí veľmi čistý (> 99,5 %) ión H_3O^+ [35].

Sekundárne reakcie na dutej katóde



Vďaka vysokej čistote H_3O^+ iónov, nie je potrebný hmotnostný filter medzi iónovým zdrojom a driftovou trubicou (na rozdiel od SIFT-MS) a ióny môžu byť injektované priamo do trubice. V **driftovej trubici** sú analyzované látky urýchlené od zdroja k analyzátoru a zrážajú sa s primárnymi iónmi. Dochádza k prenosu protónu ion-molekulárnymi reakciami v dôsledku vyššej protónovej afinity analytu (tab. 3) a separácii na základe iónovej mobility [35].



- Reakcia musí byť exotermická $\Delta H < 0$, aby došlo k protonácii molekuly analytu M protonovanou bázou reakčného plynu $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow PA_{\text{R}} > PA_{\text{H}_2\text{O}}$

- Z kinetického hľadiska ide o reakciu druhého rádu.

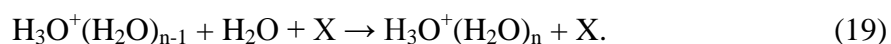
$$-\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = k \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{R}] \quad (17)$$

Keďže reakčný plyn je vo veľkom nadbytku $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{R}]$, platí, že $[\text{H}_3\text{O}^+]$ je konštantná a reakcia je teda pseudoprvého poriadku. Za predpokladu, že RH^+ je jediný produkt, sa dá napísať jednoduchá kinetická rovnica:

$$\frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = k \cdot [\text{R}] \cdot t \quad (18)$$

kde k predstavuje rýchlostnú konštantu prenosu protónu a t je doba reakcie.

- Okrem reakcie s organickým plynom však nezreagovaná voda vytvára aj nechcené klastrové ióny za prítomnosti tretieho člena procesom:



Kľúčovým v tejto reakcii je fakt, že vodné klastre majú väčšiu protónovú afinitu, než samotná molekula vody. Eliminovanie tohto nežiaduceho javu sa uskutočňuje pomocou zrážkami indukovanej disociácie. Bohužiaľ vodné klastre sú aj tak prítomné a môžu ovplyvňovať detekciu skúmaných analytov [35, 36].

Tab. 3: Protónové afinity niektorých molekúl [36].

Molekula	Vzorec	PA (kJ/mol)	Molekula	Vzorec	PA (kJ/mol)
Dusík	N	465	Voda	H_2O	660
Kyslík, ozón	O_2, O_3	396, 596	Metanol	CH_3OH	726
Vzácne plyny	Ar, Ne, He	346, 174, 149	Acetonitril	CH_3CN	779
Oxid uhličitý	CO_2	516	Acetón	CH_3COCH_3	782
Metán	CH_4	544	Amoniak	NH_3	853

Neprítomnosť hmotnostného filtra má za následok menšie straty H_3O^+ , čo vedie k mimoriadne nízkej medzi detekcie, ktorá dosahuje až jednotky pptv. Na konci driftovej trubice sú protónované molekuly separované pomocou vhodného analyzátor. Stále dosť rozšíreným systémom pre analýzu je kvadrupólový hmotnostný filter [33].

Kvadrupól bol v dobe jeho vzniku veľmi výhodný tým, že nepožadoval magnetické pole. Tvoria ho 4 tyče, z ktorých dve a dve sú vodivo spojené. Vkladá sa na ne rádiových frekvenciách napätie, ktoré vytvára elektrické pole a pomocou jednosmerného prúdu sa nastavujú oscilácie. Na ión, ktorý vletí medzi tyče kvadrupólu, začne pôsobiť elektrostatické priťahovanie a odpudzovanie. Pri nastavených parametroch dosiahnu stabilnú trajektóriu len ióny s určitou hodnotou m/z , ktoré dopadnú na detektor. Ostatné ióny signál negenerujú. Tieto parametre sa dajú nastaviť a preto sa kvadrupólu hovorí aj laditeľný filter. V tejto práci je ale používaný **analyzátor doby letu (TOF)**, ktorý má okrem vysokej citlivosti aj veľmi dobré rozlíšenie. Merania založené na TOF sa prevádzajú v letových trubicách s rôznou dĺžkou či priemerom. V prietokovej trubici *väčšinou nie je* elektrické ani magnetické pole. TOF patrí medzi pulzné techniky, pretože ióny sú na vstupe do preletovej trubice urýchlené energetickým pulzom. Ióny s rôznym m/z získajú rovnakú kinetickú energiu, čo znamená, že súčin hmotnosti a rýchlosti je konštantný. Z toho vyplýva, že ťažšie ióny potrebujú dlhší čas na prekonanie letovej trubice, než ľahšie ióny [34, 35].

$$E_p = ezU = \frac{1}{2}mv^2 = E_k, \quad (20)$$

kde E_p je potenciálna energia udelená elektrickým poľom, e je elementárny náboj, z je počet elektrických nábojov, m predstavuje hmotnosť a v je rýchlosť.

$$v = \frac{L}{t}, \quad (21)$$

kde L je dĺžka letovej trubice.

$$t = \frac{L}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{z}}; \quad (22)$$

$$\frac{m}{z} = 2eU \frac{t^2}{L^2}. \quad (23)$$

V reálnych iónových zdrojoch pre TOF-MS má negatívny vplyv počiatočná rýchlosť a smer iónov. Ióny s počiatočnou rýchlosťou smerom k detektoru dorazia skôr, než ióny s opačným smerom, ktoré sú najskôr spomalené a otočené. V dôsledku toho dochádza k zníženiu rozlíšenia. Zvýšenie rozlíšenia sa dosiahne pomocou reflektoru. Reflektor je sústava elektród s postupne sa zvyšujúcim potenciálom. Ióny s vyššou energiou prenikajú

hlbšie do elektrostatického poľa, čím sa predlžuje ich dráha. Táto hĺbka prieniku nezávisí na pomere m/z , ale len na kinetickej energii. Reflektróny zvyšujú rozlíšenie predĺžením dráhy letiacich iónov [35, 36].

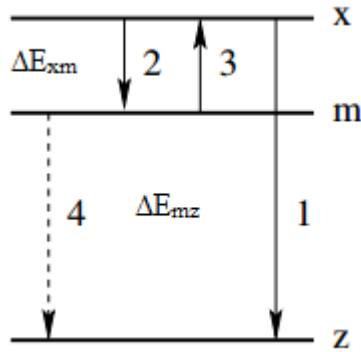
$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}, \quad (24)$$

kde R je rozlíšenie, t je doba letu a Δt je časový interval detekcie iónov s rovnakým m/z .

PTR-MS patrí medzi mäkké ionizačné techniky s malou až žiadnou fragmentáciou, čo robí jeho spektrá jednoduchšie. Je to výhodné pri on-line monitorovaní či kvantitatívnej analýze, keďže signál protónovaného analytu je priamo úmerný koncentrácii zložiek vo vzorke. To znamená, že ak sú v rovnici (18) známe k aj t a zmeria sa signál, tak nie je problém určiť absolútnu koncentráciu analytu R . Avšak PTR-MS nie je unikátnou analytickou metódou pre stanovenie identity látok s rovnakým pomerom m/z . Obmedzená špecifičnosť sa eliminuje rôznymi metódami, medzi ktoré patrí *meranie izotopových pomerov*, *variácie zníženého poľa*, využívanie *alternatívnych iónov* (NH^{4+} , O^{2+} , NO^+), spojenie PTR-MS s *plynovou chromatografiou* alebo využitie vysoko rozlišovacieho analyzátoru doby letu *PTR-TOF-MS* [35, 37].

2.6.2 Optická diagnostika plazmy

Pod optickou diagnostikou plazmy sa rozumie najmä diagnostika, ktorá využíva žiarenie plazmy v rozsahu pásma od blízkych UV až po blízke IČ oblasti. Využíva sa teda vyžarovanie atómov, molekúl, iónov pri prechode z vyššieho excitovaného stavu do niektorého z nižších energetických stavov, príp. až do základného stavu. Optické diagnostické metódy, ktoré často nesú súborný názov *spektroskopia plazmy* sa dajú rozdeliť do dvoch základných skupín podľa charakteru použitého žiarenia. V prvej skupine sú metódy *emisnej spektroskopie*, ktoré sú založené na analýze žiarenia priamo emitovaného vlastnou plazmou. Výhodou týchto metód je relatívna jednoduchosť a najmä nedeštruktívnosť, keďže pri nich nedochádza k žiadnemu ovplyvneniu samotnej plazmy. V druhej skupine sú potom metódy založené na absorpcii žiarenia. Tiež je možné obe metódy kombinovať. Medzi hlavné metódy patrí *optická emisná spektroskopia*, ktorá spadá do prvej skupiny a je založená na analýze emitovaného žiarenia excitovanými časticami v plazme (obr. 8). Jej hlavným využitím je stanovenie vibračnej či rotačnej teploty plazmy (str. 29-30), na ktorú sa navyše aproximuje hodnota teploty neutrálneho plynu, na základe zmeranej intenzity emitovaného žiarenia [38, 39].



Obr. 8: Energetické hladiny v atóme: z – základný stav; m – metastabilný stav; x – excitovaný stav; ΔE_{xm} , ΔE_{mz} – energetické rozdiely medzi hladinami [38].

Metastabilné stavy atómov majú najvýznamnejšiu úlohu pri excitovaných stavoch s dlhou dobou života. Pri metastabilných stavoch zakazujú výberové pravidlá prechody s dipólovým vyžarovaním. Tieto stavy preto možno veľmi obťažne detegovať emisne a detegujú sa pomocou absorpcie žiarenia z externého zdroja (obr. 8 prechod 3). Na diagnostiku teda nie sú vhodné všetky prechody. Na obrázku 8 prechod 1 do základného stavu je sprevádzaný *rezonančným žiarením*, ktoré podlieha silnej absorpcii v plyne a väčšinou sa vyskytuje v UV oblasti. Tieto fakty komplikujú vyhodnotenie, a preto sa hľadajú prechody vo viditeľnej oblasti bez samoabsorpcie ako je napríklad prechod dva na obrázku 8 [38, 40].

Optická diagnostika teda slúži najmä na získavanie parametrov plazmy, ako sú stupeň ionizácie výboja, hustota plazmy či vyššie spomínané teploty, ktoré sa môžu stanoviť na základe intenzity spektrálnych čiar. Toto stanovenie predpokladá, že rozdelenie populácii na jednotlivých energetických hladinách je popísané *Boltzmannovým rozdelením*. Ďalší spôsob, ktorým sa dajú určiť parametre plazmy, vychádza z tvaru a šírky spektrálnych čiar. Tento spôsob pracuje s prirodzeným profilom čiar, ktorý sa odlišuje od Diracovej funkcie δ v dôsledku Heisenbergovho princípu neurčitosti a iných rušivých vplyvov okolia. V optickom emisnom spektre sa však pri určitých vlnových dĺžkach objavujú charakteristické emisné čiary, na základe ktorých sa dá získať aj predstava o prvkovom zložení plazmy [38, 40].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Cieľ práce

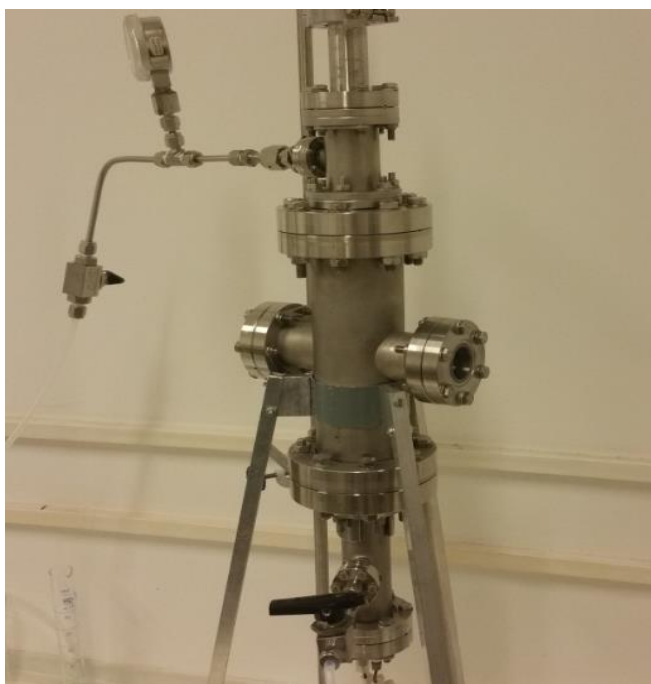
Vo svete vzniká stále viac štúdií zameraných na objavovanie, skúmanie či charakterizáciu exoplanét, no stále o nich vieme dosť málo. Táto práca je preto zameraná na laboratórnu simuláciu procesov iniciovaných elektrickými výbojmi v plynných zmesiach, reflektujúcich zloženie atmosfér exoplanét za podmienok, ktoré sa blížia reálnym podmienkam. To nám môže pomôcť pri pochopení dôležitých fyzikálno-chemických javov, ktoré prebiehali kedysi na Zemi a ešte stále prebiehajú vo vesmíre.

Dôležitou časťou práce je teda experimentálne simulovanie podmienok v atmosfére Titánu, ktoré prebiehalo pomocou elektrických výbojov. Prebiehajúce chemické procesy, vznikajúce produkty a ich premeny na zložitejšie látky boli študované pomocou optickej emisnej spektroskopie OES a hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou PTR-MS.

Súčasťou práce je tiež kalibrácia PTR-MS pomocou prchavých organických plynov: acetón, acetonitril, metanol, etanol a etylacetát.

Vlastný reaktor

Pre experimentálnu simuláciu atmosféry mesiaca Titánu bol skonštruovaný špeciálny nerezový vysoko vákuový reaktor (obr. 9), v ktorom je možná práca v bezkyslíkatej atmosfére.

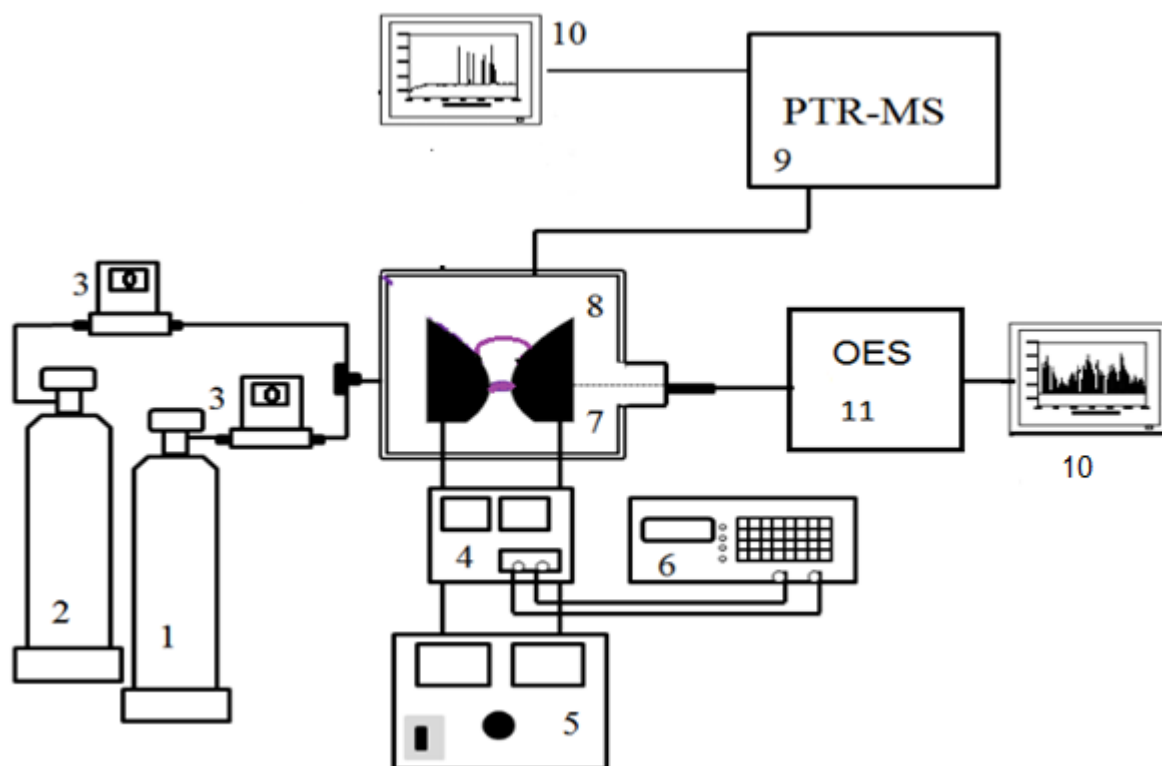


Obr. 9: Nerezový vysoko vákuový reaktor použitý v experimentoch.

Reaktor je skonštruovaný tak, že je možné ho použiť pre viacero typov elektrických výbojov, ako je napríklad korónový výboj, dielektrický výboj alebo kĺzavý oblúkový výboj. Reaktor je teda multifunkčný a záleží len na rozmiestnení, tvare elektród či ich napájaní. Usporiadanie elektród v tejto práci bolo výhradne pre kĺzavý oblúkový výboj, tzv. Gliding Arc Discharge – GAD, ktorý bol ale limitovaný prúdom a prietokom plynnej zmesi, takže išlo o abnormálny dútnavý výboj. Reaktor je takisto možné pripojiť k rôznym analytickým či diagnostickým technikám.

3.2 Schéma experimentálnej aparatury

V tejto práci boli používané dve analytické techniky. Pre diagnostiku či zloženie plazmy bola používaná optická emisná spektroskopia a na identifikáciu zloženia plyných látok vznikajúcich výbojom, sa používala in situ hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou. Všetky experimenty prebiehali za laboratórnej teploty. Základné usporiadanie aparatury je vidieť na obrázku 10.



Obr. 10: Schéma aparatury použitej v experimentoch: 1 – zásobná fľaša dusíku, 2 – zásobná fľaša metánu, 3 – regulátory hmotnostných prietokov, 4 – VN jednosmerný zdroj napätia, 5 – regulátor striedavého prúdu, 6 – digitálny osciloskop, 7 – elektródové usporiadanie GlidArc, 8 – vlastný reaktor, 9 – PTR-TOF-MS, 10 – počítače, 11 – optický emisný spektrometer [32].

Ako je spomínané vyššie, tak reaktor pracoval v bez kyslíkatej atmosfére, čo znamená, že pred začiatkom každého experimentu bolo treba celý reaktor vákuovo odčerpať pomocou

rotačnej olejovej vývevy. Približne po 15 minútach prebehla skúška tesnosti reaktoru prostredníctvom pozorovania zmeny tlaku. Až po ustálení tlaku, kedy jeho hodnota už nerástla, sa začal plniť objem reaktoru plynnou zmesou dusíku (99,999 %) a metánu (99,995 %). Táto plynná zmes bola vybraná z toho dôvodu, že tvorí majoritnú časť atmosféry Titánu (tab. 1). Zloženie pracovnej plynnej zmesi (tab. 4) sa kontrolovalo pomocou regulátorov hmotnostných prietokov. Celkový prietok plynnej zmesi bol 100 sccm. Pre ustálenie rovnováhy sa musel reaktor týmto prietokom nechať prefukovať po dobu aspoň 45 minút.

Po uplynutí tejto ustalovacej doby sa mohol zapáliť elektrický výboj. Vo všetkých experimentálnych meraniach sa používal abnormálny dútnavý výboj GlidArc, ktorého schéma je na obrázku 6. Aby nastal elektrický prieraz, tak elektródy sa nastavili k sebe vo vzdialenosti približne 1-2 mm. Pre zapálenie výboja sa muselo vložiť na elektródy pomerne vysoké napätie (5000 – 5500 V), ktoré ale po zapálení prudko kleslo (350 – 400 V). Táto hodnota napätia priamo úmerne zodpovedala nastavovanému prúdu 15 – 40 mA. Stredné hodnoty elektrických parametrov sa získavali počas výboja prostredníctvom osciloskopu, ktorý obsahoval vysokonapäťovú sondu 1:1000 Tektronix P6015A. Princíp merania prúdu bol založený na meraní úbytku napätia pri odpore 10,01 Ω . Ďalšie parametre sa získavali pomocou optického spektrometra Jobin Yvon TRIAX 550. Reaktor teda obsahoval okienko z KBr, na ktoré bol nasmerovaný optický kábel, ktorý prenášal svetlo emitované z plazmy priamo do spektrometru.

Vznikajúce plynné produkty vo výboji sa na in-situ analýzu pomocou PTR-TOF-MS odoberali na výstupe z reaktoru, ktorý bol priamo pripojený na vstup do hmotnostného spektrometru. Kvôli veľkému množstvu vznikajúcich produktov a vysokej citlivosti spektrometru, bolo potrebné riediť vstupujúcu plynnú zmes prúdom dusíku s objemom 20 sccm, čo predstavuje 20 % z celkového objemu vystupujúceho z reaktoru. Jednotlivé spektrá boli namerané pre všetky koncentrácie plynnej zmesi (tab. 4) pri výkone 25 mA. Tento výkon bol vybraný na základe výsledkov z optickej emisnej spektroskopie a výsledkov v iných publikovaných prácach [30, 32], z ktorých vyplýva, že zmena spektra je viac závislá na zmene koncentrácie plynnej zmesi, než na zmene výkonu dodávanom do výboja. Zoznam a špecifikácia použitých zariadení je uvedený v tab. 5.

Tab. 4: Percentuálne zloženie jednotlivých plynných zmesí pri celkovom prietoku 100 sccm.

Zmes	Dusík (%)	Metán (%)	Metán (sccm)*
1	99	1	1,316
2	98	2	2,632
3	97	3	3,947
4	96	4	5,263
5	95	5	6,58

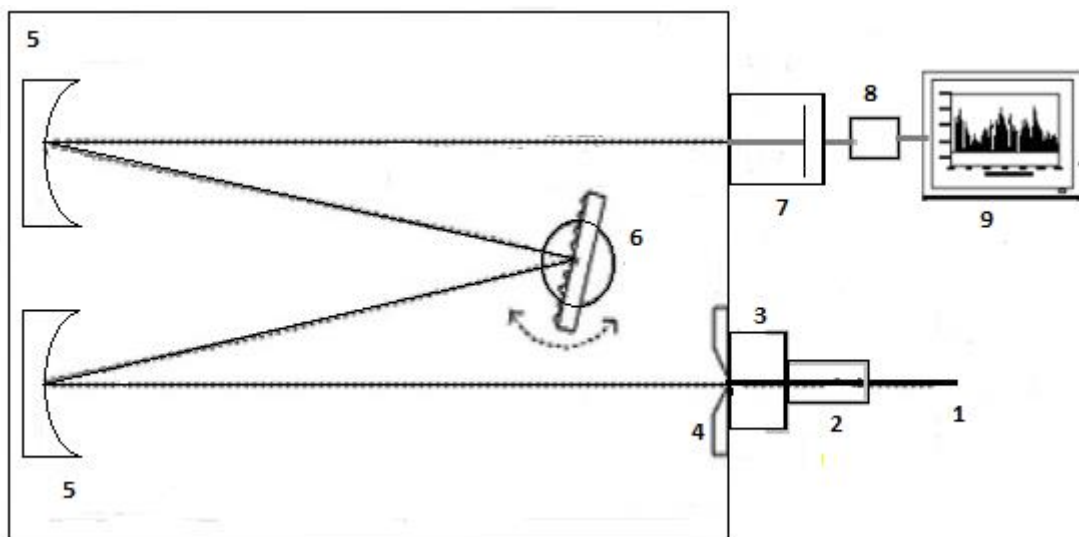
*Regulátory hmotnostného prietoku boli kalibrované na dusík a pre metán sa museli prepočítavať Bronkhorstovým koeficientom 0,76. Pri meraniach s PTR-TOF-MS už boli prietokometre kalibrované aj na CH₄.

Tab. 5: Zoznam a špecifikácia zariadení použitých v experimentoch.

Zariadenie	Špecifikácia
Zdroj napätia	Napätie – 5,6 kV; prúd – 50 mA
Regulátory hmotnostného prietoku	FMA mass flow controller, rozsah 200 a 20 sccm, kalibrované na N ₂
Regulátor hmotnostného prietoku	FMA mass flow controller, rozsah 10 sccm kalibrovaný na CH ₄
Vysokonapäťová sonda	Tektronix P6015A
Digitálny osciloskop	Tektronix TOS 1012
Rotačné olejové vývevy	LAVAT, VR005-20
Manometer	WIKA
Optický emisný spektrometer	Jobin Yvon TRIAX 550
Detektor	Hamamatsu, CCD detektor; chladený kvapalným N ₂ ; 1024x256 pixel
Hmotnostný spektrometer	Iconon, PTR-TOF-MS 1000
Ionizátor	Iconon, proton-transfer-reaction
Analyzátor	Analyzátor doby letu (Time of flight – TOF)

3.3 Optická emisná spektroskopia plazmy

Na spracovávanie emisie žiarenia plazmy sa v tejto práci používal optický emisný spektrometer Jobin Yvon TRIAX 550, ktorého schéma je na obrázku 11. Emitované svetlo z reaktoru je privádzané do spektrometru pomocou kremenného optického káblu, ktorý je nastavený priamo na KBr okienko na reaktore. Optický kábel privádza svetlo na vstupnú štrbinu, pred ktorou sa nachádza adaptér, aby usmerňoval lúč priamo na vstupný otvor. Pred vstupom signálu do prístroja sa nachádzajú ešte optické filtre, ktoré zabezpečujú odfiltrovanie určitého rozsahu vlnových dĺžok a zobrazenie spektier vyšších rádov. Pomocou softvéru SYNER JY je možné nastaviť otvor na vstupnej štrbine a tým čiastočne regulovať intenzitu žiarenia vstupujúceho do prístroja či jeho celkovú rozlišovaciu schopnosť. Na rozloženie svetla sa v spektrometri nachádzajú tri rozličné mriežky (tab. 6), ktoré sú uchytené na kruhovom držiaku. Pomocou ovládacieho softvéru je možné kruhový držiak rôzne otáčať a tak vymieňať jednotlivé mriežky.



Obr. 11: Schéma optického emisného spektrometru: 1: optický kábel, 2: adaptér, 3: optický filter, 4: vstupná štrbina, 5: sférické zrkadlá, 6: optická mriežka na otáčajúcom sa kruhovom držiaku, 7: CCD detektor, 8: kontrolór, 9: PC.

Výsledný signál je detegovaný polovodičovým CCD detektorom s rozlíšením 1024 – 256 pixelov, pričom jednotlivý pixel má rozmer $26 \times 26 \mu\text{m}$. Pre zníženie elektronického šumu sa do chladiacej komory detektoru vždy na začiatku experimentu naleje kvapalný dusík, ktorý ho chladí počas celého experimentu. Detektor je schopný simultánne merať časti spektra podľa nastavenia mriežky a rozsahu vlnových dĺžok. Základné charakteristiky spektrometru sú v tab. 6. Základné parametre nastavené v predkladanej práci sú uvedené v tab. 7.

Tab. 6: Špecifikácia optického emisného spektrometra Jobin Yvon TRIAX 550.

Svetelnosť	f/6,4
Ohnisková vzdialenosť	55 cm
Rozmer disperznej mriežky	76 mm × 76 mm
Veľkosť vstupnej štrbiny	0 – 2 mm
Plocha snímok	1,2 cm vysoká x 3 cm široká
Možné hustoty mriežky	300 vrypov/mm; 1200 vr/mm; 3600 vr/mm
Maximálne spektrálne rozlíšenie	0,025 nm pre 1200 vr/mm pri 550 nm
Teplota chladeného CCD detektoru	145 – 150 K

Tab. 7: Použité experimentálne nastavenia spektrometra v predkladanej práci.

Hustota mriežky	1200 vr/mm
Integračná doba	0,5 s
Šírka vstupnej štrbiny	30 μm
Počet akumulácií	1
Rozsah vlnových dĺžok	300 – 700 nm

Optická emisná spektroskopia v práci slúžila na určenie parametrov plazmy, ako je napríklad výpočet rotačnej či vibračnej teploty z vybraných spektrálnych systémov a charakterizovanie závislosti stupňa ionizácie v závislosti na dodávanom prúde.

3.3.1 Výpočet rotačnej teploty

Rotačná teplota charakterizuje rotačné rozdelenie stavov molekuly. Keďže pri zmene rotačného stavu dochádza k rýchlemu opätovnému ustáleniu Boltzmannovho rozdelenia (rádovo v ps), sa rotačná teplota často považuje aj za teplotu neutrálneho plynu. Preto je dôležitou charakteristikou plazmy. Toto je splnené najmä, ak plazmu tvorí len molekula jedného plynu. Ak sú prítomné rôzne zmesi, tak je Boltzmannovské rozdelenie narušené a je možné namerať odlišné teploty pre každú molekulu [40, 41].

Predpokladá a teda, že počet molekúl nachádzajúcich sa na rôznych rotačných hladinách danej vibračnej hladiny a v určitom elektrónovom stave sa môže opísať Boltzmannovým rozdeľovacím zákonom

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = \exp\left(\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right), \quad (25)$$

kde N_J je počet molekúl v excitovanom stave, $N_{J=0}$ je počet molekúl v základnom stave, h predstavuje Planckovu konštantu a k Boltzmannovu konštantu, B je rotačná konštantu horného elektrónového stavu, J predstavuje daný rotačný stav. Potom je možné na základe kvantovej mechaniky pomocou nameraných intenzít jednotlivých rotačných čiar určitého vibračného pásu zostrojiť lineárnu závislosť (pyrometrickú priamku)

$$\ln \sum \frac{I_{n,v',J'}^{n,v,J}}{J+1} = -\frac{hcB}{kT_r} JS_J, \quad (26)$$

kde $I_{n,v',J'}^{n,v,J}$ predstavuje intenzitu rotačnej čiary a S_J je Hönel-Londonov faktor.

Zo smernice K v rovnici (26) je možné vypočítať rotačnú teplotu [39, 40, 41]

$$T_r = \frac{hcB}{Kk}. \quad (27)$$

V tejto práci sa rotačná teplota počítala konkrétne z druhého pozitívneho systému dusíku N_2^* , ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), pretože patril medzi dominantné pásy v spektre. Pre výpočty bol použitý prechod 0-0 (str. 36), pretože nenastal žiadny významný prekryv s inými pásmi, ako to bolo napríklad pri páse 0-2, s ktorým sa prekrýval rotačný pás fialového spektrálneho systému CN. Výsledné rotačné teploty potom nemali očakávaný trend, ktorý by sa dal porovnať s inými publikáciami. Hodnota rotačnej konštanty pre horný stav tohto prechodu je $181,491 \text{ m}^{-1}$ a Hönel-Londonov faktor pre dané spektrálne čiary je možné použiť $J+1$ [41].

3.3.2 Výpočet vibračnej teploty

Vibračná alebo tiež excitačná teplota charakterizuje vibračné rozdelenie stavov molekúl. Za termodynamickéj rovnováhy môže tiež charakterizovať teplotu neutrálneho plynu. V neizotermickej plazme však býva väčšia než rotačná a menšia než elektrónová teplota. Podobne ako v predchádzajúcom prípade sa pri výpočte predpokladá, že platí Boltzmannovské rozdelenie molekúl na jednotlivých vibračných hladinách.

Intenzita jedného vibračného pásu sa potom dá vyjadriť [39, 40].

$$I_{\nu, \nu''} = konst \nu^4 A(\nu, \nu'') \exp\left(-\frac{E_\nu}{kT_\nu}\right), \quad (28)$$

kde $I_{\nu, \nu''}$ predstavuje intenzitu vibračného pásu, ν je vlnčet vibračného pásu (alebo vlnčet hrany pásu), $A(\nu, \nu'')$ je pravdepodobnosť prechodu (tabelované) a ν, ν'' sú vibračné kvantové čísla vyššej a nižšej kvantovej hladiny. Na posúdenie, či je alebo nie je vibračné rozdelenie Boltzmannovské, sa používa závislosť vibračnej energie E_ν na ν, ν'' . Pokiaľ je závislosť lineárna je možné zlogaritmovaním rovnice (28) zostrojiť závislosť [40, 42]

$$\ln \frac{I_{\nu, \nu''}}{\nu^4 A(\nu, \nu'')} = -\frac{1}{kT_\nu} E_\nu + konst. \quad (29)$$

Zo smernice K v rovnici (29) sa potom dá jednoducho vypočítať vibračná teplota [40].

$$T_\nu = -\frac{1}{kK}. \quad (30)$$

Okrem vyššie spomínaného druhého pozitívneho systému dusíku N_2^* ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), bol využitý na výpočet vibračnej teploty ďalší významný systém v spektre, a to fialový systém radikálu CN ($B_2\Sigma^+ \rightarrow X_2\Sigma^+$), ktorý je dobre rozlíšený a neprekrýva sa významne s inými pásmi. (tab. 8, 9). Opäť bolo veľmi dôležité vybrať, z ktorých pásov druhého pozitívneho systému dusíka sa vibračná teplota bude počítať, pretože pásy 0-2 až 4-6 v oblasti vlnových dĺžok 360-380 nm boli prekryté pásmi spektrálneho systému CN. To malo dopad aj na výsledné hodnoty a trendy vibračných teplôt. Preto boli pre výpočet vybrané pásy 1-0, 2-1 a 3-2 v oblasti vlnových dĺžok 311-316 nm, ktoré boli dostatočne rozlíšené a oddelené od ostatných spektrálnych systémov. Posledným systémom, ktorý slúžil na výpočet vibračnej teploty bol prvý negatívny systém molekulárneho iónu dusíku N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$), ktorý síce nemal tak vysoké intenzity ako predchádzajúce systémy, ale bol dostatočne rozlíšený od šumu. Pásy vybrané pre výpočet vibračnej teploty sú zobrazené v tab. 10.

Tab. 8: Parametre pre výpočet vibračnej teploty zo spektra fialového systému CN [42].

Prechod	λ [nm]	$A(\nu'\nu'')$	E_ν (J)	Korekcia* (1200vr/mm)
0-1	421,81	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$0,51 \cdot 10^{-18}$	0,95
1-2	419,92	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-18}$	0,94
2-3	417,32	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$0,59 \cdot 10^{-18}$	0,93
3-4	415,97	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$0,64 \cdot 10^{-18}$	0,92
4-5	414,95	$8,68 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-18}$	0,91

Tab. 9: Parametre pre výpočet vibračnej teploty zo spektra 2. pozitívneho systému dusíku [41].

Prechod	λ [nm]	$A(\nu'\nu'')$	E_ν (J)	Korekcia* (1200vr/mm)
1-0	315,95	$1,19 \cdot 10^7$	$1,83 \cdot 10^{-18}$	2,81
2-1	313,69	$1,02 \cdot 10^7$	$1,87 \cdot 10^{-18}$	3,02
3-2	311,62	$6,01 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^{-18}$	3,23

Tab. 10: Parametre pre výpočet vibračnej teploty zo spektra 1. negatívneho systému dusíku [41].

Prechod	λ [nm]	$A(\nu'\nu'')$	E_ν (J)	Korekcia* (1200vr/mm)
0-2	473,31	$7,81 \cdot 10^5$	$5,30 \cdot 10^{-19}$	1,43
1-3	471,20	$1,57 \cdot 10^6$	$5,77 \cdot 10^{-19}$	1,35
2-4	469,74	$2,04 \cdot 10^6$	$6,23 \cdot 10^{-19}$	1,29

* Korekčný faktor je číslo, ktorým je potrebné vynásobiť intenzitu. Koriguje rozdielnú citlivosť detekčného zariadenia a závisí tiež na použitej mriežke.

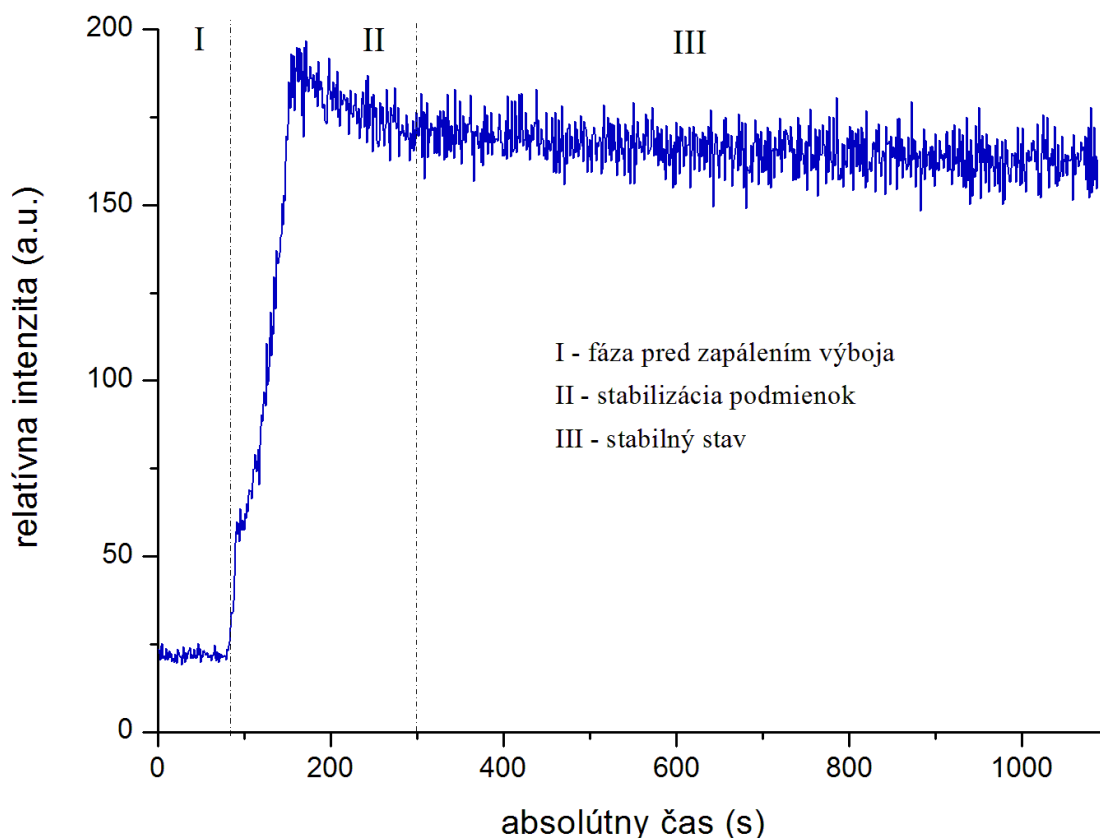
3.4 Hmotnostný spektrometer Ionicon PTR-TOF-MS 1000

Štúdium prebiehajúcich chemických procesov, analýza vznikajúcich produktov a ich premeny na zložitejšie látky, prebiehala v predkladanej práci pomocou hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou (str. 19). Hmotnostný spektrometer PTR-TOF-MS si odoberal vzorky in situ v reálnom čase a výsledky spracovával s veľmi rýchlou dobou odozvy. Kvôli vysokej citlivosti spektrometru a rýchlemu saturovaniu, musela byť výsledná plynná zmes riedená pred vstupom prúdom dusíka. Základná špecifikácia zariadenia je uvedená v tab. 11.

Tab. 11: Základná špecifikácia PTR-TOF-MS 1000.

Typ ionizácie	H ₃ O ⁺ ióny
Rozlíšenie FWHM	> 1500 m/Δm; pre m/z > 60
Citlivosť	> 40 cps/ppbv
Limita detekcie	< 10 pptv
Lineárny rozsah	10 pptv – 20 ppmv
Doba odozvy	< 100 ms
Prúd iónového zdroja	5 A
Rozsah hmotností	1 – 10 000 amu

Namerané spektrum bolo v rozsahu molárnych hmotností od 10 do 400 amu. Využitie spektrum s dostatočnou intenzitou bolo však len od 15 do 130 amu. Pred začatím detegovania plynných produktov z výboja bolo potrebné previesť kalibráciu spektrometra (str. 47). Následne bolo nutné zistiť stabilitu merania kvôli optimálnemu intervalu cyklov, v ktorých je odozva detektoru stabilná. Toto meranie bolo uskutočnené po dobu 1100 skenov, čo trvalo asi 18 minút. Výsledok merania pre acetonitril, ktorý bol najviac vznikajúcim plynným produktom vo výboji, je na obrázku 12.



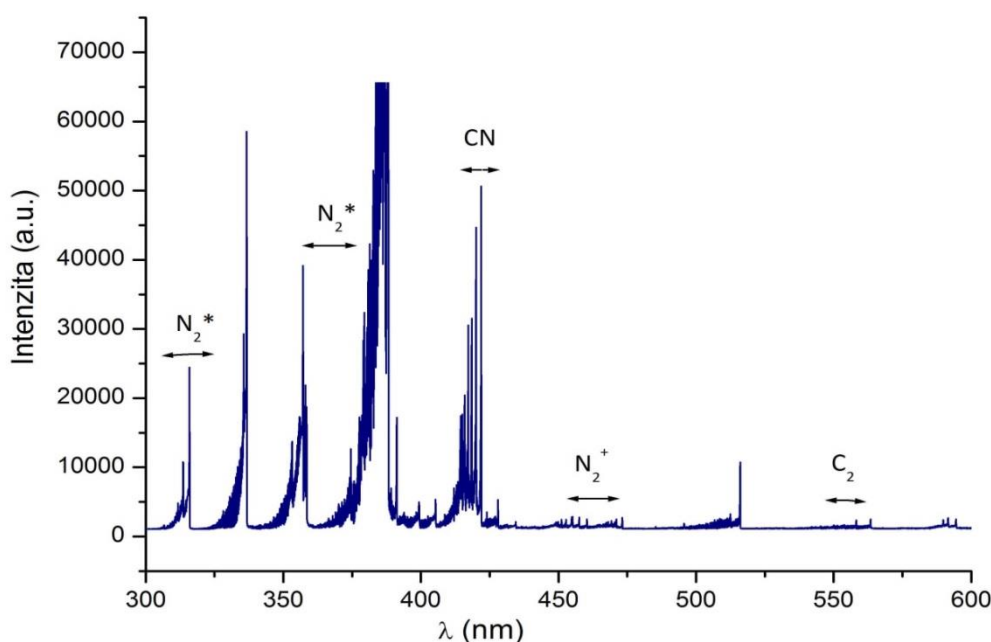
Obr. 12: Stabilná doba odozvy detektoru PTR-TOF-MS pre acetonitril.

V prvej fáze bez výboja, kedy ešte nevznikal acetonitril, je intenzita veľmi nízka. Táto fáza trvala približne 85 sekúnd. V ďalšej fáze sa po zapálení výboja stabilizovali podmienky. Trvanie tejto fázy bolo asi 225 sekúnd. Okamžite po zapálení začal vznikať acetonitril a intenzita veľmi prudko stúpla. Následne mierne poklesla na hodnotu, ktorá už zostala pomerne stabilná po dobu približne 800 skenov. V stabilnej fáze síce intenzita rapídne neklesá ani nerastie, ale je vidieť, že jej hodnota nadobúda stále väčší interval hodnôt. Tento trend sa objavuje s pribúdajúcim číslom skenu, a to môže byť spôsobené stále viac saturovaným systémom. Na základe obrázku 12 sa výsledné spektrá odoberali v intervale od 300 do 350 sekúnd, kedy bola odozva stabilná a systém ešte nebol príliš saturovaný.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

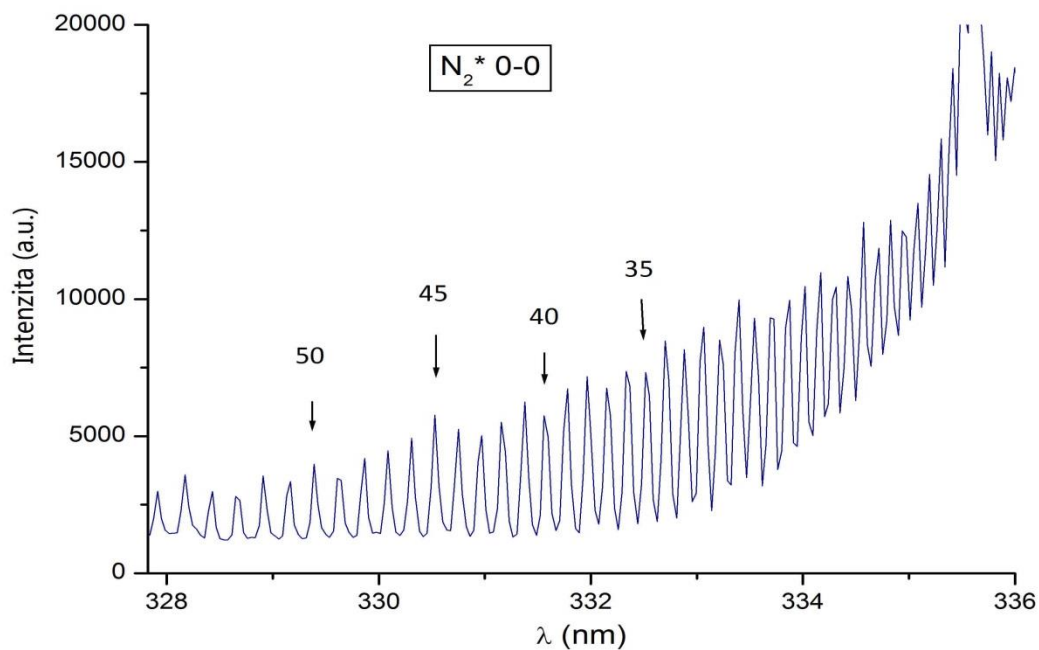
4.1 Spracovanie výsledkov z OES meraní

Všetky merania prebiehali za laboratórnej teploty a pri atmosférickom tlaku. Namerané výsledky použité v nasledujúcich analýzach pochádzajú zo série meraní, ktoré sa líšili v zložení plynnej zmesi metánu a dusíku (tab. 4). Na obrázku 13 je znázornené vybrané OES spektrum v plynnej zmesi 3 % metánu v 97 % dusíku pri výkone 25 mA. V grafe sú znázornené dominantné spektrálne systémy, ktoré boli ďalej použité aj pre výpočet vibračných a rotačných teplôt. Ide konkrétne o druhý pozitívny systém dusíka N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) a fialový systém radikálu CN ($B_2\Sigma^+ \rightarrow X_2\Sigma^+$), ktoré sú dobre rozlíšené a neprekrývajú sa významne s inými pásmi. Ďalším spektrálnym systémom je menej intenzívny prvý negatívny systém molekulárneho iónu dusíku N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$), ktorý je ešte dostatočne rozlíšený od šumu. Swanov systém molekuly C_2 nebol za daných podmienok dostatočne intenzívny.



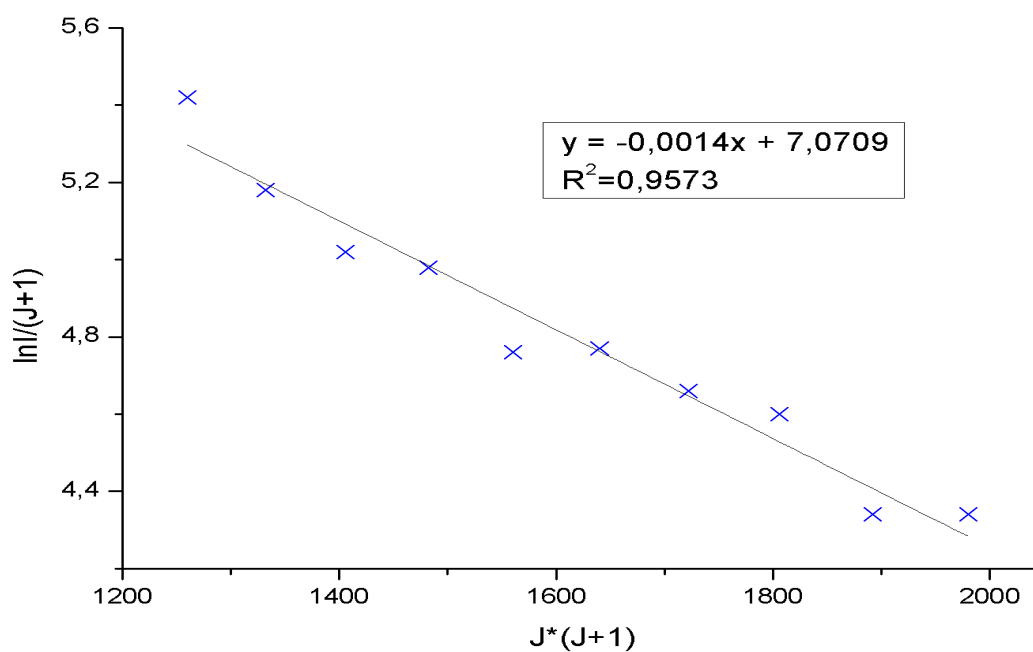
Obr. 13: Emisné spektrum plynnej zmesi 3% CH_4 v N_2 pri prietoku 100 sccm a prúde 25 mA. V spektre sú vyznačené vibračné pásy jednotlivých spektrálnych systémov.

Rotačná teplota, pri ktorej sa predpokladá, že približne zodpovedá teplote neutrálneho plynu sa počítala z druhého pozitívneho spektrálneho systému dusíka, a to konkrétne z prechodu 0-0. Tento prechod bol dominantný, a na rozdiel od prechodu 0-2, ktorý sa na výpočet rotačnej teploty bežne využíva, nebol prekrytý žiadnym iným prechodom (obr. 14).



Obr. 14: Ukážka emisného spektra druhého pozitívneho dusíkového systému s vyznačenými rotačnými hladinami 0-0.

Na obrázku 14 sú znázornené aj rotačné stavy, ktoré boli použité pri výpočte rotačnej teploty. Vybrané boli vyššie rotačné stavy, pretože sú lepšie rozlíšené od nižších rotačných stavov (obr. 15).



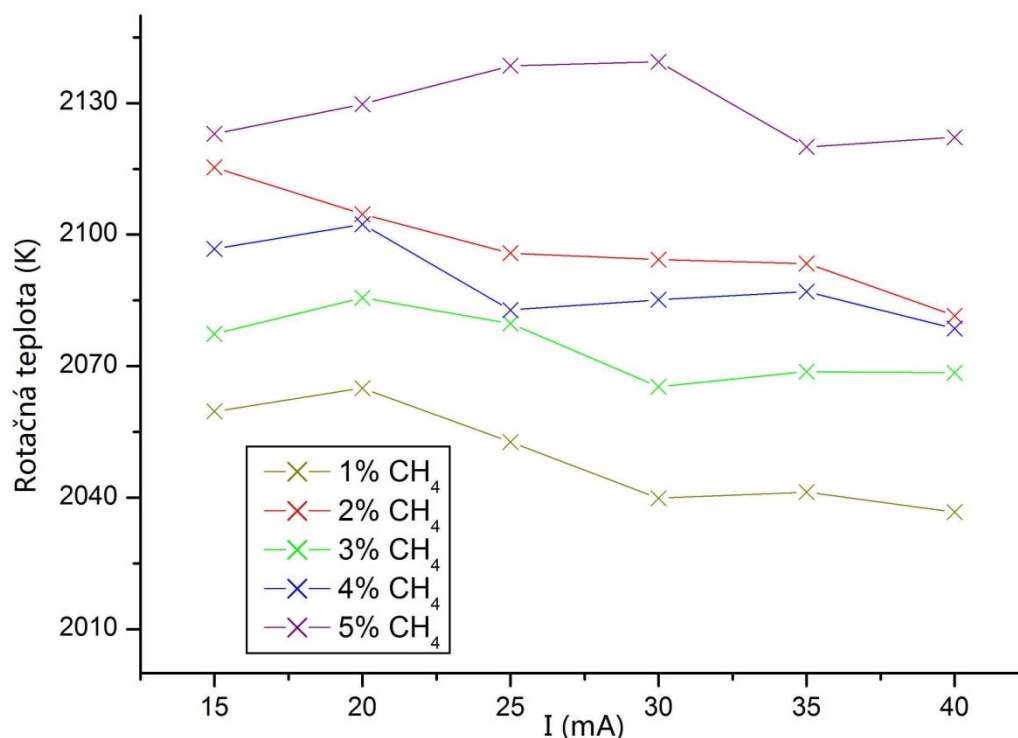
Obr. 15: Lineárna závislosť, ktorej smernica je použitá na výpočet rotačnej teploty druhého pozitívneho systému dusíka. Chyba smernice je $1,052 \cdot 10^{-4}$.

Pomocou smernice, získanej lineárnou regresiou, sa vypočítali hodnoty rotačnej teploty v závislosti na zložení plynnej zmesi a dodávanom výkone do reaktoru. Výsledné priemerné hodnoty rotačných teplôt, ktoré sú s ohľadom na neistotu zaokrúhlené na desiatky, sú zobrazené v tab. 12.

Tab. 12: Rotačné teploty druhého pozitívneho systému dusíka pri rôznom výkone a zložení zmesi.

w (%)	1%	2%	3%	4%	5%
I (mA)	Rotačná teplota T_r (K)				
15	2060	2120	2080	2100	2120
20	2070	2110	2080	2100	2130
25	2050	2100	2080	2080	2140
30	2040	2100	2070	2090	2140
35	2040	2100	2070	2090	2120
40	2040	2080	2070	2080	2120

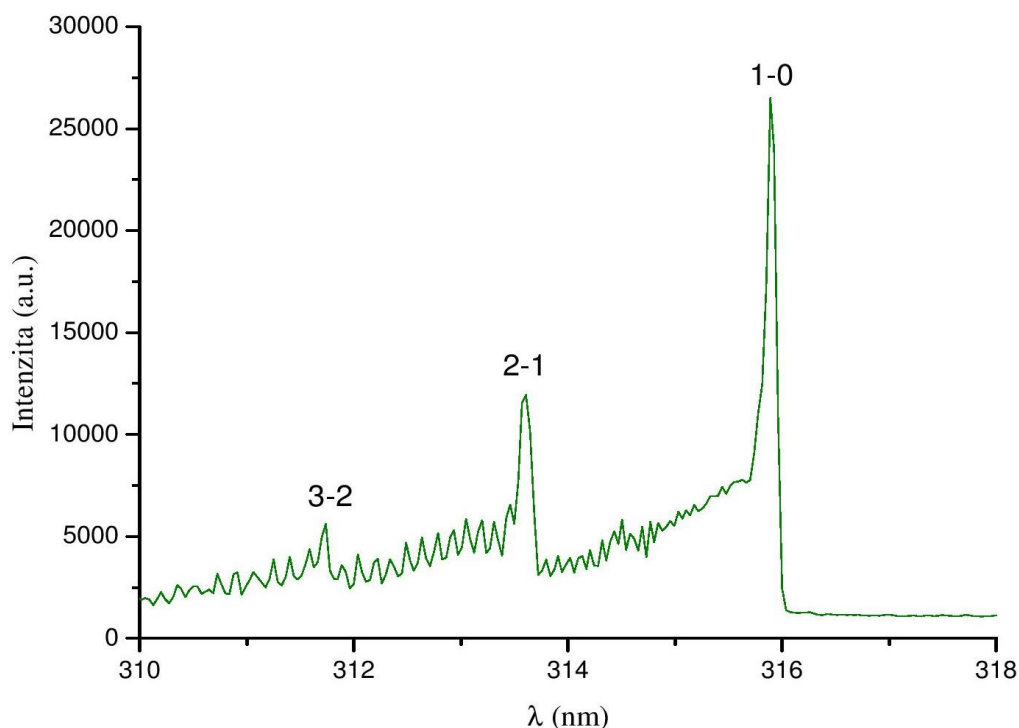
Závislosti a trendy, ktoré vyplývajú z tab. 12, sú vidieť na obrázku 16. Každý bod predstavuje určitý interval teplôt, pretože je zaťažený chybou. V prítomnosti chybových úsečiek by sa jednotlivé body prekrývali a z toho dôvodu sú smerodajné odchýlky vypočítaných teplôt uvedené v tab. 16. Neistota je približne 40 K.



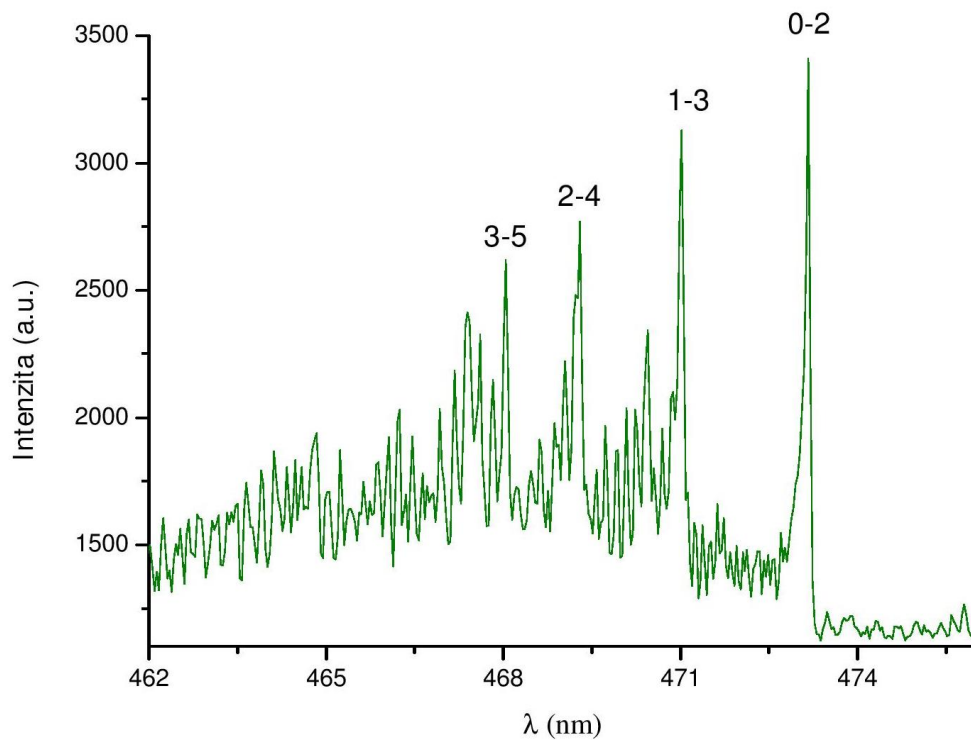
Obr. 16: Závislosť rotačných teplôt na prúde dodávanom do výboja a koncentrácii metánu pre druhý pozitívny systém dusíka pás 0-0.

Zo závislosti rotačnej teploty na výkone dodávanom do systému na obrázku 16 je vidieť, že rotačná teplota mierne klesá so zvyšujúcim sa výkonom. Môže to byť spôsobené tým, že pri vyššom výkone v systéme sa disociuje viac častíc a tepelná energia sa musí rozdeliť medzi viacero častíc, čo v konečnom dôsledku môže spôsobiť celkové ochladenie systému. Na druhej strane je vidieť, že zvyšujúca sa koncentrácia metánu spôsobuje zvyšovanie teploty v simulovanej atmosfére.

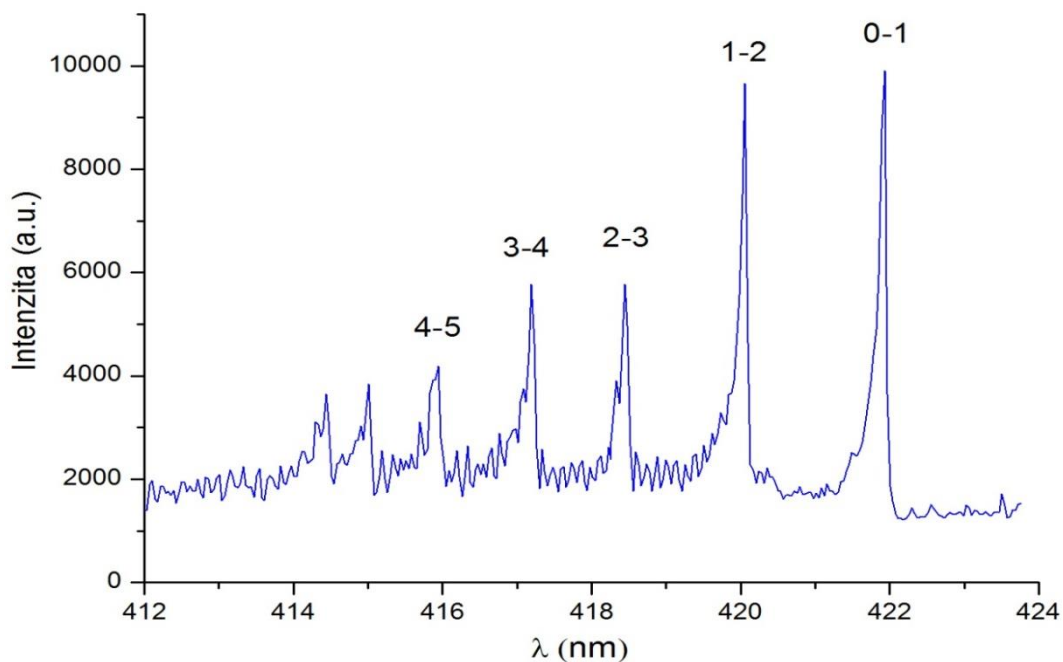
Ďalšia charakterizácia výboja sa uskutočnila pomocou vibračných teplôt (str. 30). V optickom emisnom spektre mali dostatočnú intenzitu vibračné pásy CN a N₂, ktoré boli tiež dobre odlišené od ostatných prechodov, a z týchto dôvodov boli vybrané pre výpočet vibračných teplôt. Ukážky spektier sú na obrázkoch 17, 19 aj s vyznačenými vibračnými pásmi. V prípade prvého negatívneho systému dusíka sa pre výpočet vibračnej teploty použili len pásy 0-2, 1-3, 2-4. Pás 3-5 pri niektorých nameraných spektrách nebol dostatočne intenzívny (obr. 18).



Obr. 17: Ukážka emisného spektra 2. pozitívneho systému dusíku s vyznačenými vibračnými pásmi použitými na výpočet vibračnej teploty.

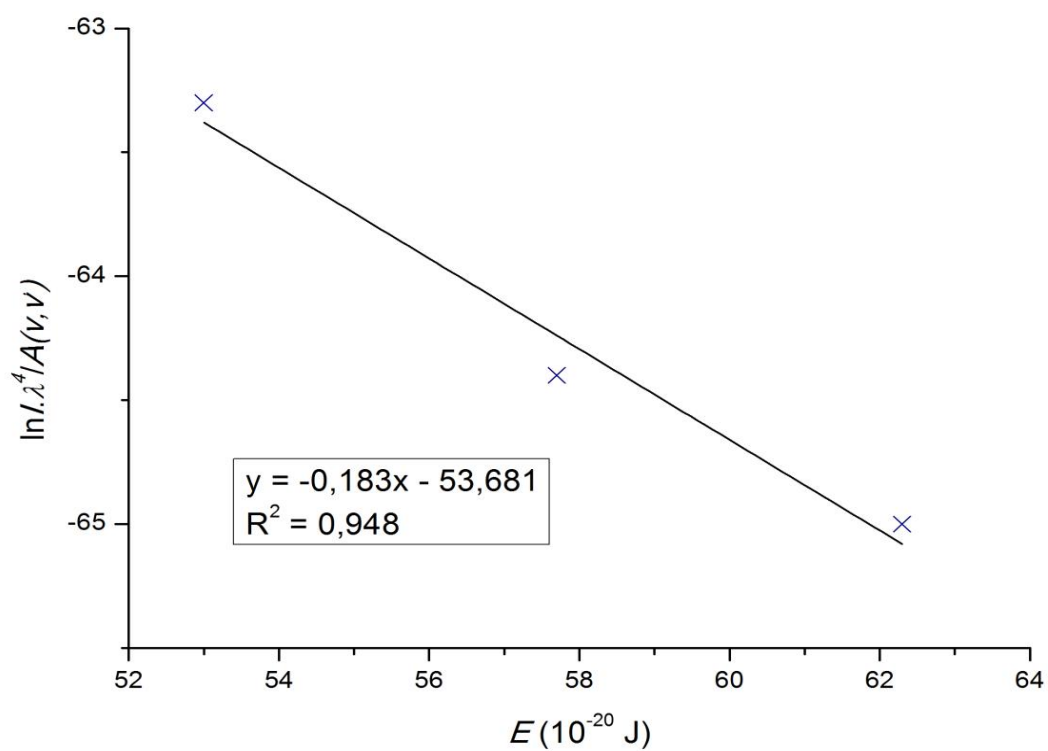
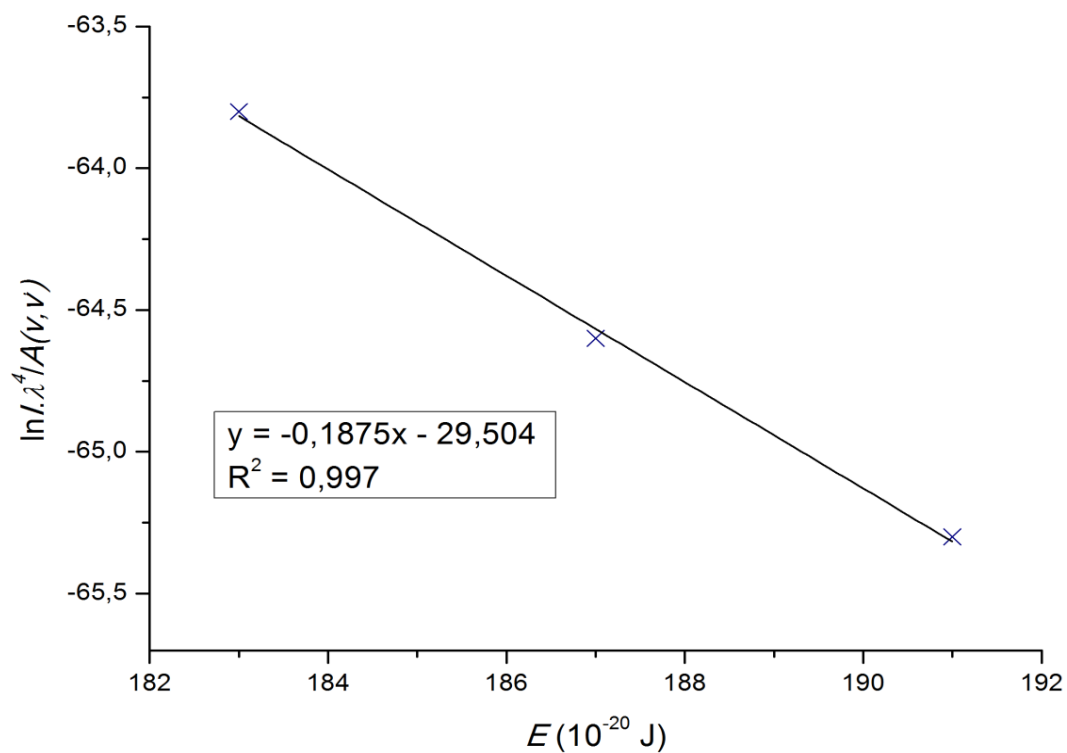


Obr. 18: Ukážka emisného spektra 1. negatívneho systému dusíku s vyznačenými vibračnými pásmi, použitými na výpočet vibračnej teploty.

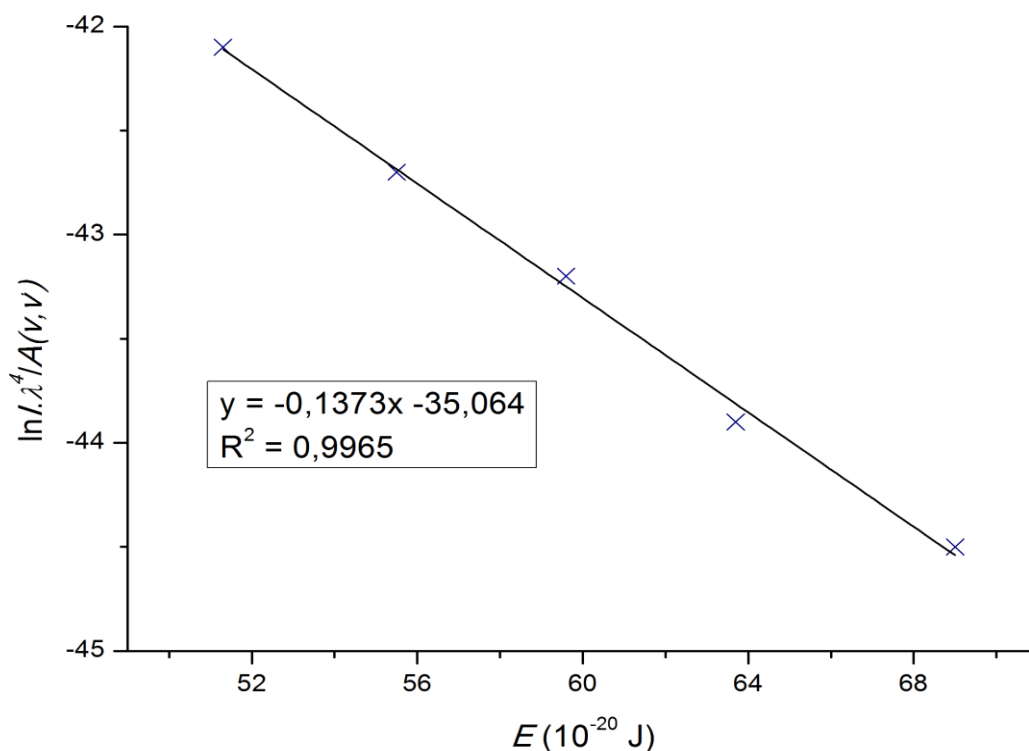


Obr. 19: Ukážka emisného spektra fialového systému CN s priradenými vibračnými pásmi, použitými na výpočet vibračnej teploty.

Počítanie vibračnej teploty má reálny význam len vtedy, ak je vibračné rozdelenie Boltzmannovské. V tomto prípade platí, že v prvom priblížení je závislosť vibračnej energie E_v na vibračných kvantových číslach $\nu''\nu'$ lineárna.



Obr. 20: Lineárne závislosti, ktorých smernice sú použité na výpočty vibračných teplôt druhého pozitívneho systému dusíka (hore) a prvého negatívneho systému dusíka (dole).



Obr. 21: Lineárna závislosť, ktorej smernica je použitá na výpočet vibračnej teploty fialového spektrálneho systému CN.

Pomocou predchádzajúcich lineárnych závislostí boli vypočítané vibračné teploty pre každé optické emisné spektrum. Pre každé zloženie pracovnej plynnej zmesi (tab. 4) a rôzny dodávaný prúd do výboju (15-40 mA) boli vypočítané vibračné teploty zo šiestich spektier. Priemerné hodnoty teplôt jednotlivých vybraných spektrálnych systémov sú uvedené v tab. 13-15. Následne boli vypočítané hodnoty vynesené do grafov, z ktorých je vidieť ako jednotlivé zmeny počiatočnej koncentrácie či výkonu ovplyvňujú výsledné podmienky v reaktore (obr. 22-24).

Tab. 13: Vibračné teploty druhého pozitívneho systému dusíka pri rôznom výkone a zložení zmesi.

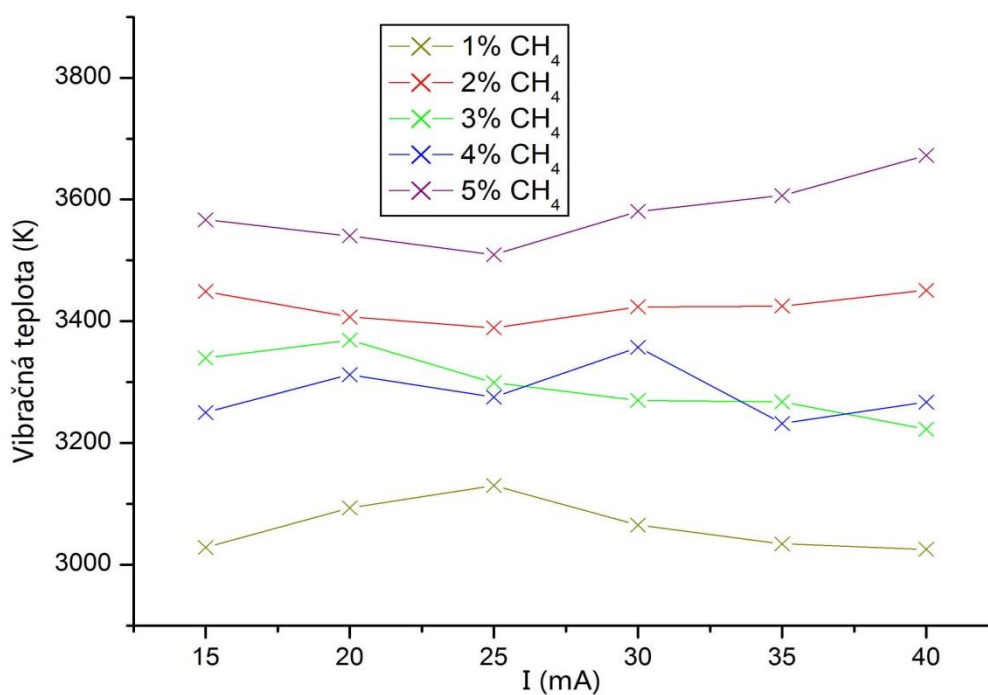
w (%)	1%	2%	3%	4%	5%
I (mA)	Vibračná teplota T_v (K)				
15	3030	3450	3340	3250	3570
20	3090	3410	3370	3310	3540
25	3130	3390	3300	3280	3510
30	3070	3420	3270	3360	3580
35	3030	3430	3270	3230	3610
40	3030	3450	3220	3270	3670

Tab. 14: Vibračné teploty prvého negatívneho systému dusíka pri rôznom výkone a zložení zmesi.

w (%)	1%	2%	3%	4%	5%
I (mA)	Vibračná teplota T_v (K)				
15	3870	3830	3710	3730	3790
20	3950	3840	3800	3810	3790
25	4020	3990	3860	3790	3810
30	4110	4040	3930	3900	3840
35	4100	4080	3970	3980	3860
40	4170	4130	4020	4060	3920

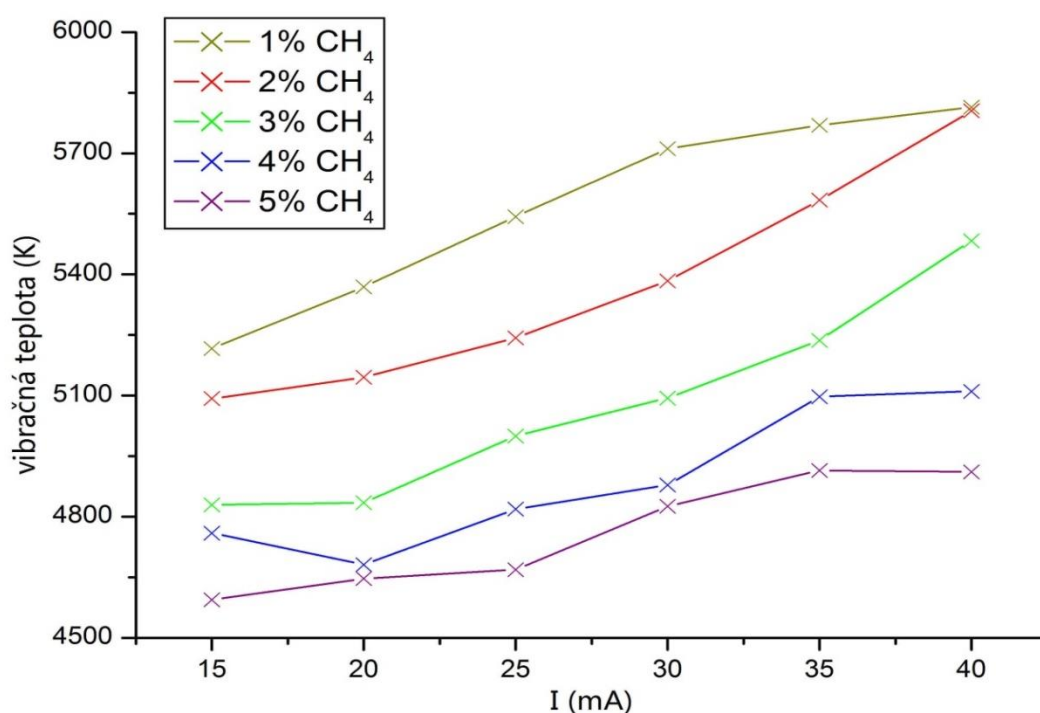
Tab. 15: Vibračné teploty fialového spektrálneho systému CN pri rôznom výkone a zložení zmesi.

w (%)	1%	2%	3%	4%	5%
I (mA)	Vibračná teplota (K)				
15	5220	5090	4830	4760	4590
20	5370	5150	4830	4680	4650
25	5540	5240	5000	4820	4670
30	5710	5380	5090	4880	4830
35	5770	5580	5240	5100	4920
40	5810	5810	5480	5110	4910



Obr. 22: Závislosť vibračných teplôt na prúde dodávanom do výboja a koncentrácii metánu pre druhý pozitívny systém dusíka.

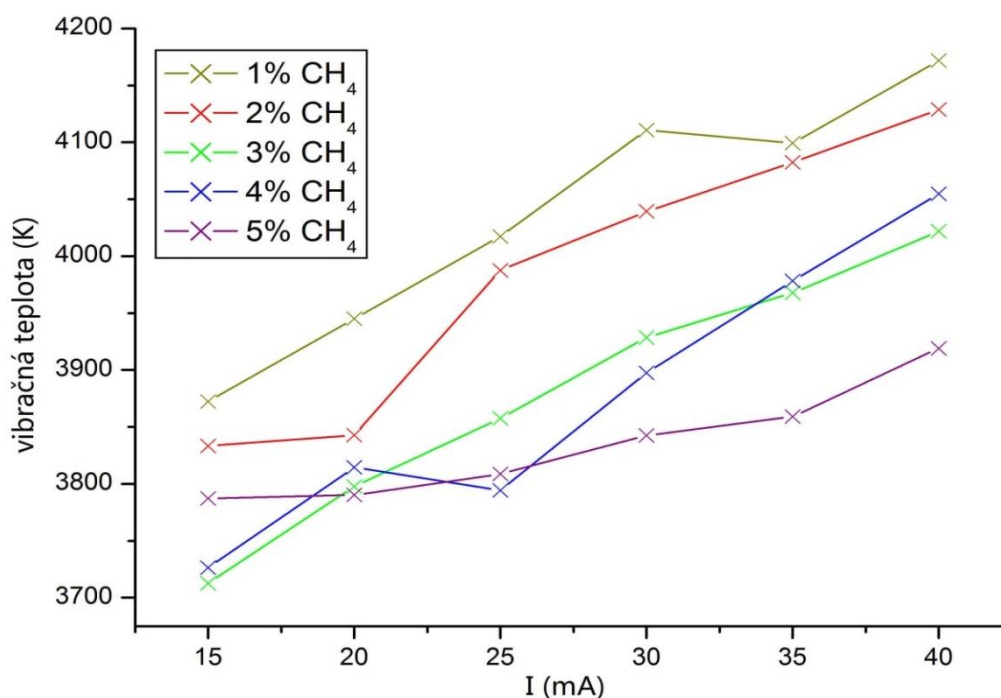
Zo závislosti na obrázku 22 sa dá povedať, že vibračná teplota pre druhý pozitívny systém dusíka sa nemení so zvyšovaním prúdu dodávaného do výboja. Podobne ako pri rotačnej teplote vypočítanej pre tento systém, nastáva zvyšovanie vibračnej teploty pri zvyšovaní koncentrácie metánu v pracovnej plynnej zmesi. Závislosť vibračnej teploty druhého pozitívneho systému dusíka je odlišná od vibračných teplôt iónu molekuly dusíka a radikálu CN, čo môže súvisieť s excitačnými mechanizmami. Druhý pozitívny systém dusíka sa excituje primárne zrážkami s elektrónmi s vysokou energiou, zatiaľ čo ostatné dva systémy sa excitujú hlavne zrážkami s metastabilnými molekulami základného stavu dusíka s vibračným kvantovým číslom $v \geq 12$.



Obr. 23: Závislosť vibračných teplôt na prúde dodávanom do výboja a koncentracii metánu pre fialový spektrálny systém CN.

Vibračná teplota fialového spektrálneho systému CN má asi najvýpovednejšiu hodnotu zo všetkých. Je to zrejme tým, že tento systém je v spektre dominantný, je stabilný a neprekrýva sa so žiadnymi inými systémami. Zo závislosti na obrázku 23 je vidieť, že vibračná teplota rastie so zvyšujúcim sa výkonom a klesá so zvyšujúcou sa koncentráciou metánu. Táto klesajúca závislosť môže byť spôsobená tým, že disociačná resp. excitačná energia CH₄ je menšia než energia potrebná na excitáciu dusíka do vyšších vibračných hladín. Energia sa preto prednostne spotrebúva na disociáciu a excitáciu produktov metánu, čo v konečnom dôsledku môže spôsobiť nižšiu populáciu dusíku na vyšších vibračných hladinách. Rastúcu závislosť vibračnej teploty na zvyšovaní výkonu je vidieť aj na obrázku 24 pre ión molekuly

dusíka N_2^+ , resp. prvý negatívny systém dusíka. Vibračná teplota naopak klesá so zvyšujúcou sa koncentráciou metánu, čo by sa dalo vysvetliť podobne ako v predchádzajúcom prípade, spotrebovaním energie potrebnej na disociáciu dusíku.



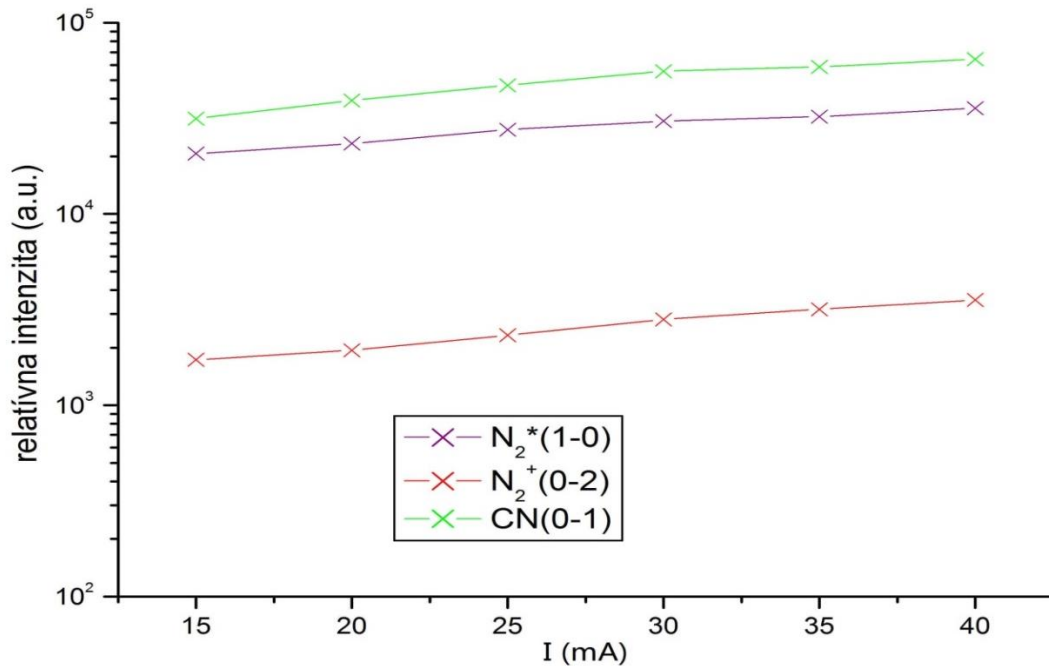
Obr. 24: Závislosť vibračných teplôt na prúde dodávanom do výboja a koncentracii metánu pre prvý negatívny systém dusíka.

Podobne ako aj pri rotačných teplotách sú jednotlivé body na obrázkoch 22-24 zaťažené experimentálnou chybou. Jednotlivé intervaly teplôt by boli v grafe veľmi neprehľadné a z toho dôvodu sú smerodajné odchýlky jednotlivých meraní uvedené v tab. 16.

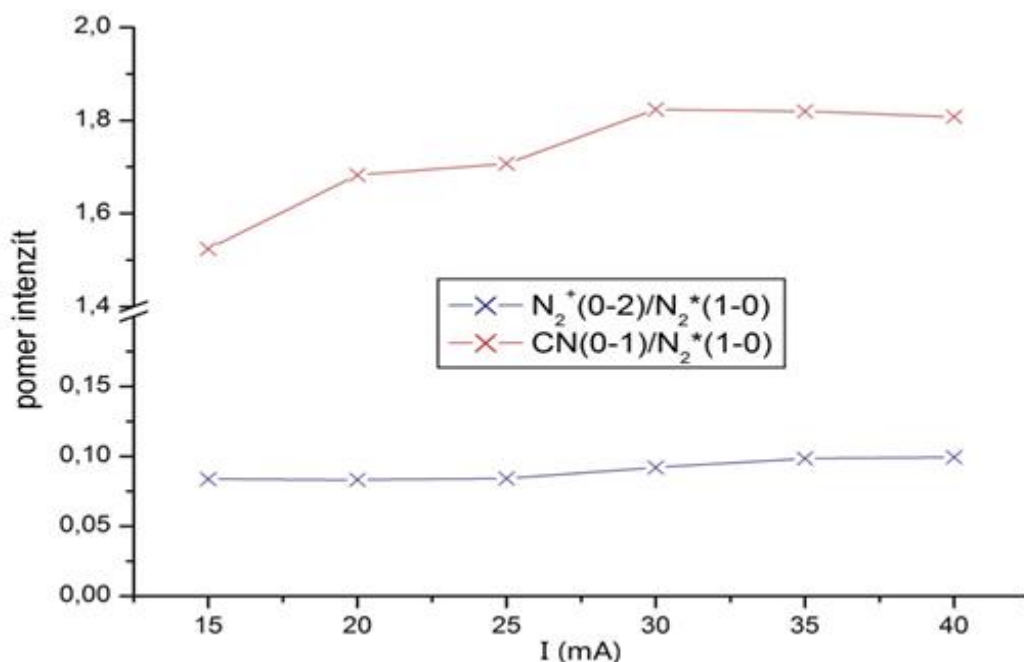
Tab. 16: Smerodajné odchýlky jednotlivých vypočítaných teplôt.

system	$T_v N_2^{2+}$	$T_v N_2^{1-}$	$T_v CN$	$T_r N_2$
I (mA)	smerodajná odchýlka σ			
15	150	100	240	30
20	130	90	280	30
25	140	120	250	40
30	150	110	180	40
35	110	140	140	40
40	120	110	190	30

Posledná charakterizácia výboja pomocou optickej emisnej spektroskopie zobrazuje závislosť stupňa ionizácie na výkone. Na obrázku 25 je zobrazené porovnanie závislosti vybraných spektrálnych systémov na prúde dodávanom do výboja v pracovnej plynnej zmesi 2% metánu v dusíku. Nasledujúci obrázok 26 zobrazuje závislosť relatívnych pomerov $N_2^+(0-2)/N_2^*(1-0)$ a $CN(0-1)/N_2^*(1-0)$ na výkone.



Obr. 25: Závislosť relatívnej intenzity vybraných spektrálnych systémov na prúde dodávanom do výboja v plynnej zmesi 2% CH_4 v N_2 .



Obr. 26: Závislosť relatívnych pomerov intenzít na prúde dodávanom do výboja pre určenie závislosti stupňa ionizácie.

Mierne rastúca závislosť relatívneho pomeru $N_2^+(0-2)/N_2^*(1-0)$ na prúde dodávanom do výboja (obr. 26) potvrdzuje aj mierne zvyšovanie stupňa ionizácie plazmy zo zvyšujúcim sa výkonom. Energetické maximum excitovaného stavu druhého pozitívneho systému dusíka $N_2^*(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (14,1 eV) je podstatne nižšie než prahová hodnota energie pre molekulárny ión dusíka $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+)$ (27,5 eV), čo spôsobuje vyššiu citlivosť N_2^+ na zvyšovanie výkonu dodávaného do výboja. Rastúca závislosť druhého relatívneho pomeru $CN(0-1)/N_2^*(1-0)$ na výkone je spôsobená narastajúcim množstvom radikálov CN vo výboji oproti N_2^* , čo tiež korešponduje so zvyšujúcou sa koncentráciou nitrilových zlúčenín nameranou pomocou hmotnostnej spektrometrie s protónovou ionizáciou a s hodnotami vypočítaných vibračných teplôt pre tieto dva spektrálne systémy.

4.2 Výsledky a diskusia PTR-TOF-MS meraní

4.2.1 Kalibrácia PTR-TOF-MS 1000

Pred začatím experimentov bolo treba hmotnostný spektrometer kalibrovať, pretože sa kvôli poškodeniu vákuového systému rok nepoužíval. Kalibrácia je tiež dôležitá pre včasné odhalenie chýb systému, ako napríklad čiastočne upchaté kapiláry od produktov výboja. Pre kalibráciu boli vybrané kvapalné látky, z dôvodu veľmi vysokej ceny kalibračných plynov, ktorých vyššia kvalita nebola pre účely predkladanej práce potrebná. Látky, ktoré boli použité pre kalibráciu, museli mať vyššiu protónovú afinitu než voda, museli pokrývať určité spektrum molárných hmotností, mali dostatočne vysoký tlak nasýtenej pary pri 0 °C a boli miešateľné s vodou. Tieto podmienky vyplynuli až počas experimentov, keďže bolo vyskúšaných niekoľko látok, najmä organických rozpúšťadiel. Z dôvodu očakávanej koncentrácie plynných produktov z výboja a rozsahu hmotnostného spektrometra, boli zarobené roztoky s koncentráciou 1 – 40 ppm. Pre výpočet potrebného objemu bol použitý vzorec:

$$\mu\text{L} = \frac{M}{V_M \rho} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}}{\text{ppm}}, \quad (31)$$

kde V_M ($22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) predstavuje molárny objem pri štandardnom tlaku a teplote $T = 273,15 \text{ K}$.

Vzorky boli pripravené v odmerných bankách na určitý objem, z ktorých sa vždy odoberalo potrebné množstvo do viálok s objemom 40 ml. Celkový objem roztoku vo viálke bol vždy 10 ml. Viálky boli ponorené v ľadovom kúpeli, pre udržanie konštantnej teploty 0 °C. Táto teplota bola vybraná, pretože je dobre definovateľná, a tiež kvôli vysokej prchavosti organických rozpúšťadiel pri vyšších teplotách.

Použité látky pri kalibrácii

n-heptán – nebol pomocou PTR-TOF-MS detegovaný. Bolo to spôsobené príliš nízkou protónovou afinitou 427 kJ/mol [44] a zrejme aj fragmentáciou, pretože pri meraní roztoku *n*-heptánu, bola pozorovaná zvýšená koncentrácia metylových radikálov.

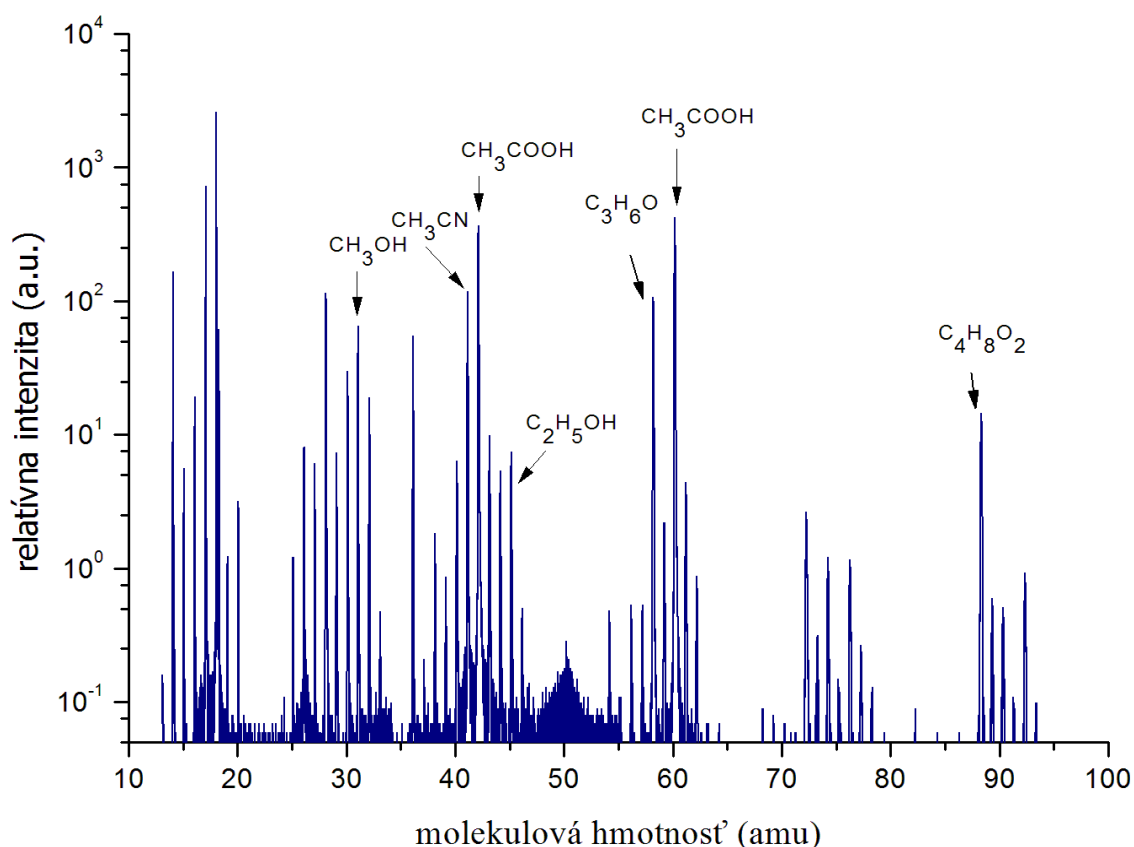
Xylén a toluén – mali dostatočne vysokú protónovú afinitu (795 kJ/mol resp. 791 kJ/mol), ale neboli miešateľné s vodou a bez riedenia saturovali systém, kvôli veľmi vysokému tlaku nasýtenej pary pri 0 °C.

l-propanol – mal tiež vysokú protónovú afinitu (798 kJ/mol), ale naopak od prechádzajúcich látok, mal príliš nízky tlak nasýtenej pary a nebol detekovateľný ani jeho roztok s koncentráciou 400 ppm.

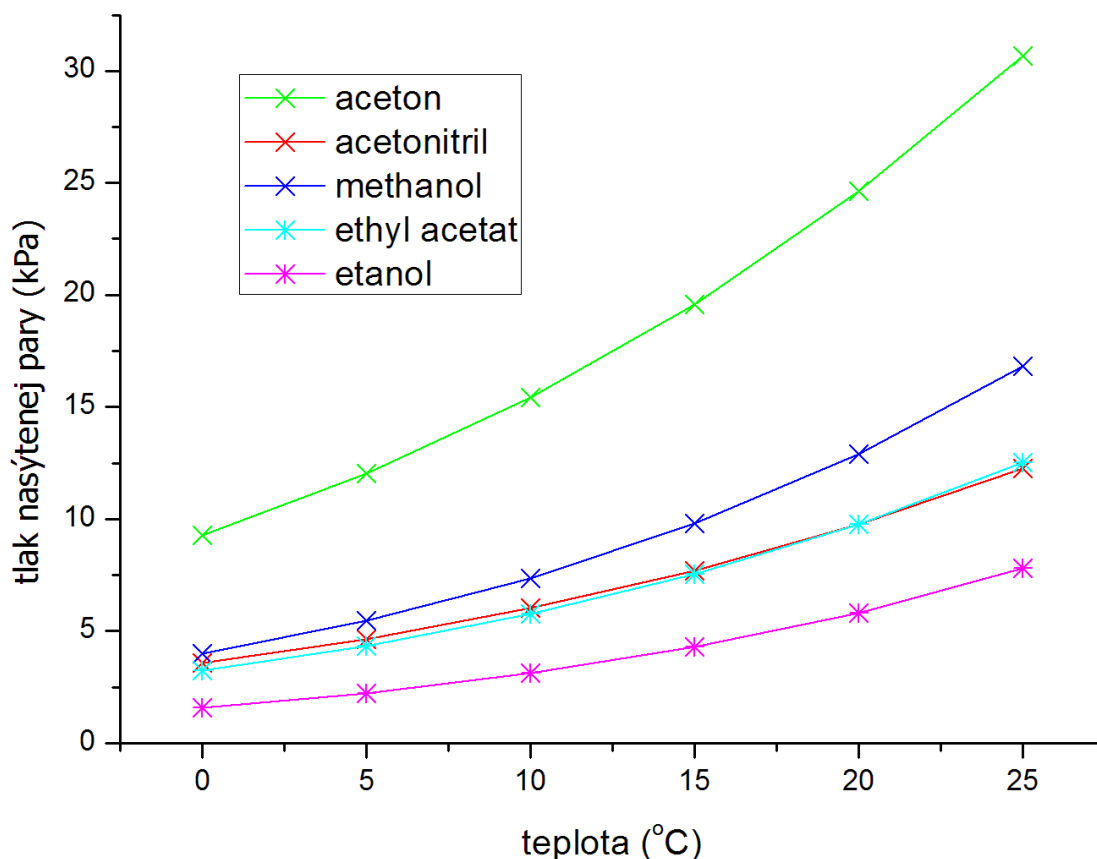
Methanol – splňoval všetky podmienky. Z neznámych príčin bola vo vzduchu v laboratóriu pomerne vysoká koncentrácia methanolu. Z toho dôvodu bol zásobný roztok methanolu pripravený pri vyšších koncentráciách než 40 ppm.

Etylacetát – bol tiež pripravený pri vyššej koncentrácii, pretože reaguje s vodou za vzniku etanolu a kyseliny octovej, čo spôsobuje zníženie jeho koncentrácie v roztoku a slabší signál.

Acetón a acetonitril – boli najlepšie detekovateľné látky. Vykazovali priamu úmernosť medzi koncentráciou v roztoku a koncentráciou nameranou hmotnostným spektrometrom (obr. 30, 31). Koncentrácia acetónu výrazne klesla pri teplote 0 °C oproti laboratórnej teplote, na rozdiel od acetonitrilu, ktorý nie je tak závislý na teplote. Tento trend sa dá vysvetliť Antoineho rovnicou [43], v ktorej vystupuje závislosť tlaku nasýtenej pary na teplote (obr.28).



Obr. 27: Hmotnostné spektrum zmesi látok použitéj na kalibráciu: methanol (32 g.mol⁻¹) $c = 25$ ppm; etylacetát (88 g.mol⁻¹) $c = 25$ ppm; acetón (58 g.mol⁻¹) $c = 10$ ppm a acetonitril (41 g.mol⁻¹) $c = 10$ ppm pri teplote 0 °C.



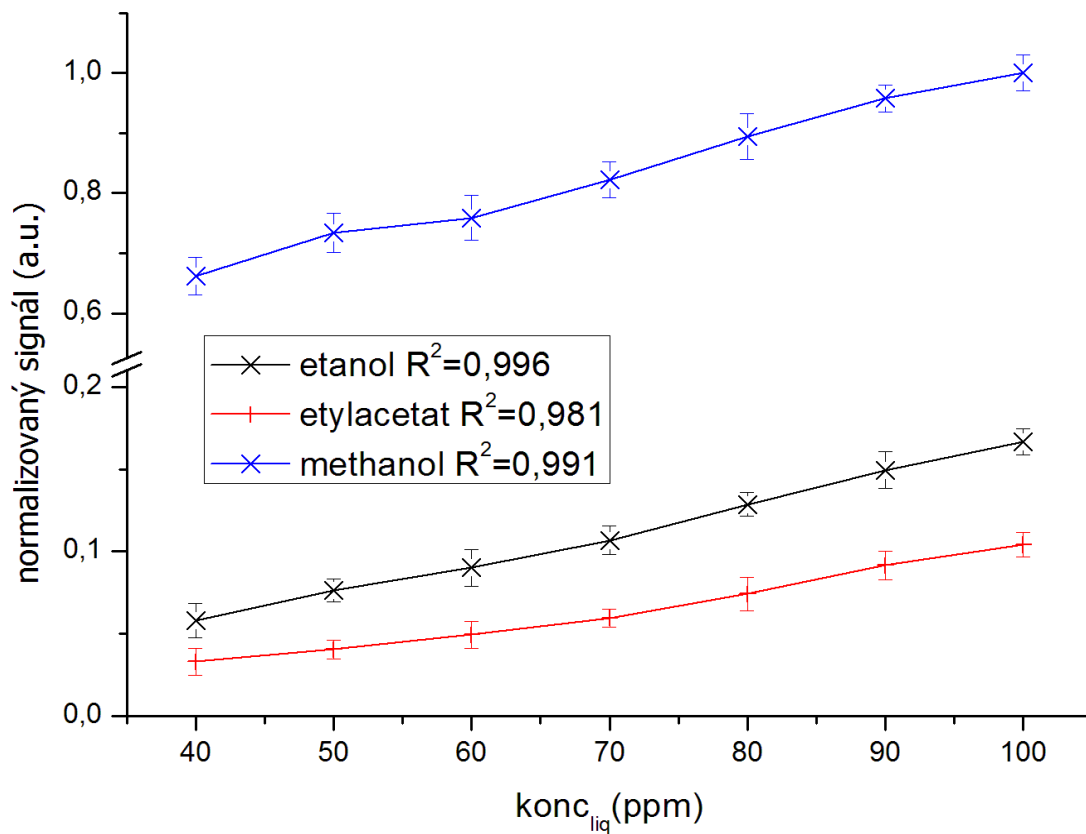
Obr. 28: Závislosť tlaku nasýtenej pary na teplote podľa Antoineho rovnice.

PTR-TOF-MS meria priamo koncentráciu plynných látok podľa rovnice kinetiky prvého poriadku:

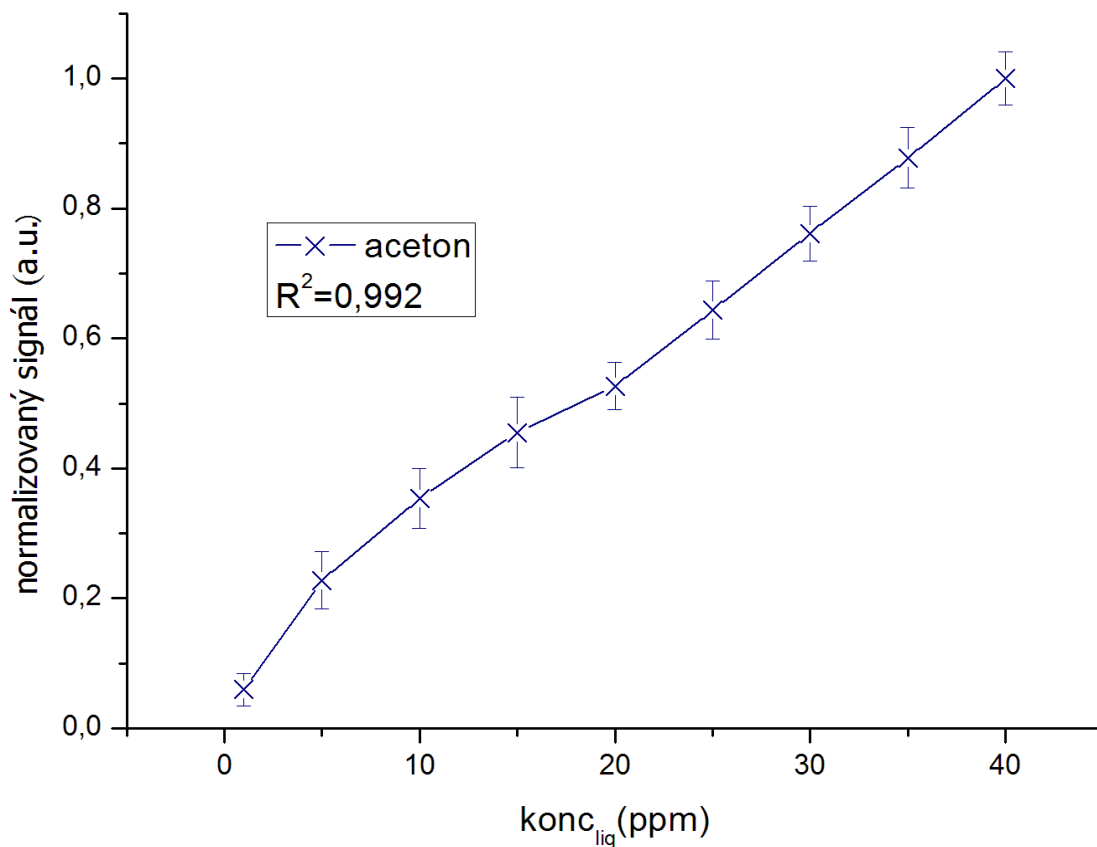
$$[\text{VOC}] = \frac{1}{k\tau} \cdot \left([\text{VOC.H}^+]_{\text{exp}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exp}} \right), \quad (32)$$

kde $[\text{VOC.H}^+]$ a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sú namerané signály protónovaných VOC zlúčenín, resp. primárnych iónov H_3O^+ , τ je reakčný čas H_3O^+ v driftovej trubici a k je rýchlostná konštanta, ktorej hodnoty sa použili z práce Cappellin et al. [45]. Pre špecifické zlúčeniny s neznámou hodnotou rýchlostnej konštanty sa použila štandardná hodnota $k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

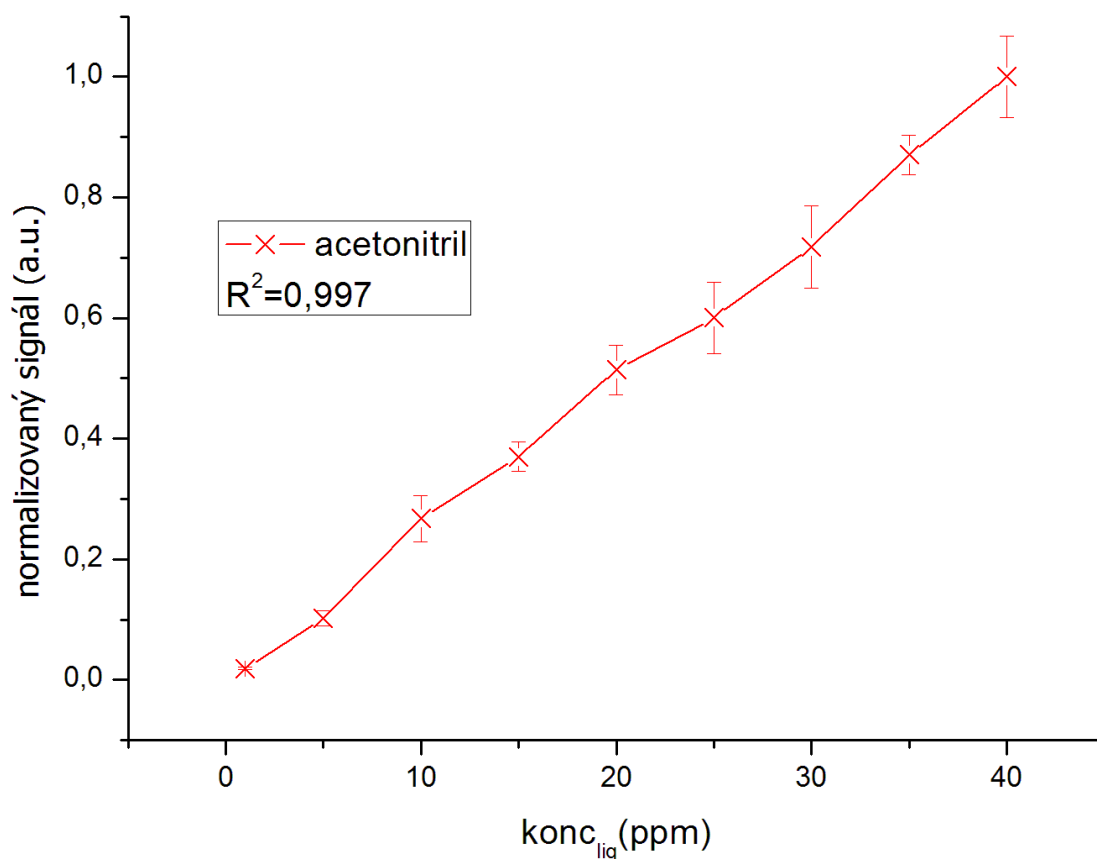
Presnosť stupnice protónovaných hmotností (m/z) všetkých nameraných spektier bola kalibrovaná pomocou dvoch dobre definovaných pík ($m/z = 21,022$ a $m/z = 39,033$), ktoré korešpondujú s píkmi $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$, resp. $\text{H}_2\text{O-H}_3^{18}\text{O}^+$. Na nasledujúcich obrázkoch 29-31 sú zobrazené závislosti nameraných normalizovaných signálov na zmene koncentrácií zásobných roztokov. V roztoku etylacetátu vznikala okrem etanolu aj kyselina octová. Jej molekulová hmotnosť ($60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) je však veľmi podobná molekulovej hmotnosti acetónu ($58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), a preto jej závislosť nie je na obrázku 29.



Obr. 29: Závislosť nameraného signálu od zmeny koncentrácie v roztoku pre methanol, etanol a etylacetát.



Obr. 30: Závislosť nameraného signálu od zmeny koncentrácie v roztoku pre acetón.



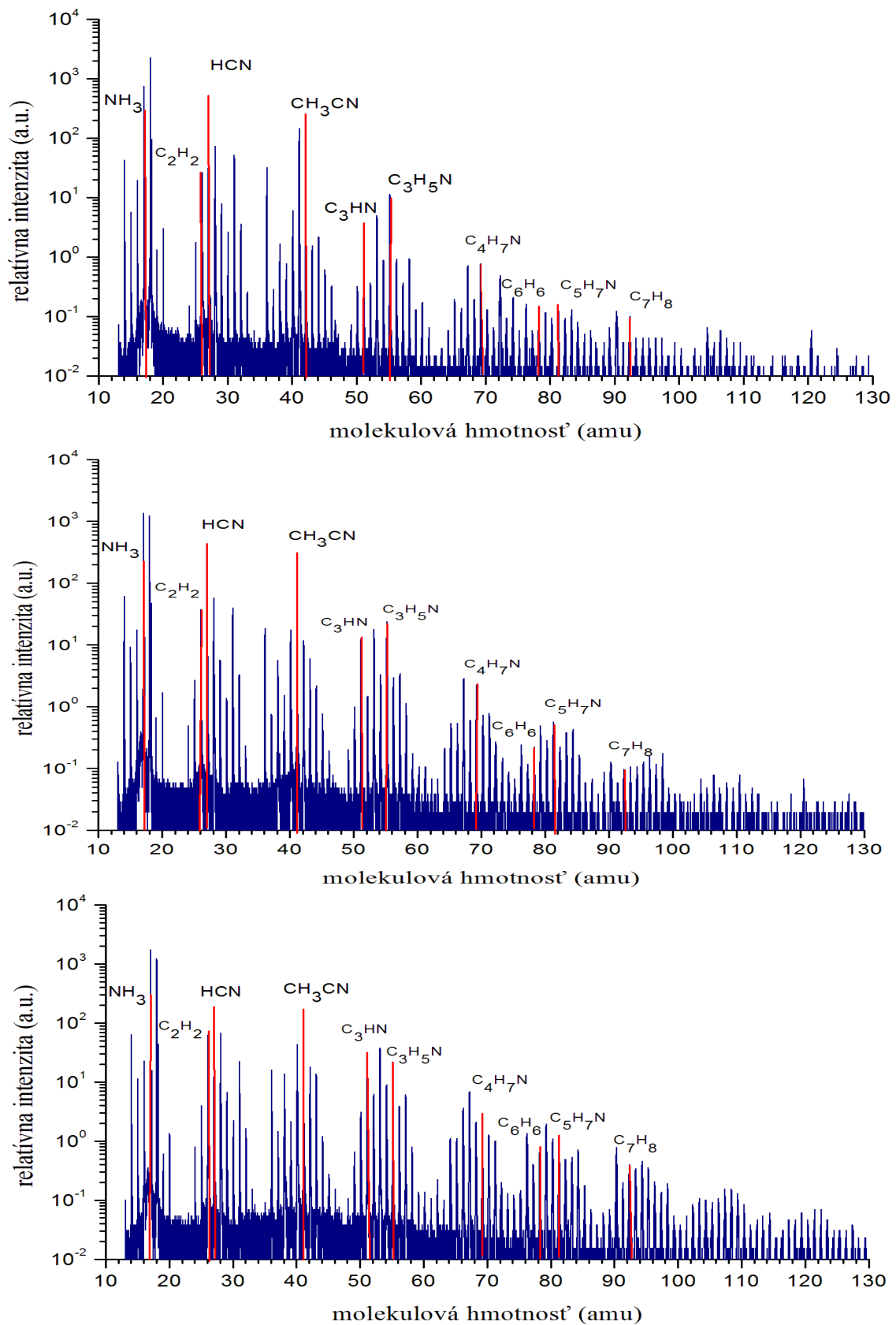
Obr. 31: Závislosť nameraného signálu od zmeny koncentrácie v roztoku pre acetonitril.

Na obrázkoch 29-31 je vidieť veľmi uspokojivá lineárna závislosť medzi signálom, ktorý nameral hmotnostný spektrometer, a zmenou koncentrácie v pripravených roztokoch pri teplote 0 °C. Zo závislosti sa dá predpokladať správnosť a presnosť merania hmotnostného spektrometru. Signál je normalizovaný z toho dôvodu, že každá látka mala niekedy až rádovo iné hodnoty relatívnych signálov. To súviselo s prchavosťou látky a jej závislosťou na teplote, od rozpustnosti vo vode, protónovej afinity a iných vlastností.

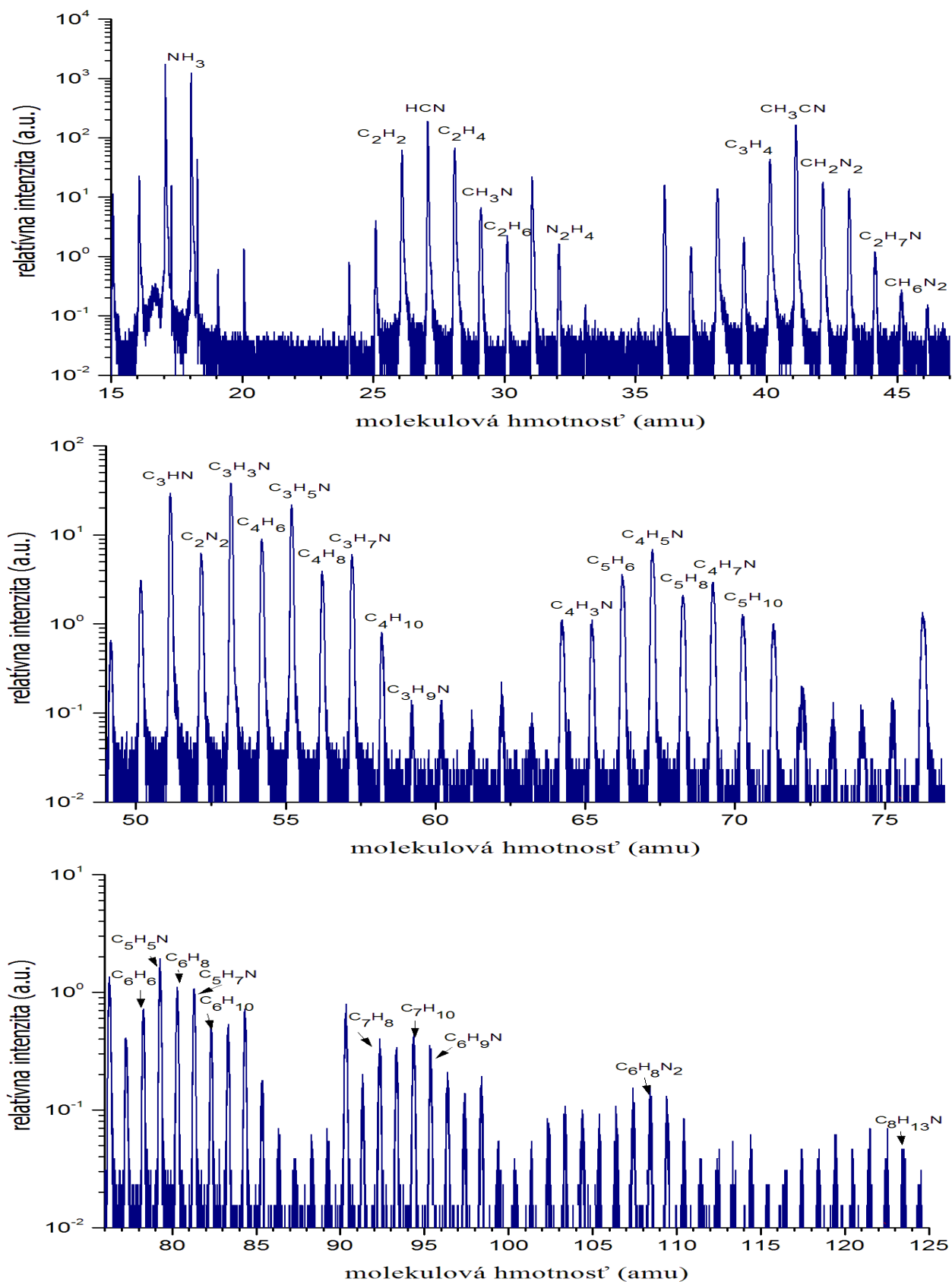
Chybové úsečky na obrázkoch 29-31 sú spôsobené tým, že koncentrácia meraných látok nie je v čase konštantná. Detegovaný signál sa v každom cykle mení o určitú hodnotu a z výsledného spektra sa preto musí počítať priemerná hodnota relatívnej intenzity, resp. koncentrácie, ktorá je vždy zaťažená chybou. Meranie pre každú koncentráciu sa teda opakovalo 5x.

4.2.2 Analýza plynných produktov vznikajúcich vo výboji

Všetky merania prebiehali za atmosferického tlaku a pri laboratórnej teplote. Prúd dodávaný do výboju bol počas všetkých meraní 25 mA. Podmienky jednotlivých meraní sa líšili len v zložení plynnej zmesi vstupujúcej do reaktoru od 1 až 5 % metánu v dusíku, pri celkovom prietoku zmesi 100 sccm. Na nasledujúcom obrázku 32 sú znázornené spektrá pri koncentracii 1, 3 a 5 % metánu v dusíku, na ktorých je vidieť, ako sa mení množstvo a pomer vznikajúcich produktov, alebo tiež vznik nových látok. V práci už nie sú uvedené spektrá pri koncentracii 2 a 4 % metánu, pretože vykazujú rovnaký trend a takmer sa nelíšia. Zo spektier je vidieť, že so zvyšujúcou sa koncentráciou CH_4 sa zvyšuje aj intenzita detegovaných produktov. Tento trend je najviac vidieť pri látkach s vyššou molekulovou hmotnosťou než 50 amu. Výraznejšie rozdiely v intenzite sú vidieť už napríklad pri kvanoacetyléne C_3HN s molekulovou hmotnosťou 51 amu. Látky s molekulovou hmotnosťou nad 100 amu, majú pri nízkych koncentráciách metánu veľmi nízku intenzitu, ktorá veľmi prudko, až exponenciálne rastie pri 4 a 5 % metánu. Hlavnými detegovanými zlúčeninami pomocou PTR-TOF-MS boli amoniak NH_3 (17 amu), acetylén H_2C_2 (26 amu), kvanovodík HCN (27 amu), acetonitril CH_3CN (41 amu), kvanoacetylén C_3HN (51 amu), propan-nitril $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (55 amu), butan-nitril (69 amu). Z pomerov relatívnych intenzít vyplýva, že najviac vznikajúcimi produktami vo výboji boli kvanovodík a acetonitril. Ďalšie detegované uhl'ovodíky resp. dusíkaté zlúčeniny sú uvedené v tab. 17, 18. Pre lepšie grafické znázornenie všetkých detegovaných plynných produktov vo výboji, je ďalej uvedený obrázok 33, na ktorom je spektrum pri koncentracii 5 % metánu rozdelené na 3 časti, v ktorých sú jednotlivé látky rozlíšené a vyznačené. Amoniak, ktorého stanovenie bolo najkomplikovanejšie, je úplne rozlíšený na str. 59, kde je jeho možnosť detekcie tiež podrobnejšie opísaná.



Obr. 32: Hmotnostné spektrá plynných produktov vznikajúcich vo výboji pri koncentrácii 1 % (hore), 3 % (v strede) a 5 % metánu (dole) v dusíku pri výkone 25 mA.



Obr. 33: Grafické znázornenie všetkých detegovaných látok vznikajúcich vo výboji pri koncentrácii 5 % metánu v dusíku a prúde 25 mA.

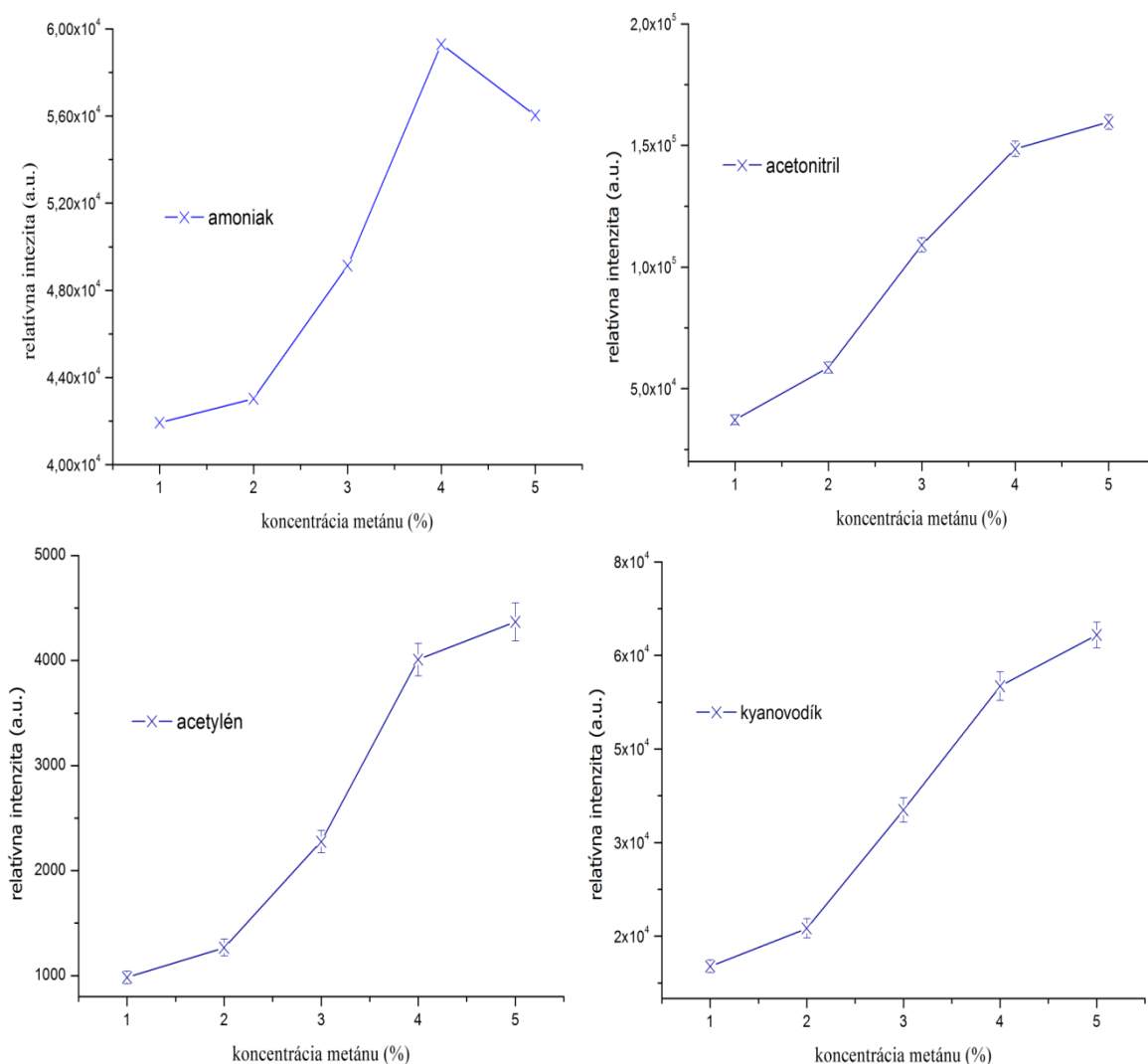
Tab. 17: Detegované uhľovodíky pomocou PTR-TOF-MS.

Látka	vzorec	Molekulová hmotnosť	Skupenstvo za štandardných podmienok
acetylén	C ₂ H ₂	26	plyn
etén	C ₂ H ₄	28	plyn
etán	C ₂ H ₆	30	plyn
propín	C ₃ H ₄	40	plyn
cyklopropán	C ₃ H ₆	42	plyn
propén	C ₃ H ₆	42	plyn
propán	C ₃ H ₈	44	plyn
1,3-butadién	C ₄ H ₆	54	plyn
butén	C ₄ H ₈	56	plyn
bután	C ₄ H ₁₀	58	plyn
cyklopentadién	C ₅ H ₆	66	kvapalina
cyklopentén	C ₅ H ₈	68	kvapalina
cyklopentán	C ₅ H ₁₀	70	kvapalina
cyklohexadién	C ₆ H ₈	80	kvapalina
cyklohexán	C ₆ H ₁₀	82	kvapalina
cykloheptadién	C ₇ H ₁₀	94	kvapalina
Aromatické uhľovodíky			
benzen	C ₆ H ₆	78	kvapalina
toluen	C ₇ H ₈	92	kvapalina

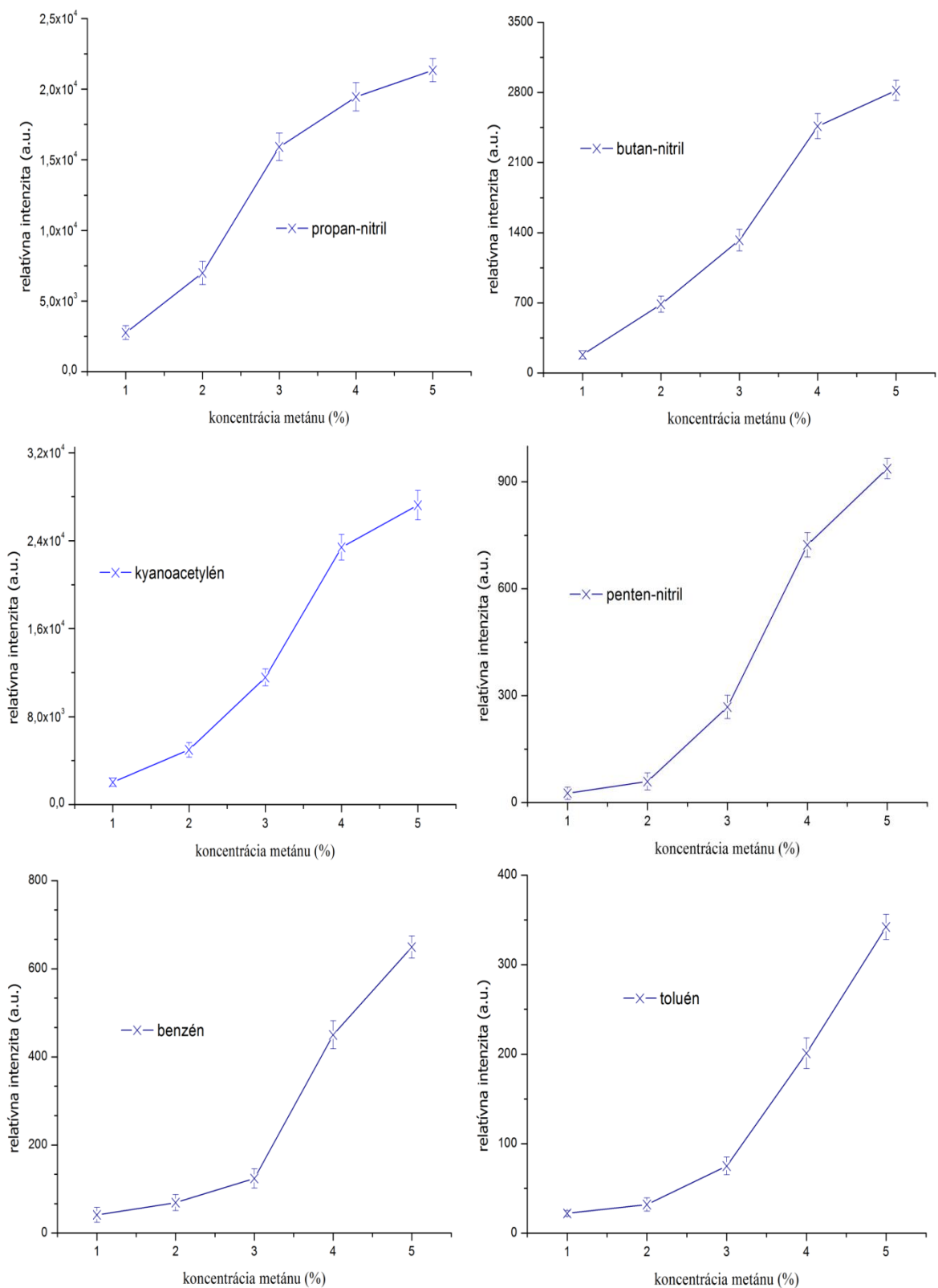
Tab. 18: Detegované dusíkaté zlúčeniny pomocou PTR-TOF-MS.

Látka	vzorec	Molekulová hmotnosť	Skupenstvo za štandardných podmienok
amoniak	NH ₃	17	plyn
kyanovodík	HCN	27	kvapalina
metanimin	CH ₃ N	29	plyn
hydrazin	N ₂ H ₄	32	kvapalina
acetonitril	C ₂ H ₃ N	41	kvapalina
kyanamid	H ₂ NCN	42	kryštalické
etylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	45	kvapalina/plyn
metylhydrazín	CH ₃ N ₂ H ₃	46	kvapalina
kyanoacetylén	C ₃ HN	51	kvapalina
kyanogén	C ₂ N ₂	52	plyn
akrylonitril	C ₃ H ₃ N	53	kvapalina
proparylamin	C ₃ H ₃ NH ₂	55	kvapalina
propan-nitril	C ₂ H ₅ CN	55	kvapalina
cyklopropylamin	C ₃ H ₅ NH ₂	57	kvapalina
propanamin	C ₃ H ₇ NH ₂	59	kvapalina
kyanopropín	C ₄ H ₃ N	65	kvapalina
metylakrylonitril	C ₄ H ₅ N	67	kvapalina
butan-nitril	C ₃ H ₇ CN	69	kvapalina
pyridin	C ₅ H ₅ N	79	kvapalina
pentenenitril	C ₅ H ₇ N	81	kvapalina
kyanocyklopentán	C ₆ H ₉ N	95	kvapalina
Benzendiamin	C ₆ H ₈ N ₂	108	kryštalické
Cykloheptyl-kyanid	C ₈ H ₁₃ N	123	kvapalina

Na nasledujúcich obrázkoch 34, 35 sú znázornené závislosti relatívnych intenzít niektorých, hlavných, vybraných detegovaných látok na zvyšovaní koncentrácií metánu. Zo závislosti je vidieť najvyšší nárast relatívnych intenzít pri látkach s vyššou molekulovou hmotnosťou, ako sú benzén, toluén alebo penten-nitril. Najvyšší nárast intenzity nastáva prakticky pri všetkých látkach od 3-4 % koncentrácie metánu v plynnej zmesi. Pri látkach s nižšou molekulovou hmotnosťou, ako sú kyanovodík, acetylén, acetonitril a najmä amoniak je vidieť, že pri prechode zo 4 na 5 % metánu, už je nárast intenzity oveľa menší. To môže znamenať, že pri vyšších koncentráciách metánu, by z látok s nižšou molekulovou hmotnosťou, vznikali prevažne produkty s vyššou molekulovou hmotnosťou.

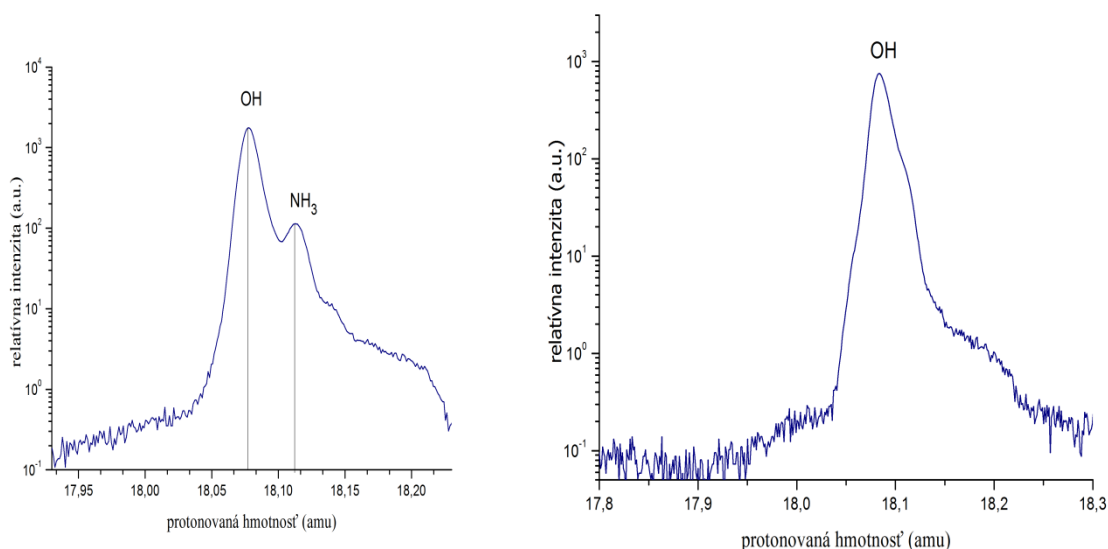


Obr. 34: Závislosti relatívnej intenzity amoniaku (bez riedenia), acetonitrilu, acetylénu a kyanovodíku, na koncentrácii metánu v dusíku pri celkovom prietoku plynnej zmesi 100 sccm a riedení 20 sccm dusíkom pri výkone 25 mA.



Obr. 35: Závislosti relatívnej intenzity propan-nitrilu, butan-nitrilu, kyanoacetylénu, penten-nitrilu, benzénu a toluénu na koncentrácii metánu v dusíku pri celkovom prietoku plynnej zmesi 100 scm a riedení 20 scm dusíkom pri výkone 25 mA.

Závislosti na obrázkoch 34, 35 boli vyhodnotené z výsledkov troch meraní pri každej koncentrácii, a preto obsahujú tiež chybové úsečky. Závislosť relatívnej intenzity amoniaku na zvyšujúcej sa koncentrácii metánu neobsahuje chybové úsečky, a intenzita má vysoké hodnoty. Je to z toho dôvodu, že meranie amoniaku prebiehalo bez riedenia, čo spôsobovalo saturáciu hmotnostného spektrometra a pri každej koncentrácii sa preto meral iba raz. Detekcia amoniaku pomocou PTR-TOF-MS je problematická kvôli vysokému signálu pozadia (obr. 36) pri $m/z = 18$, a z toho dôvodu, sa jeho signál dá rozlíšiť až pri vyšších koncentráciách. Detekcia je možná, len vďaka vysokému rozlíšeniu analyzátoru doby letu. V práci Feilberg et al. je stanovenie amoniaku uvádzané od koncentracii vyšších než 1 ppm. V práci sa tiež porovnáva stanovenie amoniaku pomocou PTR-TOF-MS a fotoakustickej detekcie PAD. Výsledky z oboch týchto analytických techník spolu dobre korelujú [46].



Obr. 36: Rozlíšený pík amoniaku pri vyššej koncentrácii (vľavo) a nerozlíšený pík z dôvodu vysokého pozadia a nízkej koncentrácie amoniaku (vpravo).

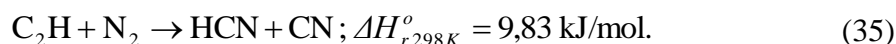
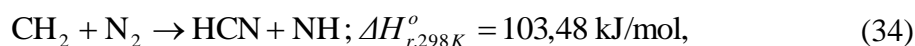
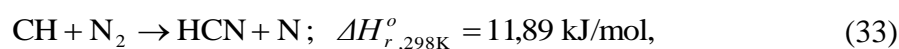
Zo závislosti je vidieť, že intenzita kyanovodíku takisto rastie so zvyšujúcou sa koncentraciou metánu. To zodpovedá aj výsledkom z optickej emisnej spektroskopie, z ktorých vyplýva nárast koncentrácie CN radikálov. Zo spektier na obrázku 32 je však vidieť, že pík zodpovedajúci kyanovodíku klesá zo zvyšujúcou sa koncentraciou metánu. To môže byť spôsobené tým, že presná molekulová hmotnosť $\text{HCN} = 27,0253$ amu, čo je veľmi podobné molekulovej hmotnosti vinylového radikálu $\text{C}_2\text{H}_3 = 27,0446$. Tento rozdiel $\Delta m = 0,0193$ pri $m/z = 28$ je menší, než je prístroj schopný rozlíšiť, a preto oba píky splývajú v jednom. Pri menších koncentráciách metánu, vzniká veľké množstvo radikálov, čo spôsobuje vysoký pík HCN. So zvyšujúcou sa koncentraciou metánu vznikajú látky s vyššou molekulovou hmotnosťou, pri čom sa spotrebúvajú radikály a ich koncentrácia klesá. Toto

spôsobuje znižovanie intenzity vinylového radikálu, ktorého bolo na začiatku viac. Celková koncentrácia kyanovodíku však rastie. Pri integrovaní pík, bol vybraný úzky interval, ktorý tieto dve látky rozlíšil a vypočítala sa relatívna intenzita zvlášť pre HCN.

Namerané protónované hmotnosti pomocou PTR-TOF-MS všetkých detegovaných látok sa líšia od ich skutočných hmotností. Táto odlišnosť sa uvádza aj v iných prácach a môže byť spôsobená chybami spojenými pri meraní, pri vyhodnocovanom software alebo pri kalibračných nastaveniach [47].

4.2.3 Teoretický vznik niektorých vybraných detegovaných látok

Vznik kyanovodíku môže prebiehať s rôznou pravdepodobnosťou v jednom kroku, ako je uvedené v nasledujúcich reakciách [48]:



Ďalšou možnosťou je vznik kyanovodíku v dvoch krokoch cez veľmi nestabilný medziprodukt H_2CN [49]:



alebo cez radikál CN [49]:



Reakcie 38 a 39 sa zdajú byť v tomto prípade najpravdepodobnejšie, kvôli vysokej koncentrácii CN vo výboji, ktorú potvrdili aj výsledky z OES.

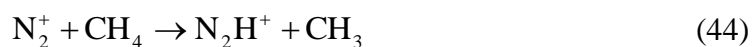
Najmenším detegovaným uhl'ovodíkom bol *acetylén*, ktorý mohol v reaktore vznikáť nasledujúcimi reakciami [48]:



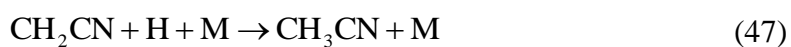
Vyššie v atmosfére Titanu (345 km) vzniká acetylén redukciou propínu:



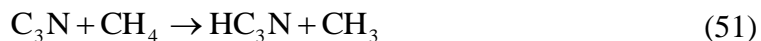
Vznik amoniaku prebieha v troch krokoch. V prvom kroku reaguje radikálovo metán s N_2^+ a v ďalšom kroku vzniká radikál NH. V treťom kroku v blízkosti elektródy vzniká redukciou radikálu NH pomocou vodíka amoniak [49]:



Acetonitril mohol vzniknúť pomocou tretieho člena, v tomto prípade steny reaktoru, ktorá pôsobí ako katalyzátor. Ako prekurzor vzniku acetonitrilu mohol byť tiež etylén, alebo vznikal z vinylového radikálu, kde opäť vystupuje stena reaktoru [48]:



Vznik kyanoacetyleny prebieha v oboch prípadoch pomocou radikálu. V prvom prípade opäť vystupujú CN radikály, ktoré reagujú s acetyénom a v druhom prípade reaguje radikál C_3N s metánom.



5 ZÁVER

Predkladaná práca bola zameraná na simuláciu chemických procesov v atmosfére mesiaca Titan iniciovaných abnormálnym dúnavým výbojom pri atmosférickom tlaku a laboratórnej teplote. Pre charakterizáciu výboja sa používala optická emisná spektrometria a na základe jej výsledkov sa ďalej používali pre výpočty vibračných teplôt fialový systém radikálu CN ($B_2\Sigma^+ \rightarrow X_2\Sigma^+$), druhý pozitívny systém dusíka N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) a prvý negatívny systém molekulárneho iónu dusíka N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$), ktorý bol ešte dostatočne rozlíšený od šumu. Swanov systém molekuly C_2 nebol za daných podmienok dostatočne intenzívny. Rotačná teplota bola stanovená z druhého pozitívneho systému dusíka na hodnotu približne 2000 K s relatívnou odchýlkou asi 40 K. Táto teplota je takmer nezávislá na použitom výkone a mierne klesá so zvyšujúcou sa koncentráciou metánu. Nezávislosť na dodávanom prúde vykazuje aj vibračná teplota vypočítaná z druhého pozitívneho systému dusíka, ktorá sa takmer priamo zvyšuje s koncentráciou metánu od 3000 K (1 % CH_4) až po 3600 K (5 % CH_4). Vibračné teploty získané z molekulárneho iónu dusíka a radikálu CN spolu vykazujú rovnaký trend. V prvom rade je ich hodnota vyššia, a to najmä pri fialovom systéme CN, ktorého vibračná teplota je v intervale od 4600 K až po 5800 K. Vibračná teplota prvého negatívneho systému dusíka má hodnotu od 3700 K po 4200 K. Tieto teploty sú priamo úmerné dodávanému prúdu do výboja a nepriamo úmerné zvyšovaniu koncentrácie metánu. Za rovnakých podmienok boli stanovené aj stabilné produkty vznikajúce vo výboji pomocou PTR-TOF-MS. Celkovo bolo identifikovaných asi 40 alifatických uhľovodíkov, kyano a amino zlúčenín a pri vyšších koncentráciách metánu aj niektoré aromatické zlúčeniny. Z nameraných relatívnych intenzít vyplýva, že so zvyšujúcou sa koncentráciou metánu vzniká väčšie množstvo látok s vyššou molekulovou hmotnosťou.

Väčšina detegovaných látok vo výboji je v dobrej zhode s dosiaľ identifikovanými látkami v atmosfére Titanu. Niektoré výsledky získané pri experimentoch, najmä z PTR-TOF-MS, ktorý bol v týchto experimentoch použitý vôbec prvý krát, nie sú úplne vysvetlené v predkladanej práci a ponúkajú preto možnosť ďalšieho skúmania. Veľký vplyv môže mať aj oveľa menšia teplota na Titane, a preto sa plánuje v blízkej budúcnosti práca s novým chladeným reaktorom.

6 LITERATÚRA

- [1] BRENNAN, P. PlanetQuest. NASA: *20 years of exoplanets*. [online]. 2015 [cit. 2015-10-26]. Dostupné z: <http://planetquest.jpl.nasa.gov/>.
- [2] SRBA, J. Astro.cz. Exoplanety: *První spektrum exoplanety ve viditelném světle*. [online]. 2015 [cit. 2015-11-11]. Dostupné z: <http://www.astro.cz/clanky/exoplanety/prvni-spektrum-exoplanety-ve-viditelnem-svetle.html>.
- [3] VUITTON, V., YELLE, R.V., LAVVAS, P., et al. Rapid association reactions at low pressure: impact on the formation of hydrocarbons on titan. *The Astrophysical Journal*. 2012, vol. 744, n. 1, p. 7. ISSN 0004-637X.
- [4] PENG, Z., CARRASCO, N., PERNOT, P. Modeling of synchrotron-based laboratory simulations of Titan's ionospheric photochemistry. *GeoResJ*. 2014, vol. 1-2, p. 33–53. ISSN 2214-2428.
- [5] SCIAMMA-OBRIEN, E. RICKETTS, C.L., SALAMA, F. The Titan Haze Simulation experiment on COSmIC: Probing Titan's atmospheric chemistry at low temperature. *Icarus*. 2014, vol. 243, p. 325–336. ISSN 0019-1035.
- [6] PLANKENSTEINER, K., REINER, H., RODE, B.M., et al. Discharge experiments simulating chemical evolution on the surface of Titan. *Icarus*. 2007, vol. 187, n. 2, p. 616-619. ISSN 0019-1035.
- [7] KOVÁCS, T., TURÁNYI, T. Chemical reactions in the Titan's troposphere during lightning. *Icarus*. 2010, vol. 207, p. 938–947. ISSN 0019-1035.
- [8] SING, D. K. et al. Hubble Space Telescope transmission spectroscopy of the exoplanet HD 189733b: high-altitude atmospheric haze in the optical and near-ultraviolet with STIS. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* [online]. 2011, 416(2): 1443-1455 [cit. 2015-10-27]. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2011.19142.x. Dostupné z: <http://mnras.oxfordjournals.org/content/416/2/1443.full>.
- [9] BURROWS, A., RAUSCHER, E., SPIEGEL D.S., et al. Photometric and spectral signatures of three-dimensional models of transiting giant exoplanets. *The Astrophysical Journal* [online]. 2010, 719(1): 341-350 [cit. 2015-10-27]. DOI: 10.1088/0004-637x/719/1/341. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/719/1/341/meta>.
- [10] DEMING, D., WILKINS, A., BURROWS, A., et al. Infrared transmission spectroscopy of the exoplanets hd 209458b and xo-1b using the wide field camera-3 on the

hubble space telescope. *The Astrophysical Journal*. 2013, vol. 774, n. 2, p. 17. ISSN 0004-637X.

[11] MARCY, G., BUTLER, P., FISCHER, D., et al. Observed Properties of Exoplanets: Masses, Orbits, and Metallicities. *Progress of Theoretical Physics Supplement*. 2005, vol. 158, p. 24-42. ISSN 0375-9687.

[12] SEAGER, S. *Exoplanet Atmospheres Physical Processes*. Princeton: Princeton University Press, 2010. 264 p. ISBN 9781400835300.

[13] CASSEN, P., GUILLOT, T., QUIRRENBACH, A. *Extrasolar planets*. Berlin: Springer, 2006. 451 p. ISBN 3540292160.

[14] MCFADDEN, L.A.A., WEISSMAN, P.R., JOHNSON, T. V. *Encyclopedia of the solar system*. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2007. ISBN 978-0-12-088589-3.

[15] BELL, J., WOLFF, M. NASA: *Hubble Takes Mars Portrait Near Close Approach*. [online]. 12.5.2016 [cit. 2016-10-10]. Dostupné z: <http://mars.nasa.gov/multimedia/images/?ImageID=7834>.

[16] COUSTENIS, A., TAYLOR, W.F. *Titan – Exploring an Earthlike World*. Singapore: World scientific publishing Co., 2008. 391 p. ISBN 10 981-270-501-5.

[17] ZEBKER, A.H., STILES, B., HENSLEY, S. et al. Size and Shape of Saturn's Moon Titan. *Science*. 2009, vol. 324, n. 5929, p. 921-923. ISSN 0036-8075.

[18] PÄTZOLD, M., HÄUSLER, B., TYLER, G.L., et al. Mars Express 10 years at Mars: Observations by the Mars Express Radio Science Experiment (MaRS). *Planetary and Space Science*. 2016, vol. 127, p. 44-90. ISSN 0032-0633.

[19] PIQUEUX, S., BYRNE, S. KIEFFER, H.H., et al. Enumeration of Mars years and seasons since the beginning of telescopic exploration. *Icarus*. 2016, vol. 251, p. 332–338. ISSN 0019-1035.

[20] WAITE, H. Jr., et al. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science*. 2007, vol. 316, n. 5826, p. 870-875. ISSN 1095-9203.

[21] FLASAR FM, ACHTERBERG RK, CONRATH BJ, et al. Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science*. 2005, vol. 308, n. 5724, p. 975-978. ISSN 0036-8075.

[22] LORA, M.J., LUNINE J.I., RUSSELL, J.L. GCM simulations of Titan's middle and lower atmosphere and comparison to observations. *Icarus*. 2015, vol. 250, p. 516–528. ISSN 0019-1035.

- [23] EMSPAK, J. Space.com. *Impossible' Cloud On Saturn's Moon Titan May Resemble Earth's Ozone Killers*. [online]. 2016 [cit. 2016-09-29]. Dostupné z: <http://www.space.com/34161-impossible-cloud-on-saturn-moon-titan.html>.
- [24] MAHJOUB, A., SCHWELL, M., CARRASCO, N. et al. Characterization of aromaticity in analogues of titan's atmospheric aerosols with two-step laser desorption ionization mass spectrometry. *Planetary and Space Science*. 2016, vol. 131, p. 1-13. ISSN 0032-0633.
- [25] GRARD, R., HAMELIN, M., LOPEZ-MORENO, J.J., et al. Electric properties and related physical characteristics of the atmosphere and surface of Titan. *Planetary and Space Science*. 2006, vol. 54, n. 12, p. 1124–1136. ISSN 0032-0633.
- [26] KRASNOPOLSKY, V.A. Chemical composition of Titan's atmosphere and ionosphere: Observations and the photochemical model. *Icarus*. 2014, vol. 236, p. 83–91. ISSN 2214-2428.
- [27] WATTIEAUX, G., CARRASCO, N., HENAULT, M., et al. Transient phenomena during dust formation in a N₂–CH₄ capacitively coupled plasma. *Plasma Sources Science and Technology*. 2015, vol. 24, p. 1-9. ISSN 0963-0252.
- [28] MOTAMEDI, K., COLIN, APOD., HOOIJSCHUUR, JH., et al. Design of a Mars atmosphere simulation chamber and testing a Raman Laser Spectrometer (RLS) under conditions pertinent to Mars rover missions. *EPJ Techniques and Instrumentation* [online]. 2015, 2(1), - [cit. 2016-10-13]. DOI: 10.1140/epjti/s40485-015-0025-7. ISSN 2195-7045. Dostupné z: <http://epjtechniquesandinstrumentation.springeropen.com/articles/10.1140/epjti/s40485-015-0025-7>.
- [29] EL-ARAGI, G.M. Gliding Arc Discharge (GAD) Experiment. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2016, vol. 44, n. 7, p. 1155-1159. ISSN 1939-9375.
- [30] SUN, Z.W., ZHU, J.J., LI, Z.S., et al. Optical diagnostics of a gliding arc. *Optics Express*. 2013, vol. 21, n. 5, p. 6028-6044. ISSN: 1094-4087.
- [31] DIATCZYK, J. <j.diatczyk@pollub.pl> *Modeling discharge length for GA plasma reactor*. [HTML dokument]. Lublin University of Technologies, Institute of Electrical Engineering & Electrotechnologies. Jún 2012 [cit. 2016-10-15]. Dostupné z: <http://pe.org.pl/articles/2012/6/23.pdf>.
- [32] TÖRÖKOVÁ, L. *Studium chemických procesů v atmosféře Titanu iniciovaných výbojemv elektrodové konfiguraci klouzavého obloukového výboje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

- [33] GUENERON, M., ERICKSON, M. H., VANDERSCHULDEN, G. S., et al. PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2015, vol. 379, p.97–109. ISSN 1387-3806.
- [34] BOOTS, A. W., VAN BERKEL, J. J., DALLINGA, J. W., et al. The versatile use of exhaled volatile organic compounds in human health and disease. *Journal of Breath Research*. 2012, vol. 6, n. 2, p. 1-21. ISSN 1752-7155.
- [35] ELLIS, A. M., MAYHEW, CH. A. *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2014. 366 p. ISBN 978-1-118-68412-2.
- [36] HEARD, E.D. *Analytical techniques for atmospheric measurement*. Blackwell publishing Ltd: 9600 Garsington Road, Oxford, UK. 2006, 505 p. ISBN 1-4051-2357-5.
- [37] PANG, X. Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *Journal of Environmental Sciences*. 2015, vol. 32, p. 196–206. ISSN 1001-0742.
- [38] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy*. Univerzita Komenského, 1. vyd. Bratislava, 2006. 189 s. ISBN 802231983X.
- [39] GRIEM, R., H. *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge University Press. 1997, 366 p. ISBN 9780511524578. DOI: 10.1017/CBO9780511524578.
- [40] KRČMA F., SLAVÍČEK P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, 2005, roč. 13., č. 2, Malá Morávka 2005.
- [41] ZHAO, T.L., XU, Y., SONG, Y.H. et al. Determination of vibrational and rotational temperatures in a gliding arc discharge by using overlapped molecular emission spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013, vol. 46, n. 34, 12 p. ISSN: 1361-6463
- [42] LAUX, C. O., SPENCE, T. G., KRUGER, C. H., et al. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma sources science and technology*. 2003, vol. 12, p. 125-138. ISSN 1361-6595.
- [43] POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P. *The properties of gases and liquids*. 5. vyd. New York: McGraw-Hill, c2001. 768 s. ISBN 0070116822.
- [44] WALDER, R., FRANKLIN, J.L. Proton affinities of neutral molecules. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1980, vol. 36, p. 85-112. DOI: 10.1016/0020-7381(80)80009-X. ISSN 00207381.
- [45] BRILLI, F., GIOLI, B., CICCIOI, P. et al. Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs)

emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmospheric Environment*. 2014, vol. 97, p. 54-67. ISSN 1352-2310.

[46] FEILBERG, A., BILDSOE, P., NYORD, T. Application of PTR-MS for Measuring Odorant Emissions from Soil Application of Manure Slurry. *Sensors*. 2015, vol. 15, p. 1148–1167. ISSN 1424-8220.

[47] BRILLI, F., GIOLI, B., CICCIOI, B., et al. Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmospheric Environment*. 2014, vol. 97, p. 54-67. ISSN 1352-2310.

[48] DAGAUT, P., GLARBORG, P., ALZUETA, M.U. The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, vol. 34, p. 1–46. ISSN 0360-1285.

[49] HORVATH, G., KRCMA, F., POLACHOVA, L., et al. Organic chemistry of NH₃ and HCN induced by an atmospheric abnormal glow discharge in N₂-CH₄ mixtures. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2011, vol. 53, p. 1-13. ISSN 1286-0042.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

OES	optická emisná spektroskopia
PTR-MS	hmotnostná spektrometria s protónovou ionizáciou
IČ	infračervená spektroskopia
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
GAD	kĺzavý oblúkový výboj
TOF	analyzátor doby letu
VOC	prchavé organické zlúčeniny
VUV	vákuové ultrafialové žiarenie
p	tlak (Pa)
T	teplota (K)
dT/dz	teplotný gradient (K/m)
J, I	elektrický prúd (A)
V	napätie (V)
e	elementárny náboj (C)
k	rýchlostná konštanta (s^{-1})
ΔE	zmena energie (eV)
E	energia (10^{-20} J)
h	Planckova konštanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)
N_j	počet molekúl v excitovanom stave
ν	vlnočet (m^{-1})
$A(\nu, \nu')$	pravdepodobnosť prechodu
M	molárna hmotnosť ($g \cdot mol^{-1}$)
ρ	hustota ($kg \cdot m^{-3}$)